

وزارة التعليم العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT

GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

CONCEPTION ET REALISATION
D'UN APPAREIL TEST POUR
OXYDATION CATALYTIQUE

Proposé par :

Pr. SE. CHITOUR

Etudié par :

O. MECIF

Dirigé par :

Pr. SE. CHITOUR

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT

GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

CONCEPTION ET REALISATION
D'UN APPAREIL TEST POUR
OXYDATION CATALYTIQUE

Proposé par :

Pr. SE. CHITOUR

Etudié par :

O. MECIF

Dirigé par :

Pr. SE. CHITOUR

PROMOTION : JUIN 1989

DEDICACES

A mon père. à ma mère.

A tous mes frères et soeurs.

A tous mes amis et amies.

REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur le professeur S.E CHITOUR pour m'avoir dirigé tout le long de ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères à Madame N. MESBOUA pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que Madame F. MOHELLEBI et Monsieur T.AHMED - ZAID pour avoir accepté de juger ce travail.

Je ne saurais oublier de remercier Monsieur M.K BOUAMOUUD pour ses nombreux services.

Enfin que tous ceux et celles qui ont contribué à ma formation, ainsi que ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, trouvent ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

MEMBRES DE JURY

PRESIDENTE :

Mme. N. MESBOUA

Maitre de conferences.

EXAMINATEURS :

Mme. F. MOHELLEBI

, Chargee de cours .

Mr. T. AHMED ZAID

, Maitre assistant .

Mr. S.E CHITOUR

, Professeur .

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT : Genie Chimique

Promoteur : Pr. S.E CHITOUR
Elevé ingénieur : O.MECIF

الموضوع:

أكسدة تحفيزية للميثانول إلى فورمول.

ملخص:

هذه عملنا هو دراسة طريقتا الأوكسدة التحفيزية للميثانول إلى فورمول على منسبل من البنتونيت. الجزء الأول من عملنا يتضمن انجاز جهاز يمكننا أن ندرسه هذه العملية. نقتصر في المرحلة الثانية من عملنا تعيين الشروط العملية الفضلى من تحويل الميثانول إلى فورمول.

SUBJECT :

Catalytic oxydation of methanol to formaldehyde .

ABSTRACT :

Our work has for object to study the catalytic oxydation process of methanol using bentonite catalyst .

the first stage consists to realise an experimental assembly (reactor,...) for realise the catalytic oxydation process .

In the second stage we have proposed to determine the optimum conditions for obtain the maximum conversion of methanol in formol.

SUJET :

Oxydation catalytique du methanol en formol

RESUME :

Notre travail a pour but l'etude du processus d'oxydation catalytique du methanol en formol sur catalyseur a base de bentonite .

La premiere partie de notre travail consiste en la realisation d'un appareillage nous permettant de realiser le processus en question .

Nous nous proposons dans la seconde etape de determiner les conditions operatoires optimales de la conversion du methanol en formol .

SOMMAIRE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction.

Chapitre I LE METHANOL

I.1 La synthèse du methanol.

I.1.1 Cas de schémas comportant l'oxydation partielle à l'oxygene

I.1.2 Cas de schémas reposant sur le traitement à la vapeur des hydrocarbures.

I.2 Les procédés de synthèse du methanol.

I.3 données économiques.

Chapitre II LE FORMOL

II.1 Synthèse du formaldéhyde.

II.1.1 Synthèse du formaldéhyde par deshydrogenation ou oxydeshydrogenation du methanol.

II.1.2 Synthèse du formaldéhyde par oxydation avec le methanol.

II.2 Cinétique et mécanisme de la réaction d'oxydation du methanol en formaldéhyde sur différents catalyseurs.

- Catalyseurs à base de molybdate de fer.

- Catalyseurs à base de dioxyde de manganese-trioxyde de molybdene.

Mécanisme réactionnel de la réaction d'oxydation du methanol en formol sur catalyseurs à base de MoO_3 .

II.3 Les procédés d'obtention du formol à partir du methanol.

II.3.1 Les procédés utilisant les catalyseurs à l'argent.

II.3.2 Les procédés employant les molybdates de fer comme catalyseur.

II.4 Données économiques relatives à la production de formaldéhyde à partir du methanol.

Chapitre III LA CATALYSE

- III.1 Définitions et notions de catalyse.
- III.2 Description qualitative de l'acte catalytique en catalyse hétérogène.
- III.3 Propriétés et caractéristiques d'un catalyseur idéal.
 - III.3.1 L'activité.
 - III.3.2 La selectivité.
 - III.3.3 La stabilité.
 - III.3.4 La morphologie.
 - III.3.5 La résistance mécanique.
 - III.3.6 Les caractéristiques thermiques.

Chapitre IV CONCEPTION ET REALISATION DE L'APPAREILLAGE
EXPERIMENTAL.

- IV.1 But.
- IV.2 Description de l'appareillage.
- IV.3 Mise en marche de l'appareillage; Mode opératoire.

Chapitre V PREPARATION DES CATALYSEURS.

- V.1 Préparation du catalyseur à base de bentonite ordinaire.
- V.2 Préparation du catalyseur à base de bentonite traitée à l'acide chlorhydrique.
- V.3 Propriétés physiques des catalyseurs préparés.

Chapitre VI CONDITIONS OPERATOIRES

Chapitre VII ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

Chapitre VIII EXPRESSION DES RESULTATS

CONCLUSION

ANNEXE

INTRODUCTION

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

La réaction d'oxydation de l'alcool méthylique est actuellement l'une des voies employées pour la fabrication industrielle du formaldéhyde.

Les catalyseurs utilisés sont soit des catalyseurs à base d'argent métallique, soit des mélanges d'oxydes métalliques. A l'échelle du laboratoire, cette réaction a vu son intérêt augmenté lorsqu'elle a été utilisée comme réaction test permettant de comparer le pouvoir deshydrogénant de différents catalyseurs.

Cette étude expérimentale revêt un aspect intéressant dans le sens où l'utilisation de catalyseurs à base de Bentonite, dans ce genre de conversion, est pratiquement non encore exploitée.

La première partie de notre travail est la conception et la réalisation du dispositif expérimental utilisé pour cette réaction de deshydrogénation.

La deuxième partie consiste en la détermination des conditions opératoires optimales du processus de conversion sur différentes masses catalytiques à base de Bentonites algériennes.

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

LE METHANOL

Le méthanol (F=-97,8°C, E₁₀₁₃=64,6°C, d⁺²⁰₄=0,792) est essentiellement synthétisé à partir du gaz de synthèse (H₂, CO, CO₂).

Il est également produit en faible part à partir de la distillation du bois ainsi que par oxydation directe des hydrocarbures.

I.1 LA SYNTHÈSE DU METHANOL

On consacra cette partie à l'étude de la production de méthanol à partir du gaz de synthèse.

La préparation du Gaz de synthèse

La fabrication du méthanol repose principalement sur la mise en oeuvre de la réaction suivante :



A un moindre degré, elle repose également sur la transformation du dioxyde de carbone selon le schéma suivant :



Selon la proportion de CO et de CO₂, le mélange gazeux nécessaire à la transformation doit présenter un rapport molaire Hydrogène/Carbone compris entre 2 et 3.

Un tel gaz peut être obtenu en utilisant soit l'oxydation partielle, -voire la Gazéification-, soit le traitement à la vapeur.

I.1.1 Cas de schémas comportant l'oxydation partielle à l'Oxygène

Lorsqu'il s'agit de transformer du méthane, on peut en théorie ajuster la teneur en oxygène pour obtenir un effluent dans lequel le rapport H_2/CO est voisin de 2. En pratique, il faut tenir compte des pertes résultant de la formation de méthane au cours de la synthèse du méthanol, ce qui conduit à rechercher pour cette transformation un rapport de H_2/CO voisin de 2.25. Une telle valeur s'obtient en dérivant une partie du courant gazeux vers un convertisseur à la vapeur qui élimine le CO excédentaire en fournissant une quantité équivalente d'hydrogène (on parle alors de Shift Conversion).

On doit ensuite, par un des procédés classiques d'absorption, retirer le CO_2 jusqu'au niveau de concentration maximale acceptable par le catalyseur employé pour effectuer la synthèse du méthanol.

C'est également le cas de la transformation des produits lourds pour lesquels l'oxydation partielle ou la gazéification sont d'une manière générale mieux adaptées.

La présence de composés soufrés dans les matières premières utilisées nous conduit alors à envisager deux variantes principales selon les possibilités du catalyseur de conversion à la vapeur de CO .

Schema A (voire fig I.1)

Le catalyseur ne supporte pas les dérivés soufrés, il faut donc procéder en premier lieu à une désulfuration jusqu'à une teneur résiduelle en soufre de 0.05 à 0.1 ppm.

Ensuite le gaz traverse en partie l'unité de conversion du CO, puis il est remélangé avec la fraction non traitée et partiellement decarbonaté.

Schema B (voire fig I.2)

Le catalyseur résiste aux composés soufrés après conversion partielle du CO, on effectue une désulfuration et une decarbonatation simultanées.

Dans les deux schémas, l'installation d'une garde à soufre (oxyde de Zinc par exemple) est recommandée pour protéger le catalyseur de synthèse qui ne tolère pas non plus les produits soufrés.

Avec les procédés actuels d'obtention du méthanol qui opèrent à basse pression (6 à 9.10⁶ Pa.Abs.), il est possible de supprimer le compresseur d'appoint, autrefois indispensable pour introduire le gaz de synthèse dans les conditions opératoires requises.

Parmi les autres variantes technologiques, il existe deux possibilités de refroidissement des effluents de l'oxydation partielle, c'est à dire la génération de vapeur haute pression ou la trempé directe à l'eau; la seconde ne présente pas d'intérêt dans le cas de la production de méthanol, puisqu'une conversion poussée n'est pas recherchée.

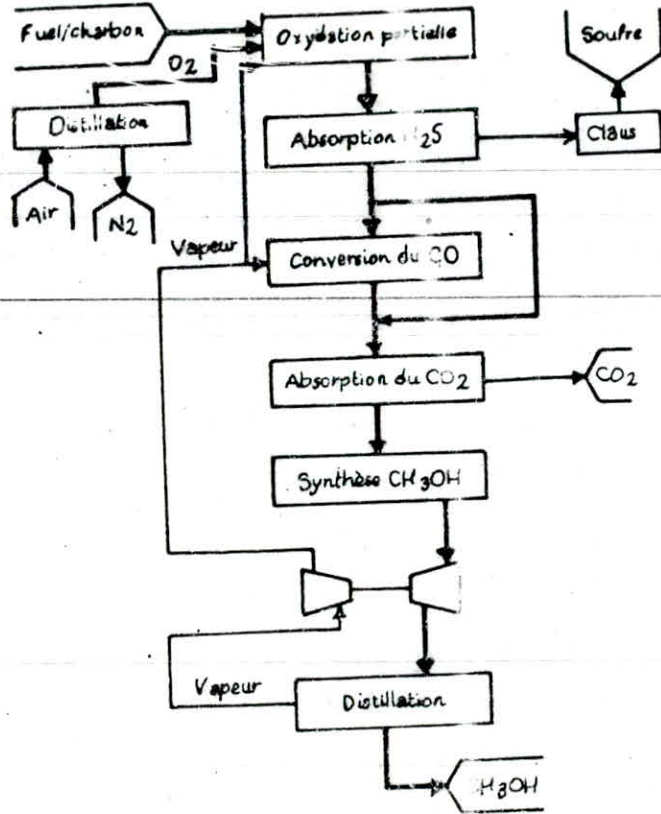


Fig I-1

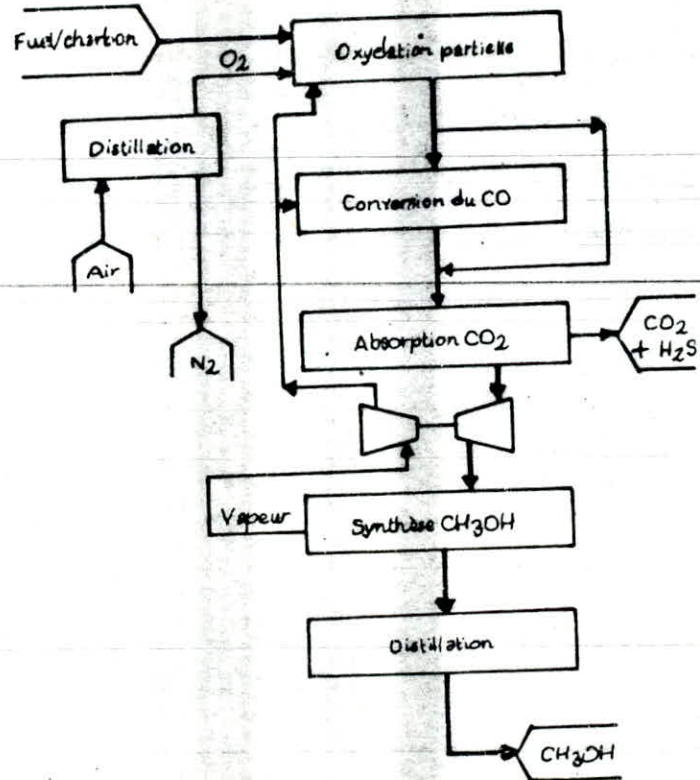


Fig I-2

Schémas de production de méthanol reposant sur l'oxydation partielle.

Enfin, puisque la désulfuration doit être totale alors que la décarbonatation elle, n'est que partielle, il est donc intéressant d'employer un solvant susceptible d'éliminer non seulement le H_2S , mais le CO_2 également, et ce d'une manière relativement sélective par rapport au CO_2 .

Les solvants les mieux adaptés dans ces conditions sont notamment ceux qui emploient des solvants physiques (Selexol, Rectisol, etc...).

I.1.2 Cas de schémas reposant sur le traitement à la vapeur des hydrocarbures

Ce sont des cas où la présence d'un compresseur d'appoint est nécessaire.

Par contre la conversion du CO , la décarbonatation et la méthanation sont inexistantes.

Ainsi que l'indique la figure (I.3), l'unité se réduit à deux sections importantes :

- Le prétraitement de la charge destiné à éliminer les traces des produits soufrés ou d'autres impuretés nuisibles au catalyseur de synthèse telles que le chlore.

- Le four de reformage à la vapeur avec ses installations annexes de récupération de chaleur sur les fumées.

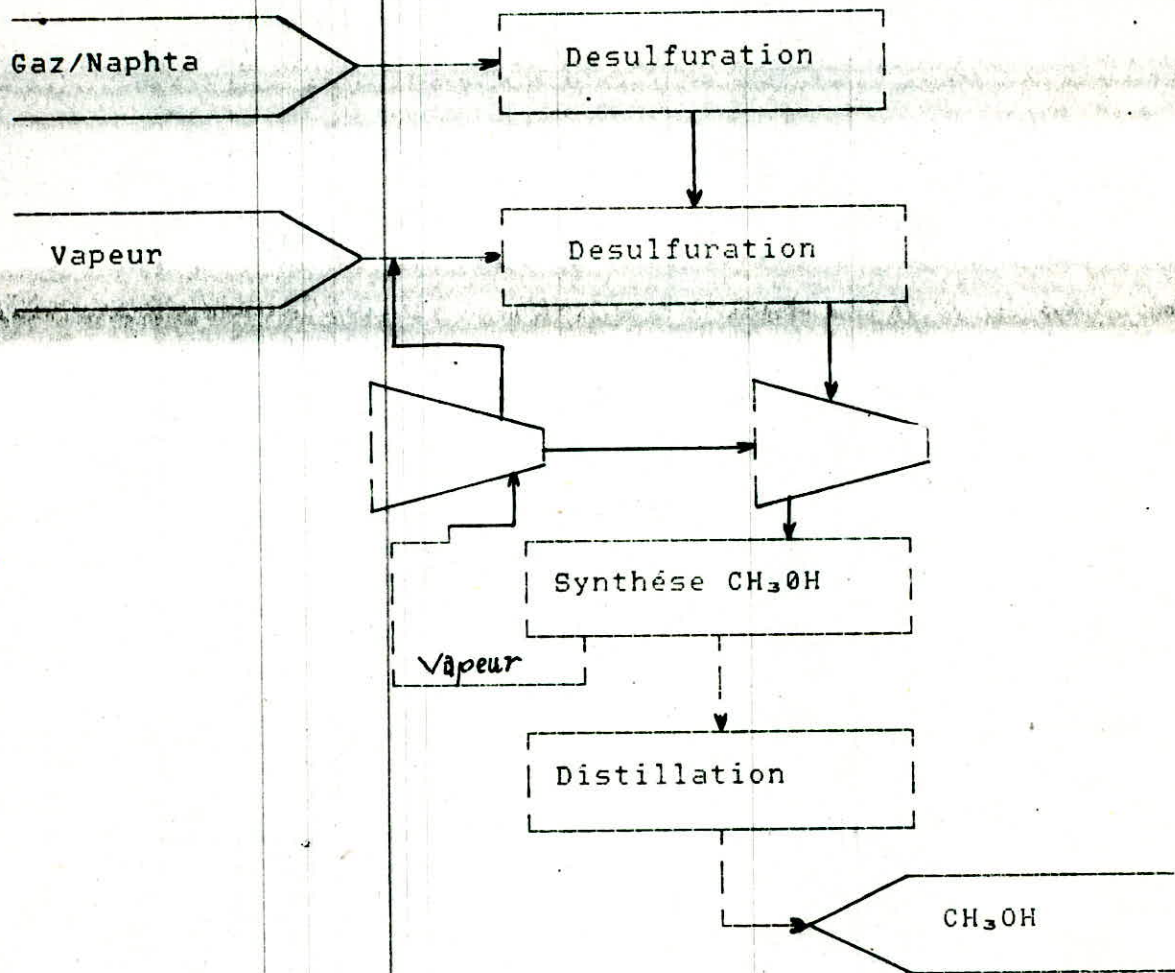


Fig (I.3) Schéma de production methanol reposant sur le traitement à la vapeur.

Une telle simplification des schémas est liée au fonctionnement même du reformage qui conduit pour le méthane à un rapport hydrogène/carbone compris le plus souvent entre 3 et 4 suivant la composition en CO et CO₂ de l'effluent, alors que la valeur recherchée doit se situer entre 2 et 3.

Le gaz obtenu à partir du méthane est soit trop riche en hydrogène, soit déficitaire en carbone. On peut y remédier en pratiquant :

- Soit une purge, qui se traduit alors par une déperdition énergétique liée en particulier à la séparation et à la compression de l'hydrogène excédentaire.

- Soit une addition de CO₂, provenant par exemple d'une unité de décarbonatation associée à une production d'ammoniac, ou encore récupérée sur les fumées du four de reformage. Cette addition peut s'effectuer en amont ou en aval du traitement à la vapeur; la première solution est à priori plus intéressante puisqu'une partie du CO₂ est alors convertie en CO et qu'en cas de défaut temporaire de gaz carbonique d'appoint, la composition du gaz reformé varie peu.

Le méthane non converti présent dans l'effluent du reformage se comporte dans la suite des opérations comme un diluant inerte.

Pour éviter son accumulation dans le recyclage qui constitue la "boucle de synthèse" du méthanol, il sera nécessaire de prévoir une purge.

Le déficit en carbone constaté dans le traitement à la vapeur du méthane n'apparaît pas lorsqu'il s'agit de transformer du naphta.

Dans les procédés autothermiques utilisant du fuel comme charge, on dispose de quantités suffisantes de gaz carbonique excédentaire au sein même de l'installation; il est alors recyclé à partir de l'unité de lavage.

I.2 Les procédés de synthèse de méthanol

L'existence de deux générations de catalyseurs (systèmes zinc-chrome et systèmes à base de cuivre) à l'échelle industrielle a corrélativement contribué au développement de deux principaux types de procédés :

- Les plus anciens opèrent sans pression élevée, entre 30 et 35.10⁶ Pa abs, à des températures allant de 350 à 400°C, dans des réacteurs qui sont :

. Soit isothermes, c'est à dire à tubes de catalyseurs, refroidis extérieurement par une circulation de gaz ou, plus généralement, de fluide caloporteur

. Soit adiabatiques, c'est à dire à lits catalytiques superposés, avec refroidissement intermédiaire par injection d'un fluide de trempe.

- Les plus récents opèrent à basse pression, de préférence entre 5 et 10.10⁶ Pa abs, et à des températures allant de 240 à 270° C, dans des réacteurs verticaux dont la conception varie selon la société.

Commercialisé depuis 1970, le procédé I.C.I est le plus répandu puisqu'il représente près de 50% des capacités de production de méthanol existant dans le monde en 1982, et 70% des projets en cours. A lit de catalyseur unique, refroidi par injection de gaz de trempe au moyen de distributeurs en forme de losanges et à flux axial, ce type de réacteur adiabatique est susceptible d'être extrapolé directement jusqu'à des productions unitaires de 3 000t/j.

D'une manière générale, ce type de procédés assure les conversions suivantes:

	Conversion (%)	
	Par passe	Globale
CO	45 - 60	90 - 97
CO ₂	20 - 40	80 - 92

La figure (I.4) présente le schéma de principe de la section de synthèse et de purification du méthanol selon la technologie I.C.I.

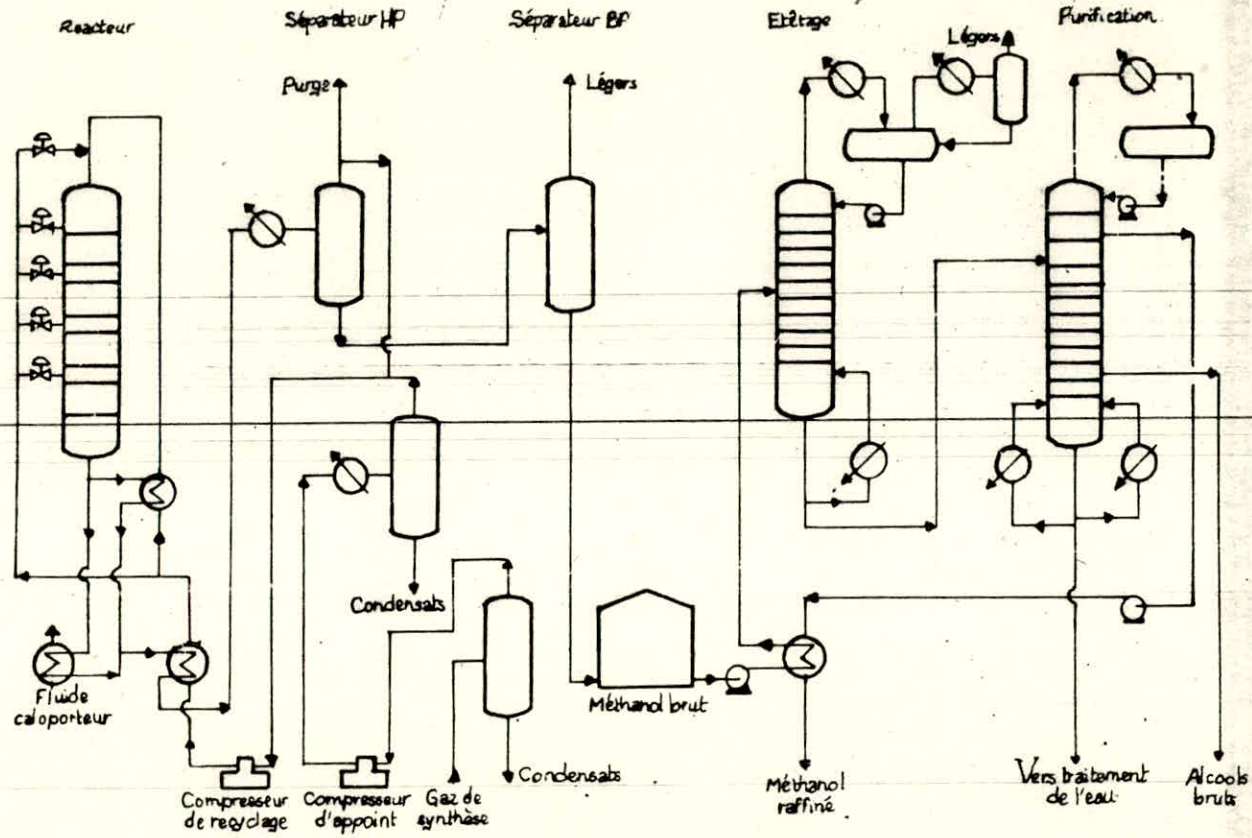


Fig I.04. Production de méthanol. Procédé I.C.I.

I.3 Données économiques

La production mondiale de méthanol est passée de 17 à 25.10⁶ t de 1960 à 1970, cela dénote l'importance accrue du méthanol tant que produit ayant ses applications propres, et matière première intéressante pour la synthèse d'autres produits.

La production et la consommation de méthanol en 1981 sont résumées dans le tableau I.3.1 suivant :

Usages chimiques (%produits)	Europe Ouest	Etats-unis	Japon
Formol	50	43	42
Terephthalate de méthyle	10	5	2
Acide acétique	6	10	23
Solvant	11	9	5
MTBE	10	8	8
Méthacrylate de méthyl	3	4	6
Divers	10	21	11
TOTAL	100	100	100
Production (10 ⁶ t/a)	2,50	3,89	0,9
Capacité (10 ⁶ t/a)	3,60	4,39	1,25
Consommation (10 ⁶ t/a)	3,06	3,42	1,05

Tableau I.3.1

La capacité de production des pays à économie planifiée (U.R.S.S. plus autres pays d'Europe de l'Est) s'élève à 4 millions de tonnes.

Il existe en Algérie plus précisément à Arzew une unité de production de méthanol et de résines qui est entrée en production en 1976.

Cette unité possède une capacité de production annuelles de 100 000 tm dont 16 000 sont réservés aux résines.

L'évolution de la production du méthanol est illustrée par le tableau I.3.2 :

Année	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
Production (t/an)	60 000	60 000	65 000	65 000	77 000	77 000	84 000	82 000	85 000

Tableau I.3.2

Références

A - CHAUVEL, G - LEFEBRE, L-CASTEX
PROCEDES DE PETROCHIMIE.

Ed Technip 1985.

K - WINNACKER, L - KUCHLER.
CHIMIE ORGANIQUE.

Ed Eyrolles 1966.

P - LEPRINCE, J-P GATRY, A - CHAUVEL.
LES PRODUITS INTERMEDIAIRES DE
LA CHIMIE DES DERIVES DU PETROLE.

Ed Technip 1967.

P - LEPRINCE, J-P GATRY, A - CHAUVEL.
PROCEDES DE PETROCHIMIE.

Caractéristiques techniques et économiques.

Ed Tecnip 1971.

Chapitre II

LE FORMOL

Le formaldehyde ($F = -118^{\circ}\text{C}$, $E_{1013} = -19^{\circ}\text{C}$, $d_{4}^{20} = 0,8153$) est normalement gazeux, il est commercialisé principalement en solutions aqueuses de formaline contenant de 37 à 60% poids de produit pur.

Le formaldehyde est l'un des produits organiques de synthèses les plus importants. Il est utilisé dans la manufacture des plastiques (polyformaldehyde, urée-formaldehyde, phenol-formaldehyde etc...), des gommes d'isoprene et de polyisoprene ainsi que dans la synthèse de plusieurs produits pharmaceutiques, explosifs et peintures.

Il est aussi utilisé en tant que désinfectant, antiseptique et déodorant.

Actuellement, le formaldehyde est produit par conversion catalytique du methanol, oxydation hétérogene ou homogene du methane (CH_4) et par oxydation incomplète du dimethyl-ether.

Le methanol-alcool methylique- demeure la principale source de production du formaldehyde.

Dans son principe, cette opération consiste à faire passer, aux environs de la pression atmosphérique, un mélange air-vapeur de methanol sur un lit catalytique et à absorber le produit dans l'eau.

Il existe, pour ce faire, deux voies principales qui, se différenciant essentiellement par la nature du catalyseur employé, conduisent soit à une deshydrogenation associée à une oxydation partielle, soit à une oxydation.

Comme le mélange air-vapeur de méthanol est inflammable dans un domaine de concentrations de méthanol comprises entre 6-25 et 9-37% vol selon la température et la pression, on peut opérer de deux façons :

- Soit au dessus de la limite supérieure d'inflammabilité, c'est à dire un excès de méthanol ou un défaut d'air : c'est le cas des procédés d'oxydation partielle.
- Soit au dessous de la limite inférieure, c'est à dire avec un excès d'air ou d'oxygène. C'est alors le cas des procédés d'oxydation seule.

II-1 Synthèse du formaldéhyde

Il existe une grande variété de procédés d'oxydation du méthanol en formol par voie catalytique, mais en réalité, ceux-ci peuvent se rattacher à deux voies différentes:

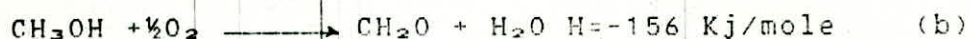
II-1.1 Synthèse du formaldéhyde par deshydrogenation ou oxydeshydrogenation du méthanol

Dans ce procédé on opère en présence d'argent ou de cuivre sous forme métallique, au dessus du domaine d'explosivité, avec une faible quantité d'air.

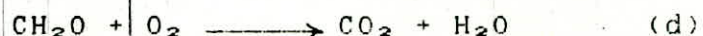
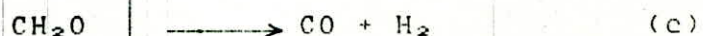
On emploie de préférence des catalyseurs à l'argent, sous forme de cristaux ou de grilles.

Dans ce procédé de la vapeur d'eau est additionnée à un mélange air-vapeur de méthanol contenant plus de 37% vol de méthanol; le mélange résultant est ensuite acheminé vers le lit catalytique à une température allant de 650 à 700°C.

Dans ces conditions, le méthanol est déshydrogéné et oxydé selon les réactions chimiques suivantes :



Le formaldéhyde formé se dégrade partiellement selon les réactions suivantes :



Le processus est encore plus complexe du fait de l'existence de réactions parallèles et consécutives donnant naissance à des produits secondaires tels que l'acide formique et le diméthyl-ether. Aussi l'hydrogène formé au cours du processus subit une oxydation.

Tous les catalyseurs utilisés dans ce procédé augmentent les vitesses des réactions (a) et (b) de manière sélective; la V.V.H est usuellement élevée et, dans le cas d'un catalyseur à l'argent, elle a une valeur avoisinant les 8 000 h⁻¹.

Si le temps de séjour augmente, le rendement en formol décroît du fait de l'existence des réactions (c) et (d) et des autres réactions secondaires (réactions parasites).

II.1.2 - Synthèse de formaldéhyde par oxydation avec le méthanol

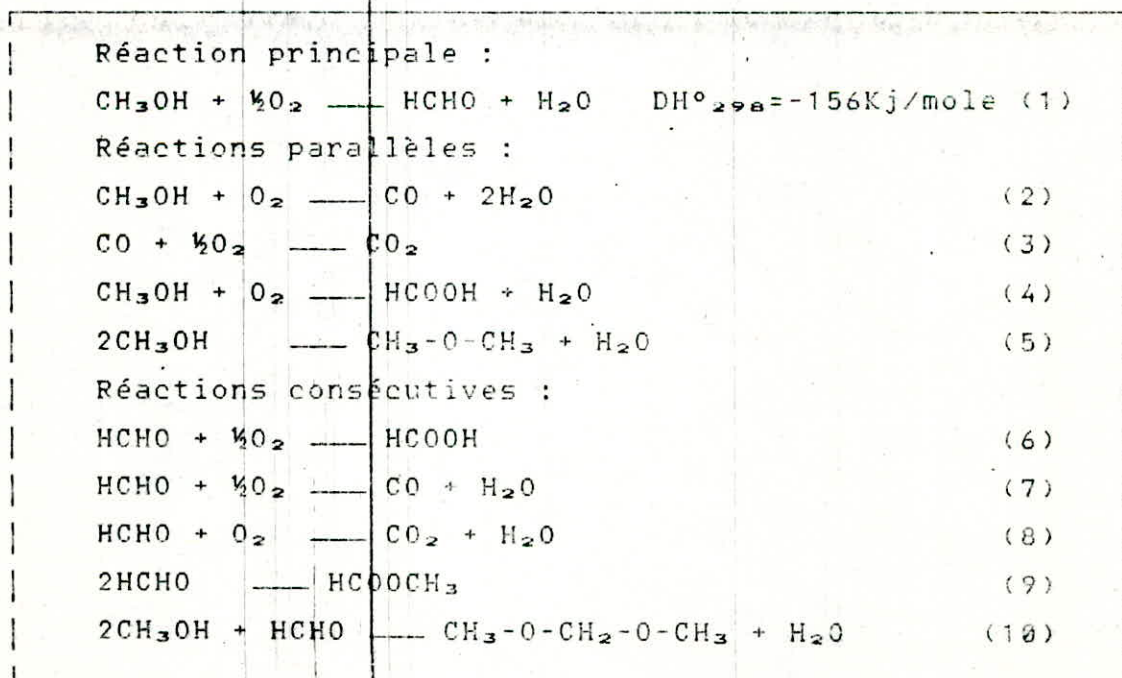
Dans ce cas on opère au dessous de la limite inférieure d'explosivité (ou d'inflamabilité), le mélange air-vapeur de méthanol contient alors de 8 à 9% de méthanol.

Les catalyseurs sont à base de molybdate de fer dopés ou non. Parmi les dopés qui ont été proposés, signalons : le vanadium, le tungstène, le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse.

Ces systèmes catalytiques opèrent avec un large excès d'air, entre 300 et 400°C, selon le promoteur utilisé.

Ils assurent une conversion quasi-complète du méthanol, en une seule passe, de l'ordre de 95 à 98%, avec un rendement global de 90 à 95%. Le temps de contact est d'environ 0,1 à 0,3s.

Dans le cas où le catalyseur est à base de molybdate de fer, les différentes réactions sont traduites formellement dans le tableau suivant :



A côté de la réaction principale, fortement exothermique, il faut tenir compte d'un certain nombre de réactions parasites incluant la combustion totale du méthanol et du formaldéhyde et les diverses réactions de dégradation du formaldéhyde.

Parmi les réactions parasites, les sept premières, de (2) à (8), se produisent sur le catalyseur; les réactions (9) et (10) interviennent généralement en dehors du réacteur, en particulier la formation de méthylal (10) qui s'opère en milieu aqueux. Il est bien évident que ces diverses réactions parasites doivent être évitées tant sur le plan du rendement que sur le plan de la qualité du produit.

II.2 Cinétique et mécanisme de la réaction d'oxydation du méthanol en formaldéhyde sur différents catalyseurs.

- Catalyseur à base de molybdate de fer

La cinétique de l'oxydation du méthanol en formol sur catalyseurs du type molybdate ferrique a fait l'objet de nombreuses études au cours de la dernière décennie.

Dans le domaine de la cinétique chimique, la plupart des auteurs s'accordent pour traduire la vitesse de réaction par l'expression suivante :

$$r = \frac{P_{CH_3OH}^a \cdot P_{O_2}^b}{a \cdot P_{CH_3OH}^a + b \cdot P_{O_2}^b} \quad \text{avec } E = 19 \text{ Kcal/mole.}$$

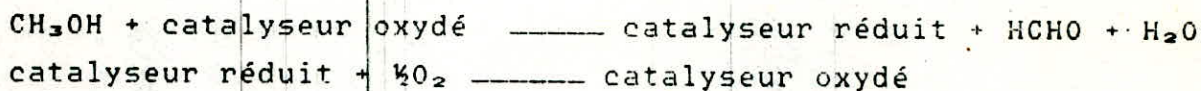
Cette expression générale n'est pas purement formelle; elle traduit le fait que la réaction s'opère suivant un mécanisme cyclique.

r : vitesse de réaction.

P_{CH_3OH} : pression partielle de méthanol.

P_{O_2} : " " " " d'oxygène.

Ce mécanisme, de type oxydo-réduction, implique les deux étapes suivantes :



avec :

$$r_1 = K_1 \cdot P_{\text{CH}_3\text{OH}}^\alpha \text{ [catalyseur oxydé]}$$

et

$$r_2 = K_2 \cdot P_{\text{O}_2}^\beta \text{ [catalyseur réduit]}$$

Si l'on considère qu'en régime stationnaire, l'état d'oxydo-réduction du catalyseur ne change pas ($r_1 = r_2$) et que la somme des centres actifs à l'état soit réduit, soit oxydé, reste constante :

[catalyseur réduit] + [catalyseur oxydé] = constante = C, on obtient bien, pour la vitesse d'oxydation du méthanol, ($r_1 = r_2$) l'expression précédemment mentionnée, où les paramètres $a=1/C.K_2$ et $b=1/C.K_1$ ne dépendent que de la température.

Si cette forme d'équation de vitesse est communément acceptée, il existe néanmoins quelques divergences à propos des valeurs de α et β ; il a été jugé utile d'adopter pour ces ordres la valeur 0,5 déterminée par Dente et ses collaborateurs.

Catalyseurs à base de dioxyde de manganèse - trioxyde de molybdène

La cinétique de la réaction d'oxydation de l'alcool méthylique en formaldéhyde, dans un réacteur intégral, à des températures comprises entre 250 et 460°C et à des V.V.H allant de $9,6 \cdot 10^3$ à $8,4 \cdot 10^4 h^{-1}$, a été étudiée par R.S.MANN et K.W.HAHN.

Le plus grand rendement en formaldéhyde, dans ces conditions, a été de 84% avec une sélectivité avoisinant les 100% à 365°C.

En considérant que la réaction en question se déroule selon un mécanisme cyclique d'oxydo-réduction (des sites catalytiques), l'équation de la vitesse de cette réaction, qui représente les données expérimentales est la suivante :

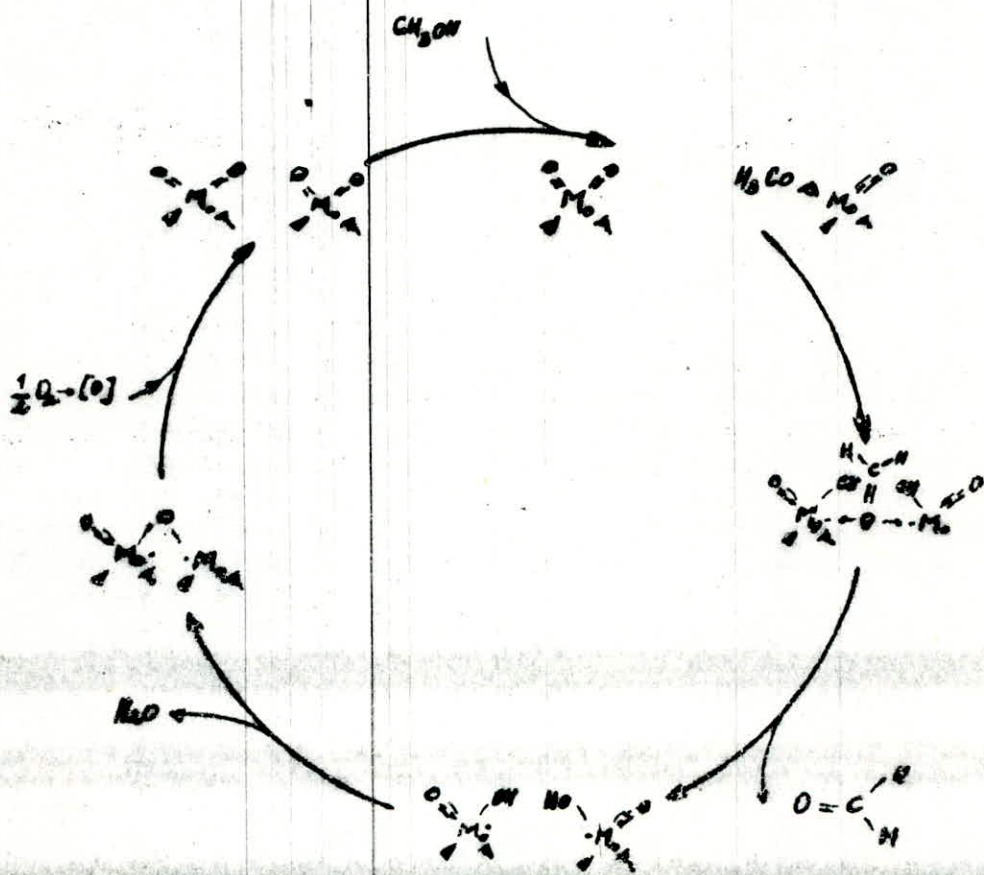
$$r = \frac{K_1 \cdot P_{CH_3OH}}{1 + K_1 \cdot P_{CH_3OH} / 2K_2 \cdot P_{O_2}^{1/2}}$$

$$\log K_1 = 3,432 - 3,81 \cdot 10^3/T$$

$$\log K_2 = -7,508 + 3,23 \cdot 10^3/T$$

Mécanisme réactionnel de la réaction d'oxydation du méthanol en formol sur catalyseurs à base de MoO_3

Les travaux de J.N ALLISON et W.A GODDARD ont abouti au mécanisme réactionnel suivant [7]



II.3 Les procédés d'obtention du formol à partir du méthanol

Ils se divisent en deux types de procédés distincts :

II.3.1 Les procédés utilisant les catalyseurs à l'argent

Les techniques d'oxydation partielle ont été les premières à être industrialisées. Après avoir été quelques temps surclassées par les procédés au molybdate de fer, elles ont donné lieu au cours de ces dernières années à diverses améliorations. Parmi les principales, on peut citer :

- les procédés Bayer, Chemical Construction, Ciba, Du Pont, I.G.Farben, Fisher (industrialisé par Hoescht-Unde), Fisher modifié (commercialisé par Borden), Gulf, I.B.I., Leonard (développé par Monsanto), Meissner, Mitsubishi etc....
- le procédé Cdf Chimie (initialement des usines chimiques de Mazingarbe), qui utilise un catalyseur constitué de Carborandum recouvert d'argent.

L'absorption se fait à 00° dans une colonne comportant trois étages avec injection d'eau en tête; l'évacuation des calories est réalisée par des recyclages appropriés de liquide.

La solution aqueuse de formol brute est fractionnée sous vide dans une colonne comportant 60 plateaux.

On obtient du formol à 45% poids avec 1% maximum de méthanol et moins de 500 mg/l d'acide formique.

- Le procédé B.A.S.F (fig II.3.1')

Il existe en deux versions :

La plus ancienne emploie de l'argent cristallisé sur support, elle permet de réaliser un bilan thermique équilibré entre le vaporiseur et le dispositif échangeur-réacteur; elle évite la distillation et le recyclage du méthanol en assurant une conversion par passe suffisante pour que l'on puisse laisser l'alcool résiduel dans la solution de formol. Le rendement global est de 87,5% mole sur le méthanol introduit, 91% par rapport à celui transformé.

La concentration en formol du produit final peut atteindre 40 à 44% poids.

La version la plus récente réalise la recirculation des gaz résiduels sur un catalyseur multicouches de cristaux d'argent, à une température plus élevée (680-720°C), ce qui permet une conversion par passe de plus de 98% et un rendement proche de 90% mole.

L'absorption est conçue pour obtenir des solutions de formaline à 50-55% poids directement utilisables à la production de colles urée-formol.

- Le procédé I.C.I :

Le système catalytique, constitué de cristaux d'argent, forme à l'intérieur du réacteur une couche de 1cm d'épaisseur et 1,70 m de diamètre pour une production de 45 000 t/a de formol à 37% poids. Ce réacteur est aussi monté directement sur le dispositif de récupération des calories de l'effluent du réacteur. La durée de vie du catalyseur est de 8 à 18 mois; on peut le régénérer sur place. On procède au recyclage du méthanol non transformé.

- Le procédé Degussa :

On utilise un excès de méthanol au lieu d'un appoint d'eau dans la charge pour faciliter les transferts de chaleur. La température est de l'ordre de 515 à 550°C dans un réacteur comportant un lit de cristaux maintenus par des toiles métalliques en argent. La récupération des calories sur l'effluent du réacteur s'effectue immédiatement après. Une distillation assure le recyclage du méthanol en excès et la pureté désirée pour le formol.

Le rendement atteint 91% mol et la durée de vie du catalyseur est de 6 à 8 mois.

II.3.2 Les procédés employant les molybdates de fer comme catalyseur

Ce sont principalement :

- Les procédés Formol de Reichhold et Perstrop, ainsi que Perstrop Formaldehyde de Perstrop (fig II.2.2).

Comme les autres techniques employant ce type de catalyseur, ils opèrent en réacteur multi-tubulaire avec une circulation de fluide caloporteur côté calandre qui assure la production de vapeur moyenne pression. Il comporte la recirculation d'une fraction des gaz résiduels et une absorption permettant d'obtenir des solutions à 60% poids de formol contenant moins de 1% de méthanol.

Le rendement dépasse 91% mol, pour une conversion par passe supérieure à 98%.

En matière de catalyse par les oxydes de fer et de molybdène, cette technologie est actuellement la plus répandue.

Fig II-3.1

Production de Formol par catalyse à l'argent. Procédé B.A.S.F.

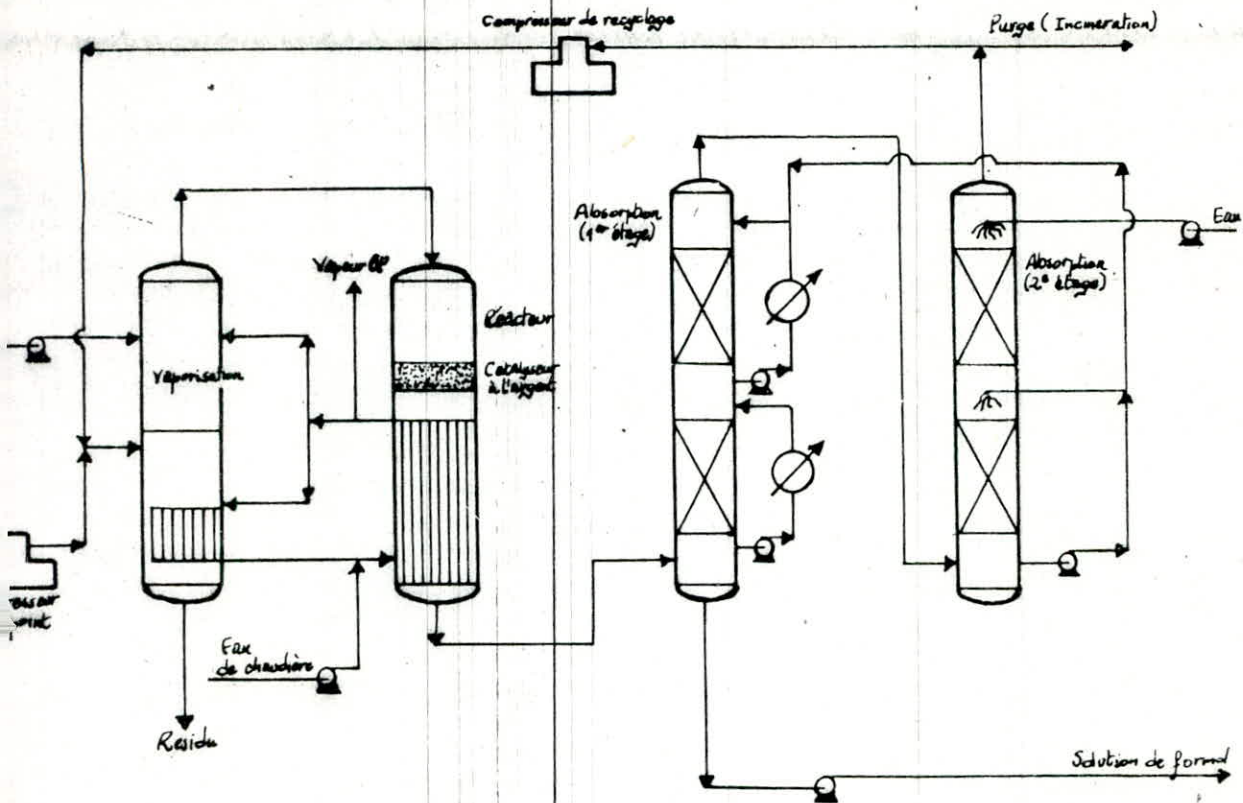
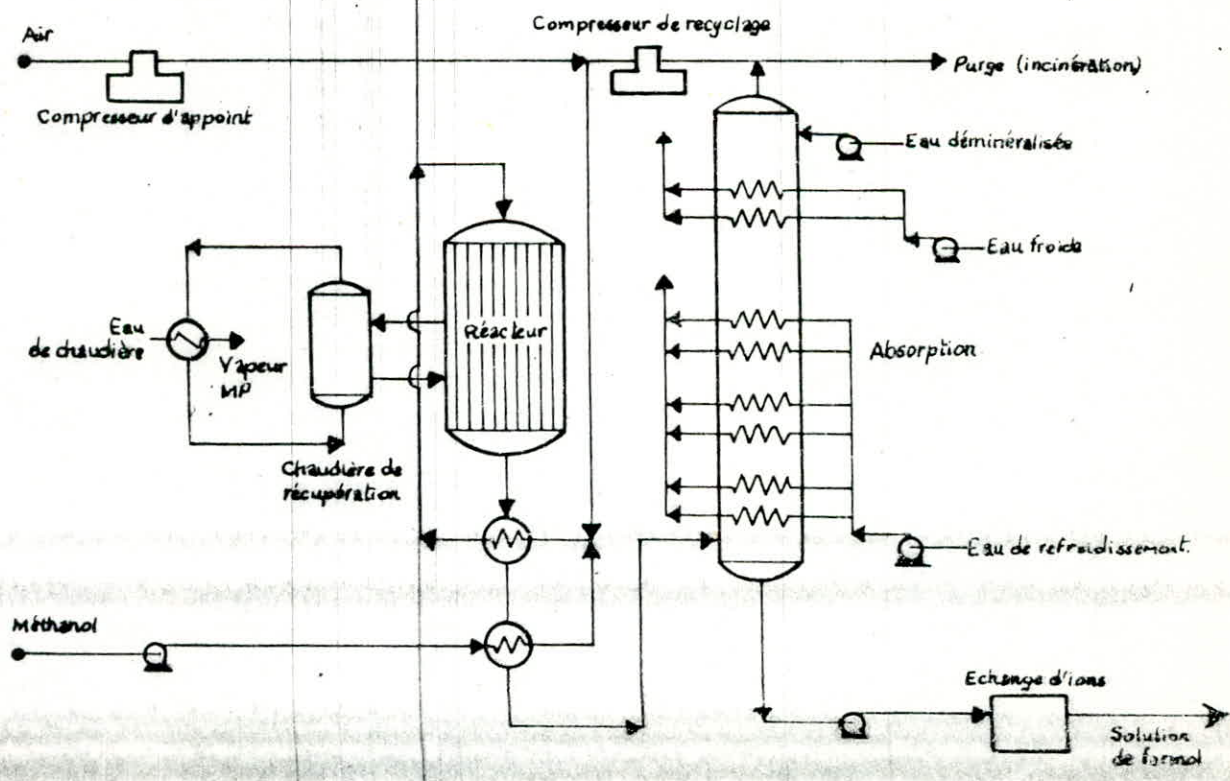


Fig II-2.2

Production de formol par catalyse au molybdate de fer. Procédés Reichhold-Perstop



- Les procédés Fisher-Alder, Hiag-Lurgi, Protex, etc.. d'un point de vue technologique, ils ne présentent entre eux et avec les techniques Perstorp que des différences mineures; ils se distinguent surtout au niveau du catalyseur (composition, mise en oeuvre, préparation et performances, notamment la résistance et la durée de vie).

II.4 Données économiques relatives à la production de formaldéhyde à partir de méthanol

Les données économiques moyennes relatives aux procédés de fabrication du formaldéhyde utilisant des catalyseurs soit à l'argent, soit au molybdate de fer sont rassemblées dans le tableau II.4.1 :

Nature du catalyseur	Argent	Molybdate de fer
Technologie type	B.A.S.F	Perstorp
Investiss. en limites des unités (10 ⁶ F.F)	30	45
Consommations/tonne de formol à 37%pds		
Matières premières : Méthanol (t)	0,437	0,425
Utilités :		
Vapeurs BP(t)	(-) 0,3	(-) 0,6
Combustible (10 ⁶ Kj)	(-) 1,4	-
Electricité (Kwh)	40	80
Eau de refroidissement (m ³)	40	20
Eau de procédés (m ³)	0,5	1,0
Eau de chaudière (m ³)	0,3	0,6
Catalyseurs et produits chimiques(F.F)	8	14

Tableau II.4.1

Les données du tableau II.4.1, mis à jour pour l'année 1982, sont relatives à l'Europe de l'Ouest.

Les principaux usages du formol ainsi que les productions, capacités et consommations des trois principales zones géographiques contemporaines (1981) sont données dans le tableau II.4.2.

Usages (%produits)	Europe Ouest	Etats-unis	Japon
Résines thermodurcissables	68	57	50
Résines urée formol	51	30	35
Résines phénol formol	10	22	8
Résines mélamine formol	7	5	7
Butanediol 1.4	1	7	-
Résines polycetals	5	8	13
Pentaerythritol	7	8	9
Paraformaldehyde	-	-	6
Hexamethylene tetramine	3	5	5
Methylene diisocyanate (1)	2	3	4
Divers	14	12	13
Total	100	100	100
Production (10 ⁶ t/an)	3,6	2,5	1,1
Capacité (10 ⁶ t/an)	6,0	4,1	1,7
Consommation (10 ⁶ t/an)	3,6	2,5	1,1

Tableau II.4.2

En Algérie, le formol n'est produit que pour servir de matière première pour la synthèse de résines thermodurcissables. La production annuelle de ces résines atteint les 20 000 TM.

Références

- A - CHAUVEL, G - LEFEBRE, L - CASTEX.
PROCEDES DE PETROCHIMIE.
Ed Technip 1985.
- K - WINNACKER, L - KUCHLER.
CHIMIE ORGANIQUE.
Ed Eyrolles 1966.
- W - WEISSERMEL, H-J - ARPE.
CHIMIE ORGANIQUE INDUSTRIELLE
Ed Masson 1981.
- J - F - LEPAGE.
CATALYSE DE CONTACT.
Ed Technip 1978.
- P - LEPRINCE, J-P - CATRY, A - CHAUVEL.
PROCEDES DE PETROCHIMIE.
Caractéristiques Techniques
et économiques.
Ed Technip 1971.
- J - F - WALKER.
FORMALDEHYDE.
Reinhold Publication 1964.
- JANET-N - ALLISON, W-A - GODDARD.
OXYDATIVE DESHYDROGENATION
OF METHANOL TO FORMALDEHYDE.
Journal OF CATALYSIS 92, 127-135 (1985).
- R-S - MANN, K-W - HAHN.
MANGANESE DIOXIDE-MOLYBDENUM
TRIOXIDE CATALIST.
Journal OF CATALYSIS 15, 329-341 (1969).
- I. - MOUKHLENOV.
PRINCIPES DE TECHNOLOGIE CHIMIQUE.
Ed MIR 1986.
- J-M - TATIBOUET.
OXYDATION CATALYTIQUE DE L'ALCOOL
METHYLIQUE SUR DES OXYDES SIMPLES
A BASE DE VANADIUM ET DE MOLYBDENE.
Thèse DE Doctorat D'état (1978).
Université Claude Bernard Lyon 1.

CHAPITRE III

LA CATALYSE

III.1 Définitions et notions de catalyse

Un catalyseur, par définition, est une substance minérale ou organique, qui déplace un équilibre chimique, en augmentant la vitesse des réactions dans un sens ou dans l'autre.

Ostwald définit le catalyseur de la manière suivante :

"le catalyseur est une substance qui, sans figurer dans le produit final, modifie la rapidité d'une réaction chimique".

La catalyse traduit une interaction chimique intermédiaire entre les réactifs et le catalyseur et fournit ainsi un nouveau chemin réactionnel par lequel les réactifs finissent par se transformer en produits de la réaction. Ce nouveau chemin réactionnel est souvent plus complexe que celui suivi par les réactifs en l'absence du catalyseur.

Le nombre d'étapes intermédiaires est notamment plus élevé en présence du catalyseur mais les hauteurs des barrières d'énergie de ces étapes individuelles sont toutes inférieures à celles des étapes intermédiaires d'une même réaction globale, non catalysée (fig III.1.1).

Le catalyseur participe à la formation d'un complexe activé dans toutes les étapes, où une partie seulement, du nouveau chemin réactionnel.

Ce complexe activé résulte d'une réaction chimique entre le catalyseur et les réactifs initiaux ou des espèces plus ou moins modifiées par les étapes intermédiaires.

Lorsque les réactifs et le catalyseur se trouvent dans la même phase (généralement liquide) la catalyse est dite "homogène".

Si, en présence d'une phase liquide, ou gazeuse, un des réactifs ou le catalyseur, forme une phase solide, la catalyse est dite "hétérogène".

Il y a des nuances entre les catalyseurs homogènes et hétérogènes.

Il s'avère que certains solides peuvent être employés en poudres fines, en suspension dans la phase liquide (phase qui peut être constituée par le corps réagissant, ou une solution de ce corps dans un solvant inerte). A la limite, lorsqu'on augmente la finesse des grains, il est impossible de les distinguer et, en première approximation, on peut admettre que la phase liquide est homogène.

III.2 Description qualitative de l'acte catalytique en catalyse hétérogène

En catalyse de contact (catalyse hétérogène), la réaction se déroule entre réactifs adsorbés à la surface du catalyseur.

Le cycle catalytique comporte cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation; ces étapes sont les suivantes :

- 1) Diffusion des réactifs sur le catalyseur.
- 2) Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3) Interaction en surface des réactifs adsorbés.
- 4) Desorption des produits de la surface du catalyseur.
- 5) Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

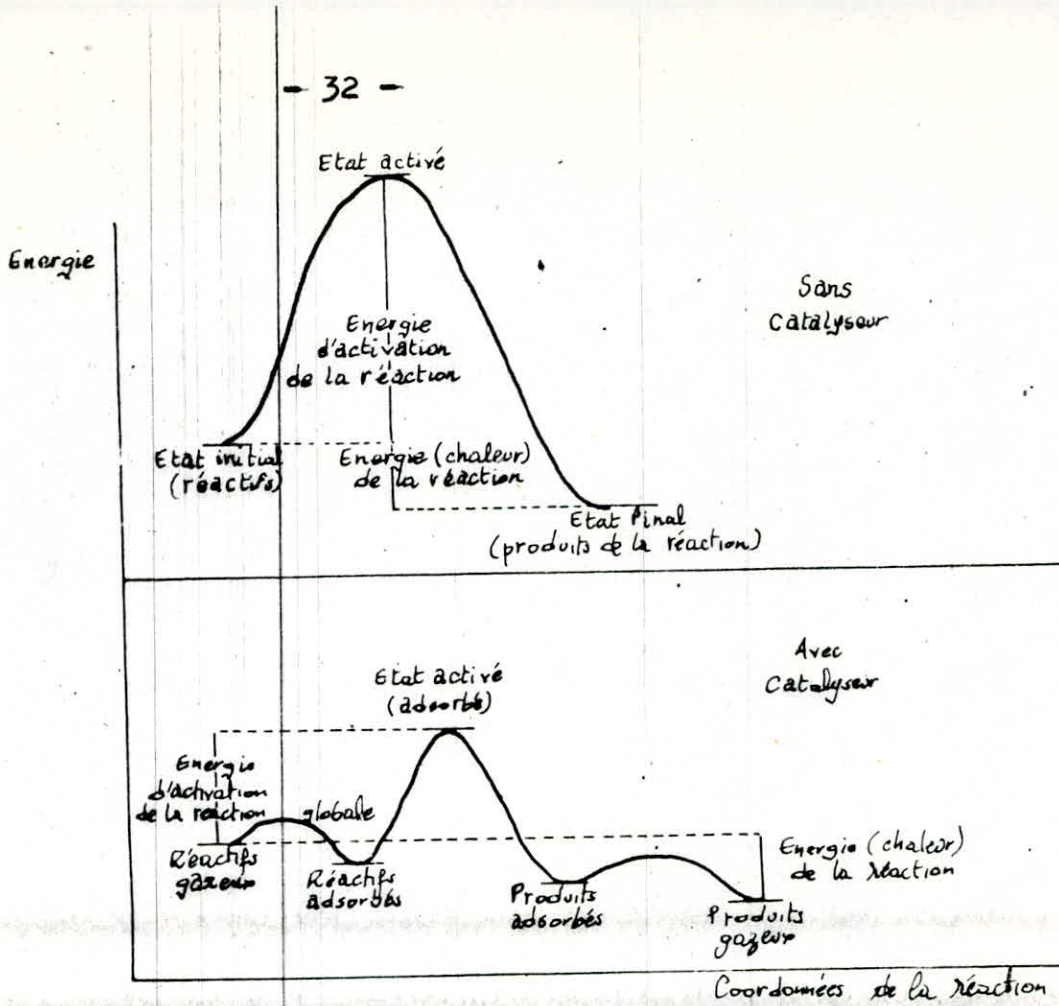


Fig III.1.1

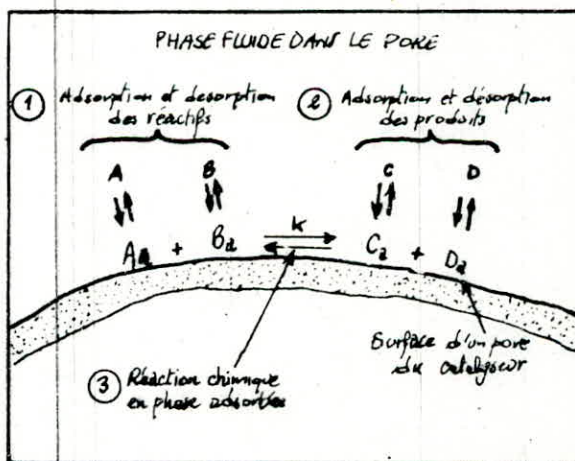


Fig III-2-1

La réaction chimique en phase adsorbée

Les étapes 1) et 5) correspondent à des processus physiques de transfert de matière vers le grain de catalyseur et à l'intérieur de ce grain généralement poreux, alors que les étapes 2), 3) et 4) correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite (fig III.2.1).

Comme la vitesse de la réaction hétérogène dépend du nombre de sites actifs superficiels, elle dépend de la surface spécifique du catalyseur. Pour cette raison il est fait appel à des solides poreux présentant une grande surface spécifique. Cependant, une texture poreuse, trop fine, du catalyseur peut ralentir les étapes 1) et 5) en favorisant des gradients de concentration dans les pores.

Dans un tel cas la cinétique réactionnelle est perturbée car les concentrations en espèce actives ne dépendent plus de manière simple, des concentrations en phase gazeuse globale. Aussi dans toute recherche d'un mécanisme réactionnel, le phénomène de diffusion doit être éliminé.

III.3 Propriétés et caractéristiques d'un catalyseur idéal

On citera essentiellement les propriétés fondamentales qui résultent de la définition même du catalyseur.

III.3.1 L'activité

Une grande activité, c'est à dire l'obtention d'une vitesse de réaction élevée, se traduira soit par une productivité élevée, un réacteur de faible volume et la mise en oeuvre d'une faible quantité de catalyseur, soit par un fonctionnement dans des conditions opératoires peu sévères et en particulier à une température relativement basse permettant d'opérer avec une bonne sélectivité et une bonne stabilité dans un domaine thermodynamique éventuellement plus favorable.

III.3.2 La selectivité

Une bonne selectivité permet d'obtenir de bons rendements du produit désiré en réprimant les réactions parasites, concurrentes et consécutives; la texture du catalyseur (en particulier volume poreux et répartition poreuse) devra être optimisée pour atténuer les interventions des limitations diffusionnelles internes, qui dans le cas de réactions consécutives, provoquent rapidement la chute de la selectivité.

III.3.3 La stabilité

Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement au cours du temps dans les conditions de mise en oeuvre et de régénération.

En effet, ce n'est qu'en théorie que le catalyseur reste inaltéré en cours de réaction; pratiquement, il est loin d'en être ainsi, et, l'on observe alors une perte progressive d'activité, de selectivité ou de solidité.

III.3.4 La morphologie

Les caractéristiques morphologiques externes du catalyseur, c'est à dire sa forme et sa granulométrie devront être adoptées au procédé catalytique correspondant.

Dans un lit fixe, on pourra utiliser des billes, des anneaux, des pastilles, des extrudés, des écailles. La forme et la dimension des grains influenceront sur les pertes de charge.

Il faudra que cette perte de charge soit assez élevée pour assurer une bonne distribution du fluide réactionnel dans la totalité du lit catalytique.

III.3.5 La résistance mécanique

Une bonne solidité du catalyseur se traduira par une bonne résistance à l'écrasement qui permettra au catalyseur de subir sans dommage, au sein du lit catalytique, toutes les contraintes mécaniques prévues ou accidentelles; elle se traduira aussi par une bonne résistance à l'attrition des grains qui, par frottement les uns sur les autres, produisent des fines particules et peuvent créer une augmentation de la perte de charge dans le lit catalytique.

III.3.6 Les caractéristiques thermiques

Pour certains catalyseurs, conductivité thermique et capacité calorifique méritent qu'on s'y intéresse.

Une bonne conductivité thermique de la masse catalytique permet, dans le cas de réactions endothermiques ou exothermiques, de diminuer les gradients de température tant au sein du grain que dans le lit catalytique.

Références

P - BRUN.

CATALYSE ET CATALYSEURS EN
CHIMIE ORGANIQUE.

Ed Masson et Cie 1970.

J - F - LEPAGE.

CATALYSE DE CONTACT.

Ed Technip 1978.

B - CLAUDEL.

LA CATALYSE AU LABORATOIRE
ET DANS L'INDUSTRIE.

Ed Masson et Cie 1967.

PARTIE

EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV

CONCEPTION ET REALISATION DE L'APPAREILLAGE EXPERIMENTAL

IV.1 But

Le but recherché est la construction d'un appareillage permettant de mettre en oeuvre le processus de conversion catalytique en question.

Sachant que les paramètres influant sur le rendement en formol sont au nombre de quatre (04), à savoir le débit de gaz total, le rapport méthanol-air (méthanol/oxygène), la nature de la masse catalytique et la température du procédé, nous avons jugé utile d'élaborer un appareillage dans lequel tous les paramètres influants cités seraient manipulables.

IV.2 Description de l'appareillage. (voire fig IV.1)

Nous avons utilisé un appareillage nous permettant de faire fonctionner un réacteur à lit fixe traversé.

L'appareillage peut se réduire à trois ensembles différents:

- l'alimentation en réactifs
- le réacteur
- le dispositif permettant de recueillir les produits.

IV.2.1 Alimentation en réactifs

La section d'alimentation en réactifs se subdivise en deux sections étroitement liées :

- Alimentation en air atmosphérique

Nous l'avons conçue de telle manière que le débit d'air (donc d'oxygène atmosphérique) soit manuellement variable et connu par voie de lecture. Cette section comprend :

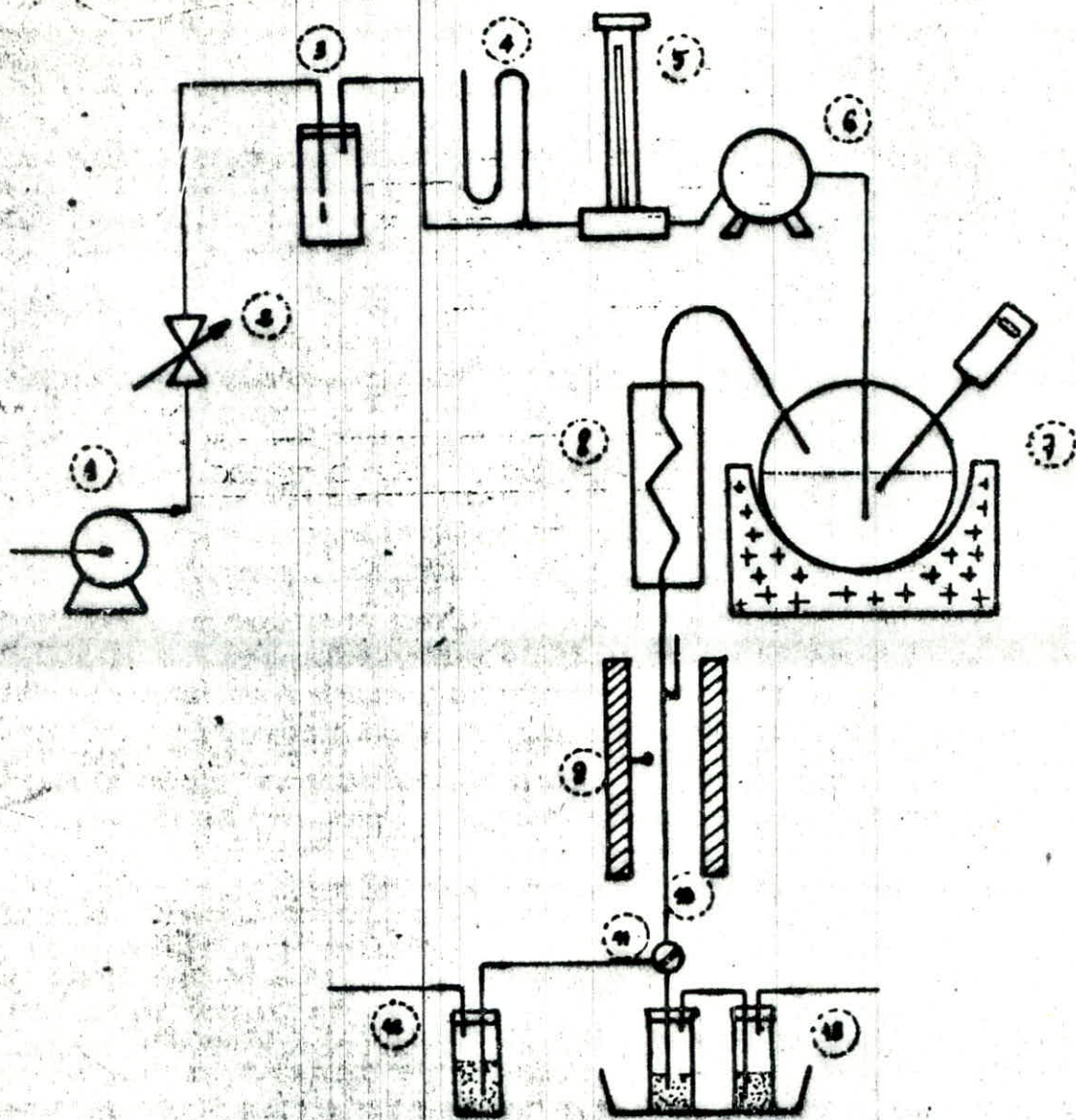


Fig IV.1

Schéma de l'installation

1) Un compresseur d'air :

C'est un compresseur alimenté par un courant électrique de tension égale à 110 volts. Il donne un débit constant égal à 930 dm³/h.

La valeur relativement élevée de ce débit a entraîné l'installation d'un "BYPASS" dans le système.

2) Un régulateur de débit (BYPASS)
(fig IV.2)

Ce régulateur a été prévu en vue de contrôler le débit d'air propulsé au système.

Il est constitué de deux vannes (ou robinets) branchés en parallèle à la suite d'un dérivateur de débit. La sortie du robinet de droite communique avec le reste du système.

La sortie du robinet de gauche constitue donc une fuite réglable. Nous avons utilisé le courant d'air émanant de cette fuite pour refroidir la partie supérieure du réacteur (voir page 48).

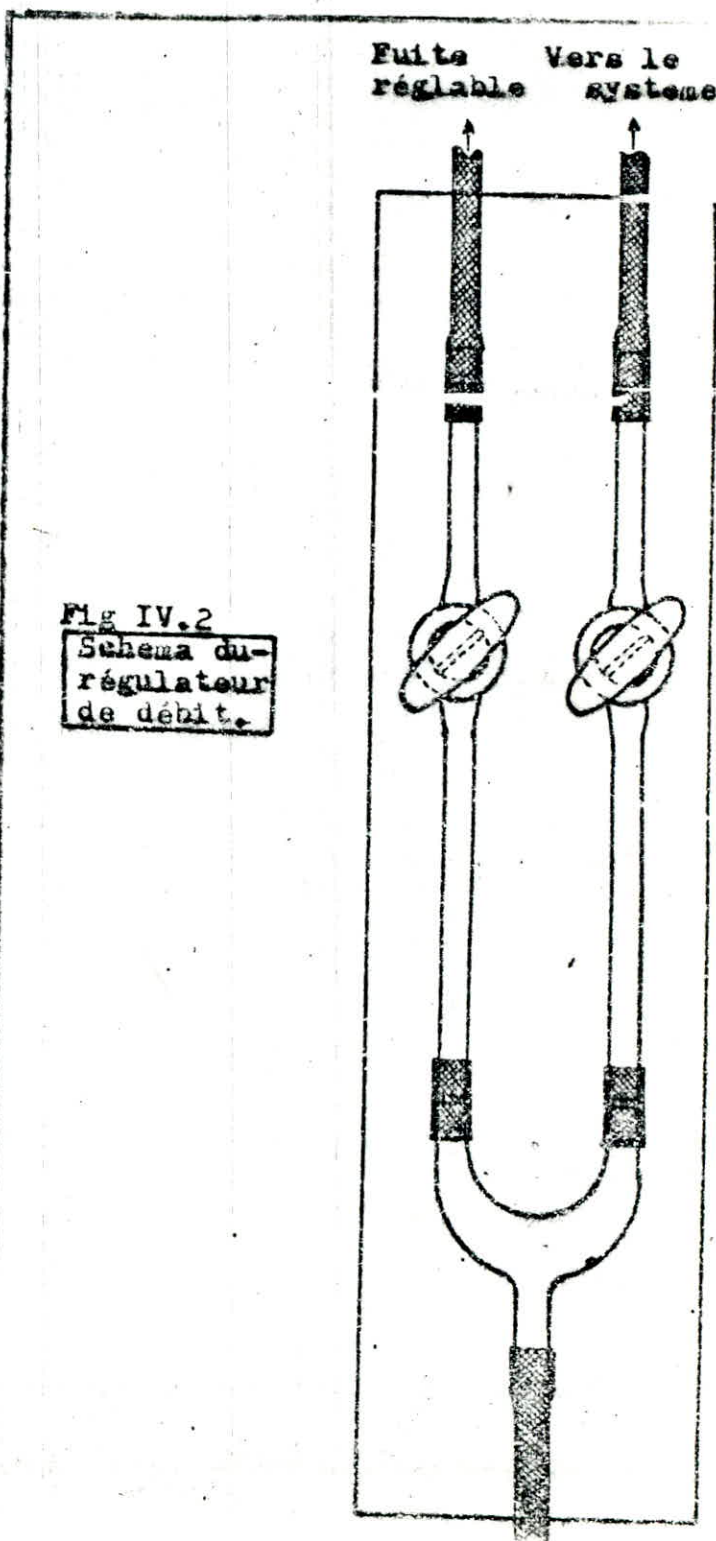


Fig IV.2
Schema du-
régulateur
de débit.

3) Un flacon de stabilisation du débit (fig IV.3)

Cette partie a pour rôle de stabiliser le débit d'air arrivant de la partie " 2) ", car le débit d'air atmosphérique généré par le compresseur partie " 1) " subit des fluctuations de faibles amplitudes mais qui pourraient entraver le bon déroulement du processus de conversion.

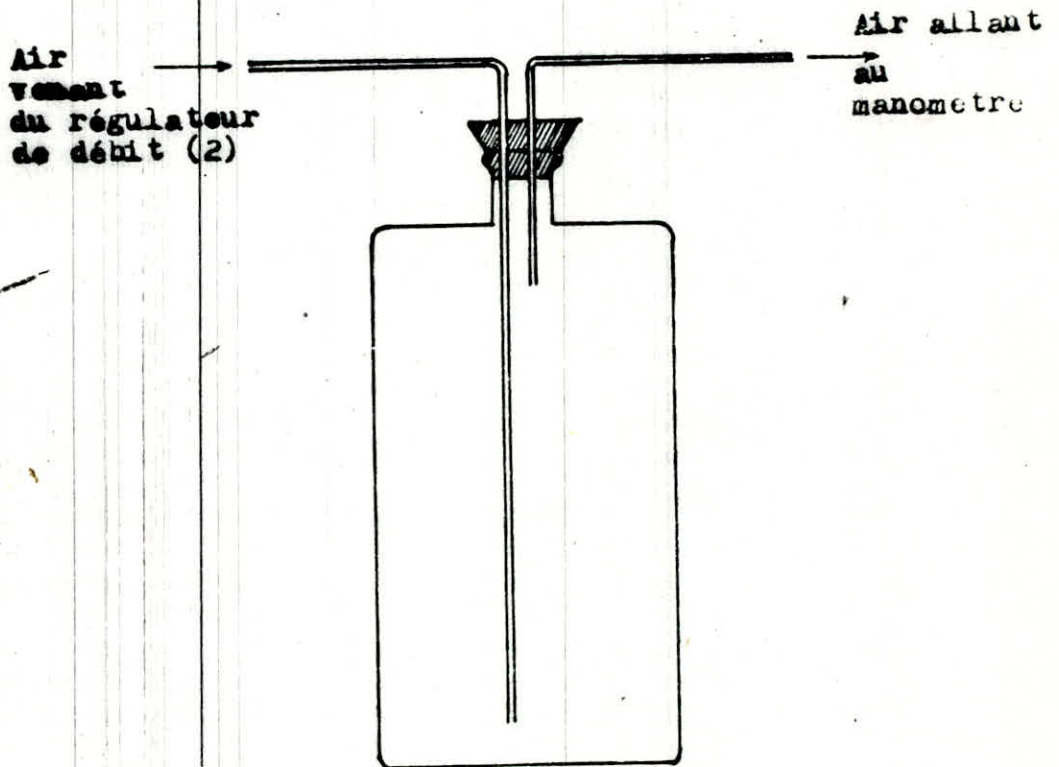


Fig IV.3
Flacon de stabilisation
du débit

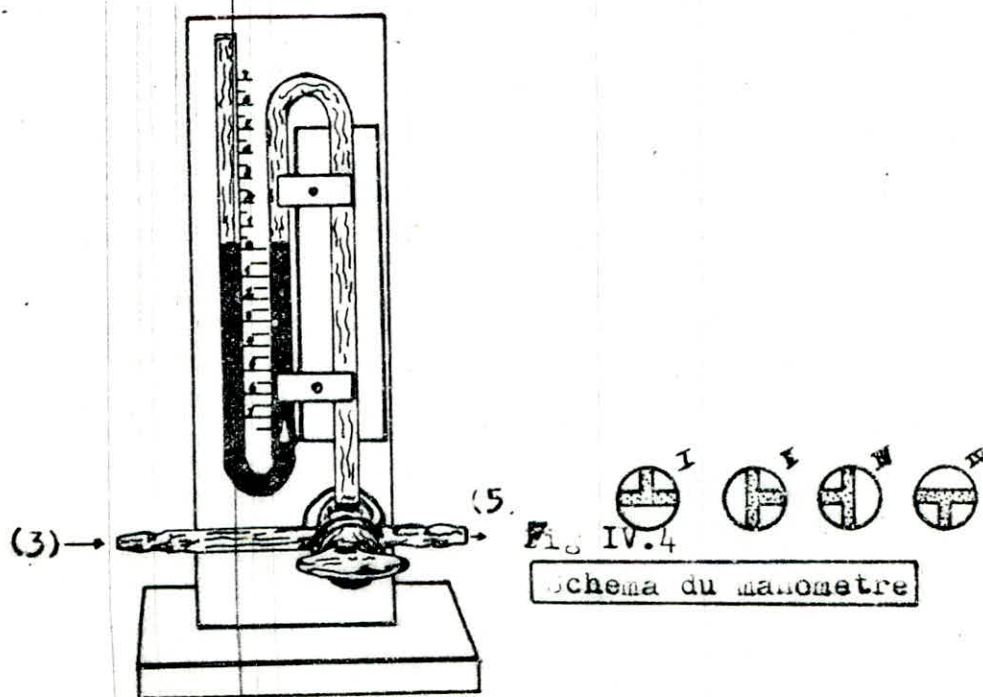
4) Un manomètre

Un manomètre du type vacuomètre "VENTIL", branché immédiatement après la partie " 3)", est utilisé afin de lire la pression correspondant au débit d'air cheminant à travers le système. La zone de mesure est de 150 mm Hg.

Le robinet à trois voies, de conception particulièrement robuste et de grande dimension, permet d'effectuer différentes mesures (fig IV.4). Par exemple, lorsque le compresseur est raccordé à droite et l'installation à gauche, la position (I) est usuelle. En position (II), on peut contrôler la puissance du compresseur; en position (III), il est possible de deceler des fuites dans l'installation. En position (IV), le vacuomètre est hors circuit.

En outre, le vacuomètre est préservé d'une détérioration résultant du choc produit par le mercure lors du retour rapide de celui-ci si la pression venait à changer subitement.

A cet effet, une pointe en verre est soudée à l'intérieur de la branche droite du tube en U qui agit comme un frein et, de plus, rend une entrée d'air plus difficile.



5) Un rotamètre (fig IV.5)

Ce genre de débit-mètre est prévu pour la mesure des débits, relativement faibles (allant de 3 à 33 dm³/h).

Le rotamètre est constitué essentiellement par un tube en verre conique, dans lequel un flotteur est plus ou moins soulevé par le courant gazeux.

La position (hauteur) du flotteur est une mesure de débit.

Le flotteur est construit de telle manière qu'il prenne un mouvement de rotation qui l'empêche de toucher les parois du tube.

Cet instrument est très précis puisqu'il n'y a pas d'usure par frottement.

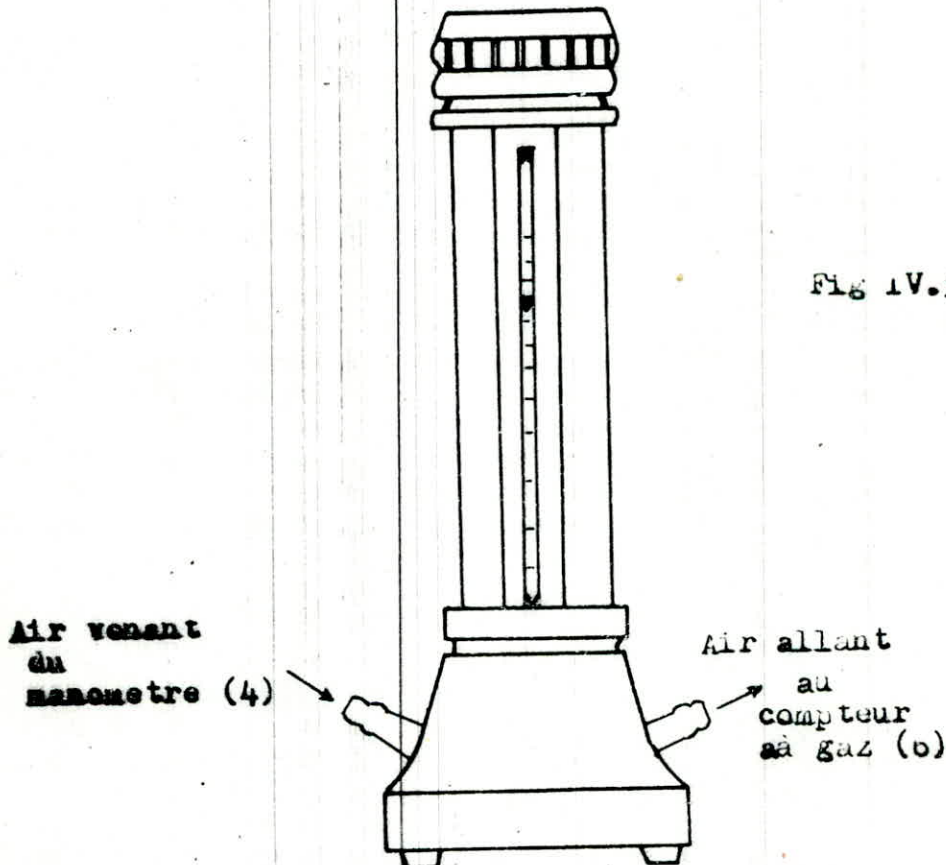


Fig IV.5 **Rotametre**

6) Un compteur à gaz (fig IV.6)

Nous avons raccordé ce compteur à gaz à la suite du rotamètre " 5)" dans le but de pouvoir mesurer des débits d'air supérieurs à $33 \text{ dm}^3/\text{h}$.

Le compteur à gaz mesure la quantité de gaz contenu dans des compartiments d'un tambour tournant immergé de plus de moitié dans un liquide d'isolation (l'eau). Le gaz à mesurer pénètre dans un compartiment et une faible surpression fait tourner celui-ci hors du liquide. Donc une quantité déterminée de gaz est enfermée dans ce compartiment et le compartiment suivant est ouvert.

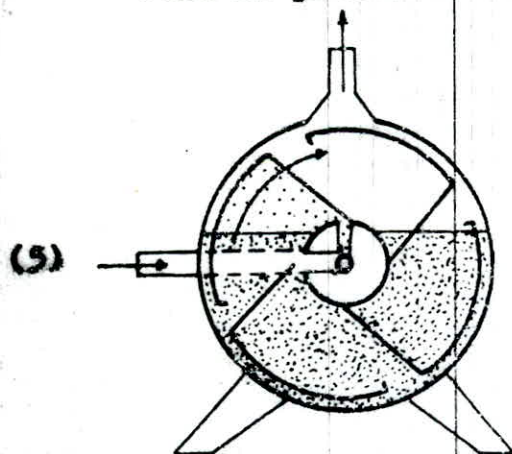
Le gaz est ainsi continuellement mesuré d'un compartiment à l'autre et peut être évacué afin d'être utilisé.

La lecture du volume de gaz évacué se fait par une aiguille sur un cadran.

Le compteur doit toujours être posé à l'horizontale et le liquide d'isolation doit être au niveau prescrit.

Ce liquide peut être introduit ou chassé du compteur par un robinet prévu à cet effet.

vers le préchauffeur (7)



Fig(IV.6) Compteur à gaz

-Alimentation en methanol

Raccordée à la suite de la section d'alimentation en air atmosphérique, cette section nous permet d'obtenir le mélange air-vapeur de methanol.

Elle comprend les parties suivantes :

7) Le préchauffeur (fig IV.7)

Il est constitué par un ballon -tricol- contenant le methanol immergé dans un bain thermostaté.

L'air arrivant de la partie (6.) barbotte dans le methanol contenu dans le ballon tricol et entraine une quantité de vapeur de methanol; nous obtenons alors un mélange air-vapeur de methanol dont le rapport methanol/air dépend directement de la température du bain thermostaté.

Le col central du ballon est donc destiné à l'arrivée de l'air atmosphérique.

Le premier col transversal est destiné à la sortie du mélange air-vapeur de methanol.

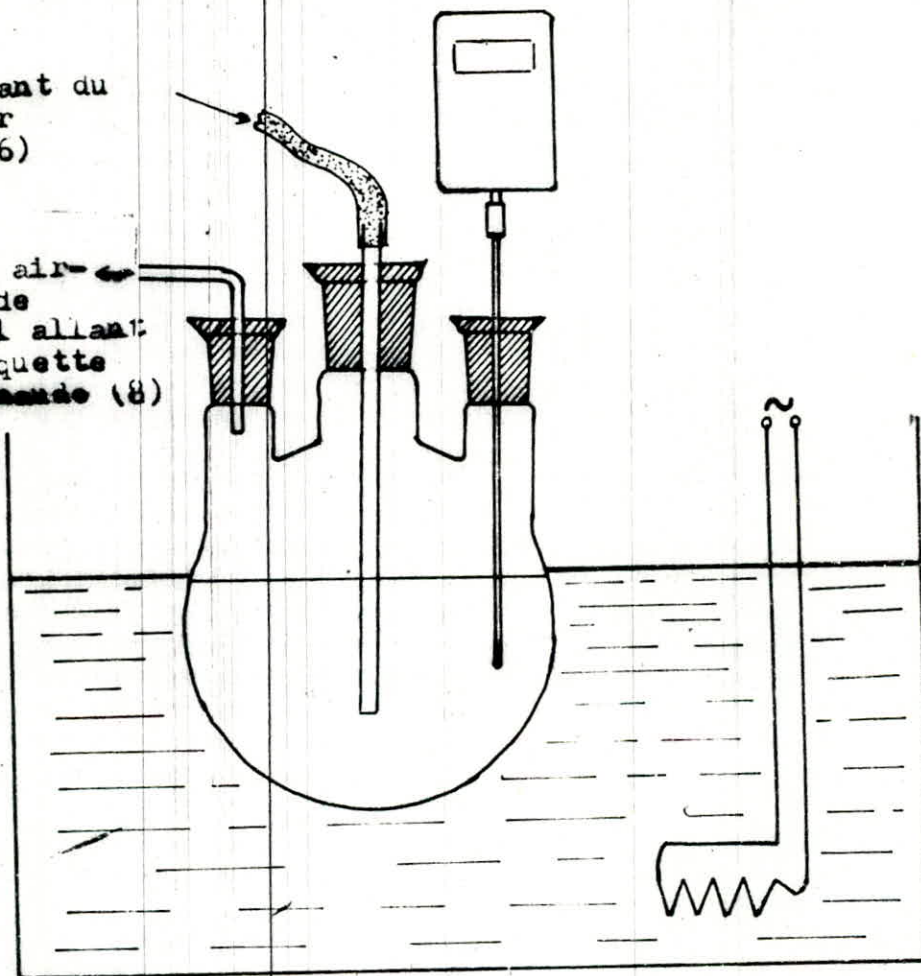
Le deuxième col transversal laisse pénétrer la sonde métallique du thermomètre électronique, ce dernier est utilisé dans le but de nous donner la température exacte du methanol dans le ballon.

Fig IV.7

Schema du préchauffeur

Air venant du
compteur
à gaz (6)

Melange air-
vapeur de
méthanol allant
à la jaquette
d'eau chaude (8)



8) Une jaquette d'eau chaude

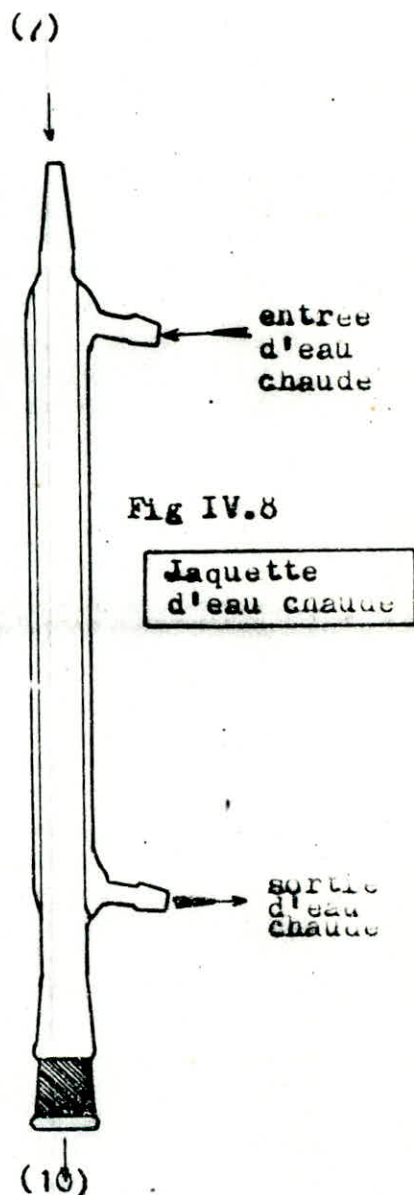
(fig IV.8)

Elle vient immédiatement après la partie (7.) (sortie du ballon tricol).

Soumises à la température ambiante, les vapeurs de méthanol se condensent sur les parois des conduites; cette contrainte nous a obligé à installer une jaquette d'eau chauffée à la température du bain thermostaté. De ce fait, les parois internes de la jaquette ne pourraient servir de support aux vapeurs de méthanol.

Afin qu'elle puisse être reliée à la conduite de la partie (7.), la jaquette a été usinée chez le verrier de manière à ce que sa partie supérieure ait un diamètre extérieur égal à (4 mm).

La partie inférieure, quant à elle, a été soudée à un rodage femelle dont la dimension normalisée est 24/29.



IV.2.2.. Le réacteur

La section "réacteur" est constituée par :

9) Un four tubulaire

C'est un four par le biais duquel on peut atteindre des températures excédant les 900°C.

La chambre interne du four est chauffée par des éléments électriques chauffants enrobés dans un matériau réfractaire. Le four est muni d'un régulateur dont le rôle est de compenser les fluctuations de la tension d'alimentation et les variations de la température ambiante.

La température est mesurée par un thermocouple intégré et affichée dans le cadran de la console en °C (échelle du bas) et en °F. (échelle du haut).

Le four tubulaire est placé verticalement dans l'installation.

10) Le réacteur proprement dit

C'est un tube en quartz ayant les dimensions suivantes :

longueur : 75,5 cm

diamètre intérieur : $D_{int} = 2,3$ cm

diamètre extérieur : $D_{ext} = 2,8$ cm

Ce tube en quartz a subi un usinage chez le verrier de telle manière qu'il présente des colerettes à chacune de ses extrémités ; ces colerettes ont pour rôle d'augmenter la surface de contact avec des rodages également munis de colerettes de mêmes dimensions.

Puisque le tube est disposé verticalement dans l'installation, nous parlerons de partie supérieure pour désigner la partie par laquelle entrent les réactifs, et de partie inférieure afin de désigner la partie par laquelle sortent les produits de la réaction (ou des réactions).

Le rodage et le tube sont collés par une colle spéciale résistant aux hautes températures (ARALDITE). Le rodage collé à la partie supérieure est un rodage mâle (24/29).

Le rodage collé à la partie inférieure est un rodage femelle (29/32).

La fuite réglable du régulateur de débit met à notre disposition un courant d'air à température ambiante que nous utilisons pour refroidir la partie supérieure émergente du réacteur.

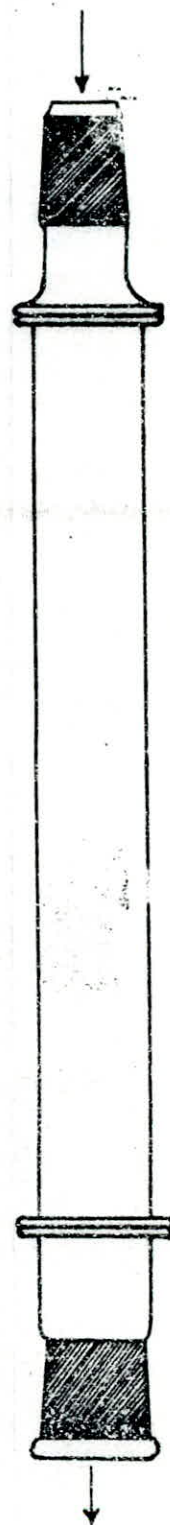


Fig. IV.10

Schema
du
reacteur

IV.2.3. Le dispositif permettant de recueillir les produits

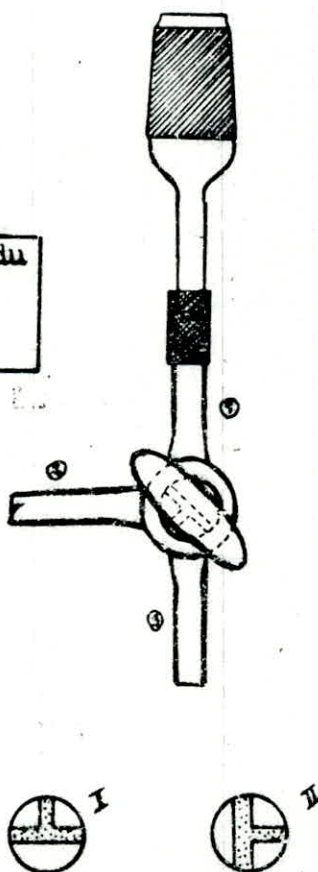
Les produits de (ou des) réaction(s) sont soit condensables à température ambiante (ex l'eau, le méthanol), soit incondensables (formaldéhyde, éther méthylique), il a donc été nécessaire de prévoir un dispositif permettant de recueillir les produits de la conversion avec le minimum de pertes. Cette section comprend :

- 11) Un rodage mâle (29/32) raccordé à un robinet à trois voies (fig IV.11)

Le robinet à trois voies a pour rôle d'orienter les gaz effluents du réacteur vers deux destinations distinctes, et ce selon deux positions du robinet : position (I) et position (II).

Fig IV.11

Schéma du
robinet
à trois
voies



12) Un barboteur

Il a pour rôle de recevoir les gaz effluents avant la stabilisation des conditions opératoires à savoir le débit, la température du bain et la température du four et avant l'atteinte du régime permanent relatif au processus réactionnel.

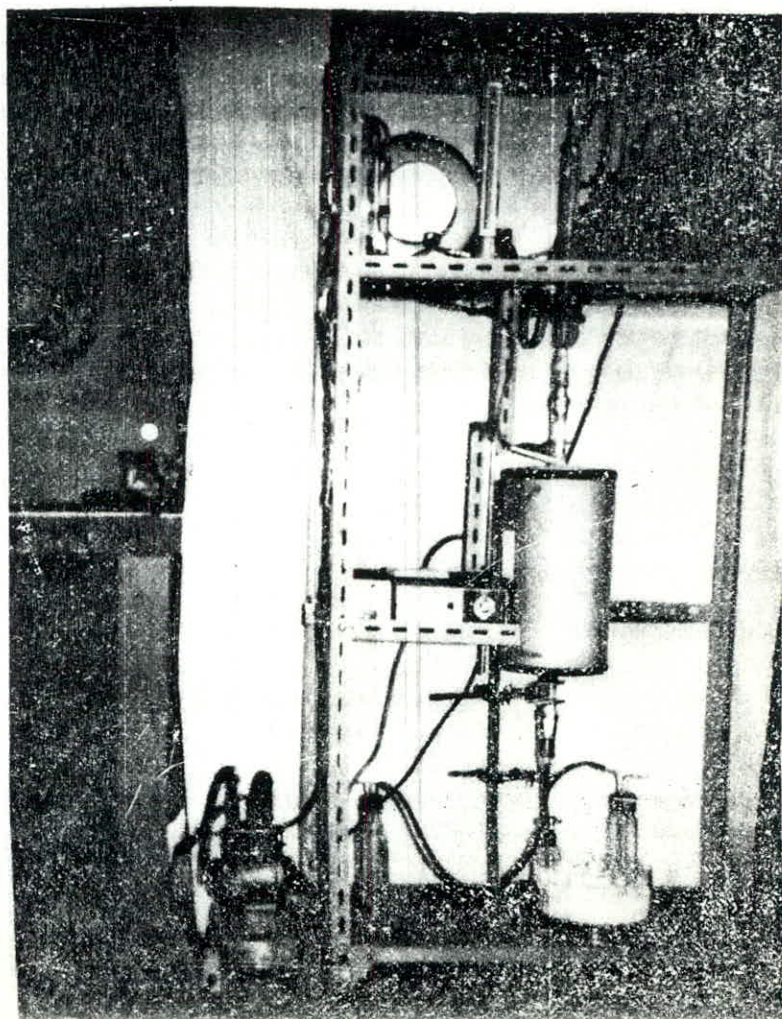
Raccordé à la branche (2) du robinet à trois voies (11), il est mis en service en position de ce dernier.

13) Deux barboteurs disposés en série

Après stabilisation des conditions opératoires et atteinte du régime permanent, les deux barboteurs sont mis en service en position (II) du robinet (11.).

Afin de minimiser les risques de pertes de produits, les deux barboteurs remplis de volumes d'eau égaux sont placés dans un bac à glace.

APPAREILLAGE
UTILISE



IV.3 Mise en marche de l'appareillage

- Mode opératoire

- Mettre le robinet à trois voies (10) en position (I).
- Raccorder la conduite d'air venant du compresseur (1) au régulateur de débit (2).
- *** ◦ Remplir le ballon Tricol de methanol (100 ml environ).
- Mettre en marche le four et le bain thermostaté sans omettre de positionner les boutons de commande respectifs aux températures désirées.
- Raccorder la conduite d'air venant du compteur à gaz (6) à l'extrémité supérieure de la jaquette d'eau chaude.
- Mettre en marche le compresseur.
- Quand les températures du four et du bain se stabilisent -atteinte des valeurs désirées-, plonger le ballon Tricol dans le bain.

Il ne faut jamais faire barbotter l'air dans le methanol si la température de ce dernier est inférieure à 42°C, car il y a un grand risque d'explosion.

- Débrancher la conduite venant de la partie (6) de la jaquette puis raccorder la (sortie a) conduite sortant du ballon Tricol à la jaquette d'eau chaude.
- Introduire la conduite venant de la partie (6) (tube en verre relié au tuyau) dans le col central du ballon Tricol jusqu'à ce que l'air barbotte dans le methanol.

- Régler le débit à la valeur désirée, en jouant sur les positions des robinets de droite et de gauche du régulateur de débit (2).
- Attendre environ une (1) heure afin que le processus réactionnel soit en régime permanent.
- Remplir les deux barboteurs raccordés en série de volumes égaux d'eau distillée (40 ml chacun).
- Mettre le robinet à trois voies (10) en position (II) et laisser barbotter les gaz effluents pendant 30 minutes.
- Les 30 minutes écoulées, remettre le robinet à trois voies (10) en position (I).
- Les solutions aqueuses de formol contenues dans les deux barboteurs en série sont analysées par chromatographie en phase gazeuse évaluées quantitativement (mesurage des volumes respectifs).
- Eteindre le four et le bain thermostaté.
- Faire sortir le ballon Tricol du bain.
- Raccorder la conduite d'air venant du compteur à gaz à la jaquette d'eau chaude.
- Augmenter le débit d'air introduit dans le système, afin que la période pendant laquelle le mélange vapeur de méthanol-air est explosif, soit la plus brève possible. Attendre environ 20 mn.
- Eteindre le compresseur.

CHAPITRE V

PREPARATION DES
CATALYSEURS

V.I Caractéristiques de la bentonite

Nous avons utilisé une bentonite dont les caractéristiques sont les suivantes :

Provenance	Site DAR EMBAREK (Maghnia).
Référence	R.M.
Profondeur d'extraction	10 m.
Usage	Divers.

La composition chimique de cette bentonite est la suivante [13] :

Elément	Pourcentage massique %
SiO ₂	62,33
Al ₂ O ₃	18,95
Fe ₂ O ₃	4,04
CaO	0,57
MgO	4,18
TiO ₂	0,38
Na ₂ O	1,50
K ₂ O	1,50
P.A.F	7,17

Cette bentonite possède une aire spécifique égale à 70,45 m²/g [13].

V.2 Préparation du catalyseur à base de bentonite ordinaire

Pour ce faire, nous avons été amené à suivre le mode opératoire suivant :

1° - Nous avons prélevé 400 g de bentonite brute, nous l'avons ensuite introduite dans l'étuve à 105°C.

2° - Après séchage, la masse de bentonite introduite dans l'étuve devient constante, nous avons fait subir à ce minéral un broyage durant deux heures environ.

3° - Le minéral broyé est ensuite tamisé dans une analysette. Nous avons prélevé les particules dont le diamètre était inférieur à 0,450 mm.

4° - La bentonite tamisée est alors séchée à 105°C.

5° - Nous avons mélangé 100 g de la bentonite tamisée et séchée avec 100 ml d'eau distillée, puis filtré cette "solution" jusqu'à obtention d'une pâte homogène assez visqueuse.

6° - Nous avons ensuite procédé à la mise en forme du catalyseur (batonnets de 2 mm de diamètre et 7 mm environ de longueur) à l'aide d'une seringue.

7° - Le catalyseur est ensuite introduit dans l'étuve à 105°C.

V.3 Préparation de catalyseur à base de bentonite traitée à l'acide chlorhydrique.

La procédure est presque analogue à celle relative à la préparation du catalyseur à base bentonite ordinaire.

La procédure à suivre est analogue à celle suivie au paragraphe V.1 pour les étapes 1°, 2°, 3° et 4°.

5° - Traitement à l'acide chlorhydrique à 10%.

Nous avons prélevé 150 g de bentonite tamisée et séchée. Le rapport massique bentonite par rapport à l'acide chlorhydrique pur devant être égal à 2, nous avons alors mélangé cette masse de bentonite avec 170,3 ml de solution d'acide chlorhydrique à 37% ($\rho = 1,19 \text{ Kg/dm}^3$).

Nous avons effectué un traitement, à l'acide chlorhydrique de la bentonite, à chaud (environ 95°C) et avec agitation continue pendant six (6) heures.

6° - La bentonite traitée à l'acide chlorhydrique est ensuite filtrée.

7° - Après que nous ayons filtré la suspension, nous avons procédé à des lavages, jusqu'à ce que le filtrat ne renferme aucune trace d'acide.

8° - La pâte résultant de la dernière filtration est alors utilisée pour la mise en forme du catalyseur (batonnets).

9° - Le catalyseur est ensuite séché dans l'étuve à 105 - 110 °C.

V.4 Propriétés physiques des catalyseurs préparés.

Nous avons déterminé expérimentalement les propriétés physiques les plus caractéristiques des catalyseurs préparés. Elles sont résumées dans le tableau suivant :

	Catalyseur	Catalyseur à base de bentonite ordinaire	Catalyseur à base de bentonite traitée avec HCL
Propriétés physiques			
Densité structurale (g/cm ³)		2,125	2,053
Densité apparente (g/cm ³)		0,837	0,709
Volume poreux total (cm ³ /g)		0,724	0,911
Aire spécifique (m ² /g)		30	45

Chapitre VI

CONDITIONS OPERATOIRES

Afin de déterminer l'influence de chacun des paramètres sur le rendement en formol, nous avons dû procéder de manière à évaluer successivement l'influence de l'un de ces paramètres sur le rendement, les autres paramètres ayant été fixés.

Nous avons procédé à des essais avec le catalyseur à base de bentonite ordinaire uniquement.

Vu que le processus de conversion en question est un procédé de deshydrogenation oxydante, nous avons dû entraîner le methanol à une température supérieure à 42°C, car c'est la température minimale à laquelle le mélange air-vapeur de methanol n'est pas explosif.

Le methanol (réactif de départ) utilisé est un produit pur (MERCK : $d=0,79$; $n_{D,20}^{20}=1,3280:1,3300$)

Après chaque expérience, nous avons effectué la mesure du volume de chacun des deux barboteurs.

Le volume de solution aqueuse contenu dans le barboteur n°02 ne change pas tandis que le volume contenu dans le barboteur n°01 augmente en valeur.

Nous avons mesuré les densités des produits de la réaction avec un pycnomètre.

Principe de la méthode de mesure de la densité

Le liquide est introduit dans un pycnomètre, dont le volume exact (6,13ml dans notre cas) a été déterminé avec l'eau. On pèse le pycnomètre et calcule la densité sur la base de la pesée et du volume mesurés.

Nous avons aussi évalué les indices de réfraction des solutions aqueuses produites en utilisant un réfractomètre (réfractomètre d'ABBE).

Les solutions aqueuses contenues dans les barboteurs 1 et 2 ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G), le volume injecté dans le chromatographe étant égal à $0,5\mu\text{l}$.

VI.1 Influence de la masse de catalyseur sur le rendement en formol

Afin de déterminer l'influence de la masse de catalyseur sur le rendement nous avons fixé :

- Le débit d'air $Q = 5\text{l/h}$.
- La température du bain $T_b = 50^\circ\text{C}$.
- La température de procédé $T_p = 500^\circ\text{C}$.

Nous avons ensuite fait varier la masse de catalyseur de 2 à
**** 14g.

VI.2 Influence de la température de procédé sur le rendement en formol

Pour ce faire, les paramètres que nous avons fixés sont les suivants :

- Débit d'air $Q = 20\text{l/h}$.
- Température du bain $T_b = 45^\circ\text{C}$.
- Masse de catalyseur $M_{\text{cat}} = 14\text{g}$.

Nous avons alors fait varier la température de procédé de 300 à 600°C .

VI.3 Influence du débit sur le rendement en formol

Les paramètres fixés sont :

- Température du bain $T_b = 50^\circ\text{C}$.
- Température de procédé $T_p = 500^\circ\text{C}$.
- Masse de catalyseur $M_{\text{cat}} = 14\text{g}$.

Nous avons fait varier le débit d'air de 5 à 60l/h .

VI.4 Influence de l'empoisonnement du catalyseur sur le rendement en formol

Nous avons effectué deux essais distincts, le premier avec un catalyseur non utilisé et le second avec un catalyseur utilisé (empoisonné) et ce, dans les mêmes conditions opératoires à savoir :

- Débit d'air $Q = 20 \text{ l/h}$.
- Température du bain $T_b = 45^\circ\text{C}$.
- Température de procédé $T_p = 500^\circ\text{C}$.
- Masse de catalyseur $M_{\text{cat}} = 14\text{g}$.

- 60 -
ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

VII.1 Théorie de la chromatographie en phase gazeuse (C.P.G).

La chromatographie est une méthode physico-chimique de séparation des composés d'un mélange.

L'appellation "chromatographie" vient du fait que cette méthode a été utilisée pour la première fois afin de séparer des substances colorées (pigments végétaux); vu qu'on utilise un gaz vecteur on l'a appelée chromatographie en phase gazeuse.

La C.P.G est l'une des méthodes de séparation les plus puissantes et les plus fines pour la séparation et l'identification des corps -ou mélanges de corps- gazeux, liquides et solides volatilisables.

Elle permet d'approcher aussi des propriétés thermodynamiques telles que la chaleur de vaporisation, les isothermes d'adsorption ainsi que les coefficients d'activité.

VII.2 Analyse chromatographique des produits de la conversion

Les produits de la réaction ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Le chromatographe utilisé possède les références suivantes :
PYE UNICAM. SERIE 304. PHILIPS.

Les caractéristiques de la colonne sont les suivantes :

colonne capillaire	
Phase stationnaire	P.E.G (POLYETHYLENEGLYCOL) 20 M.
Longueur	25 m
Diamètre	0,25 mm

GAZ vecteur Azote

Les conditions opératoires utilisées sont :

Températures

Colonne	Programmation de 40 à 50°C à raison de 1°C par minute.
---------	--

Injecteur	200°C
-----------	-------

Détecteur (F.I.D)	300°C
---------------------	-------

Débits des gaz (ml/mn)

◦ Azote	50
◦ Hydrogene	30 - 40
◦ Air	300 - 400

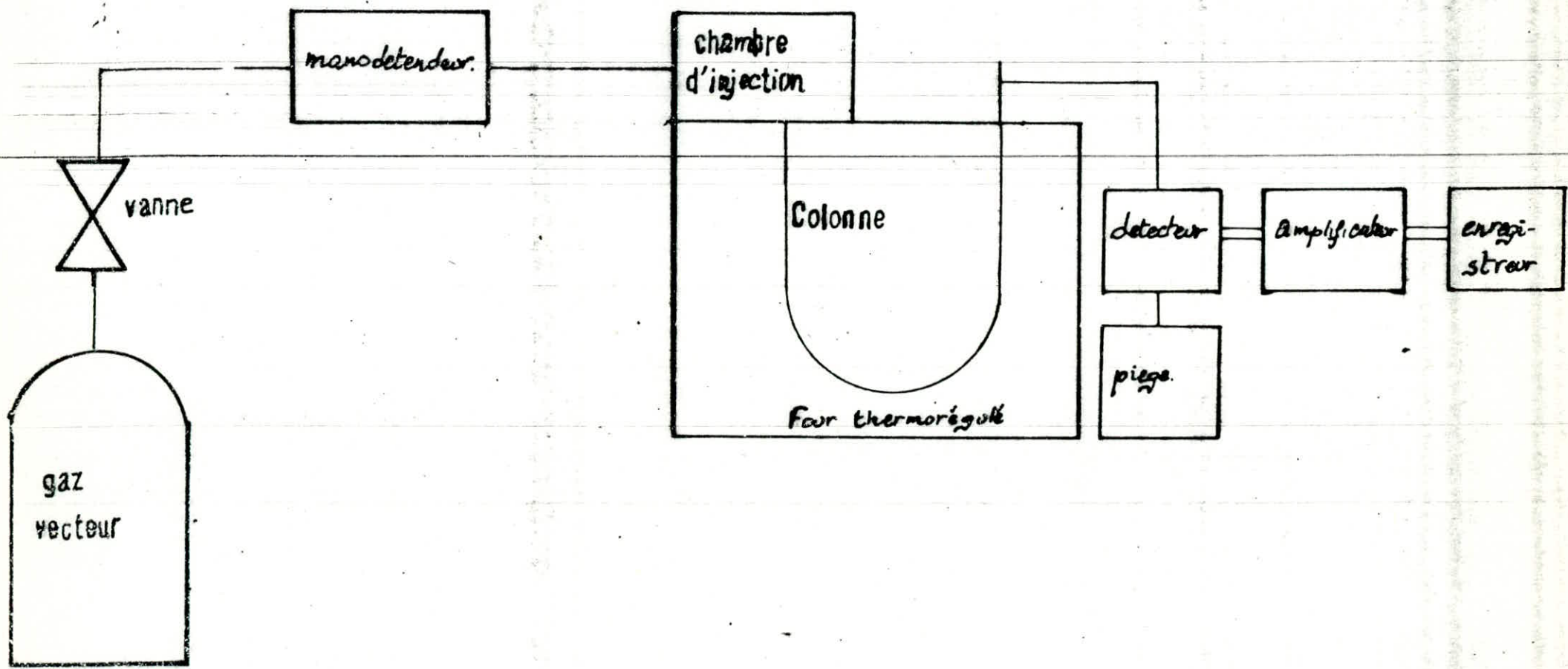
<u>Sensibilité</u>	10 ⁻³
--------------------	------------------

<u>Volume injecté (µl)</u>	0,5 µl (Split 20:1)
----------------------------	---------------------

<u>Atténuations</u>	64
---------------------	----

Grandeurs de rétention

Corps	Temps de rétention (mn)
Formol (HCHO)	1,70
Methanol (CH ₃ OH)	2,65
Acide Formique (HCOOH)	2,25



SCHEMA D'UN CHROMATOGRAPHE.

VII.3 Détermination du coefficient de réponse du formol
(Méthode de l'étalon externe) [17]

Nous avons utilisé une solution de formol (étalon) à 20% ($\Gamma = 1,0604 \text{ g/cm}^3$).

La concentration de cette solution a été vérifiée par titrage au chlorure d'hydroxylammonium [14].

L'injection de 0,1 μl de la solution de formol à 20% a donné une aire du pic de formol (sur le chromatogramme) égale à 2130878 unités d'aire.

La quantité de solution de formol injectée contient un nombre de moles n de formol :

$$n = \frac{\Gamma \cdot V \cdot 0,20}{M_x}$$

où

Γ : Masse volumique de la solution de formol à 20% (g/ml).

V : Volume de solution injecté, exprimé en ml.

M_x : Masse molaire du formol ($M_x = 30 \text{ g/mole}$).

A.N

$$n = \frac{1,0604 \cdot 10^{-4} \cdot 0,20}{30}$$

$$n = 7,069 \cdot 10^{-7} \text{ mole.}$$

L'aspect de la représentation graphique de l'aire du pic de formol en fonction de la quantité injectée étant linéaire (aire du pic = a . quantité injectée) , on procède au calcul de la pente a comme suit :

$$a = \frac{2\ 130\ 878}{7,069 \cdot 10^{-7}}$$

$$a = 3,014 \cdot 10^{12} \text{ unité d'aire/mole.}$$

Connaissant l'aire du pic de formol sur le chromatogramme, on pourra déduire le nombre de moles de formol contenu dans la solution injectée.

$$n = \frac{\text{Aire du pic}}{a} = \frac{A}{a}$$

$$n = 3,317 \cdot 10^{-13} A$$

Chapitre VIII

EXPRESSION DES RESULTATS

VIII.1 Notations et symboles

- Q : Débit d'air circulant dans le système [l/h].
Q_T : Débit total du mélange air-vapeur de méthanol [l/h].
Q₁ : Débit volumique du méthanol gazeux [l/h].
Y : Fraction molaire de méthanol dans le mélange gazeux.
F_{Te} : Débit molaire total des réactifs à l'entrée du réacteur [moles/h].
F_{1e} : Débit molaire de méthanol à l'entrée du réacteur [moles/h].
F_{Ps} : Débit molaire de formol à la sortie du réacteur [moles/h].
R_d : Rendement en formol résultant de la conversion [%].
T_B : Température du bain ou température du méthanol dans le préchauffeur [°C].
T_P : Température de procédé [°C].
M_{cat} : Masse de catalyseur introduit dans le réacteur.
B₁ : Barboteur n°01.
B₂ : Barboteur n°02.
A₁ : Aire du pic de formol correspondant à l'injection de 0,5µl de solution aqueuse du barboteur 1 dans le chromatographe.
A₂ : Aire du pic de formol correspondant à l'injection de 0,5µl de solution aqueuse du barboteur 2 dans le chromatographe.
V₁ : Volume de solution contenu dans le barboteur 1 [ml].
V₂ : Volume de solution contenu dans le barboteur 2 [ml].
n₁ : Nombre de moles de formol contenu dans V₁.
n₂ : Nombre de moles de formol contenu dans V₂.
n₁₁ : Nombre de moles de formol donnant naissance à un pic d'aire A₁.
n₁₂ : Nombre de moles de formol donnant naissance à un pic d'aire A₂.

VIII.2 Calcul du rendement en formaldéhyde.

Le rendement en formaldéhyde correspond à la valeur du débit molaire de formol produit rapporté à la valeur du débit molaire de méthanol (réactif) à l'entrée du réacteur.

$$Rd (\%) = \frac{F_{P_0}}{F_{1_0}}$$

VIII.2.1 Calcul de débit molaire de méthanol (F_{1_0}) à l'entrée du réacteur

Si l'on considère que le mélange air-vapeur de méthanol se comporte comme un gaz parfait, on a alors :

$$P \cdot V = n R \cdot T_b \quad (1)$$

où

- P pression atmosphérique ($P=1atm$).
- V volume du mélange air-vapeur de méthanol [l].
- n nombre de moles contenu dans ce volume.
- R constante des gaz parfaits ($R= 0,082atm.l.mol^{-1}.K^{-1}$).
- T_b température du mélange gazeux [K].

Si l'on rapporte l'expression (1) à l'unité de temps (h) on obtient alors :

$$P \cdot Q_T = F_{T_0} \cdot R \cdot T_b$$

avec

$$Q_T = \frac{Q}{1 - Y}$$

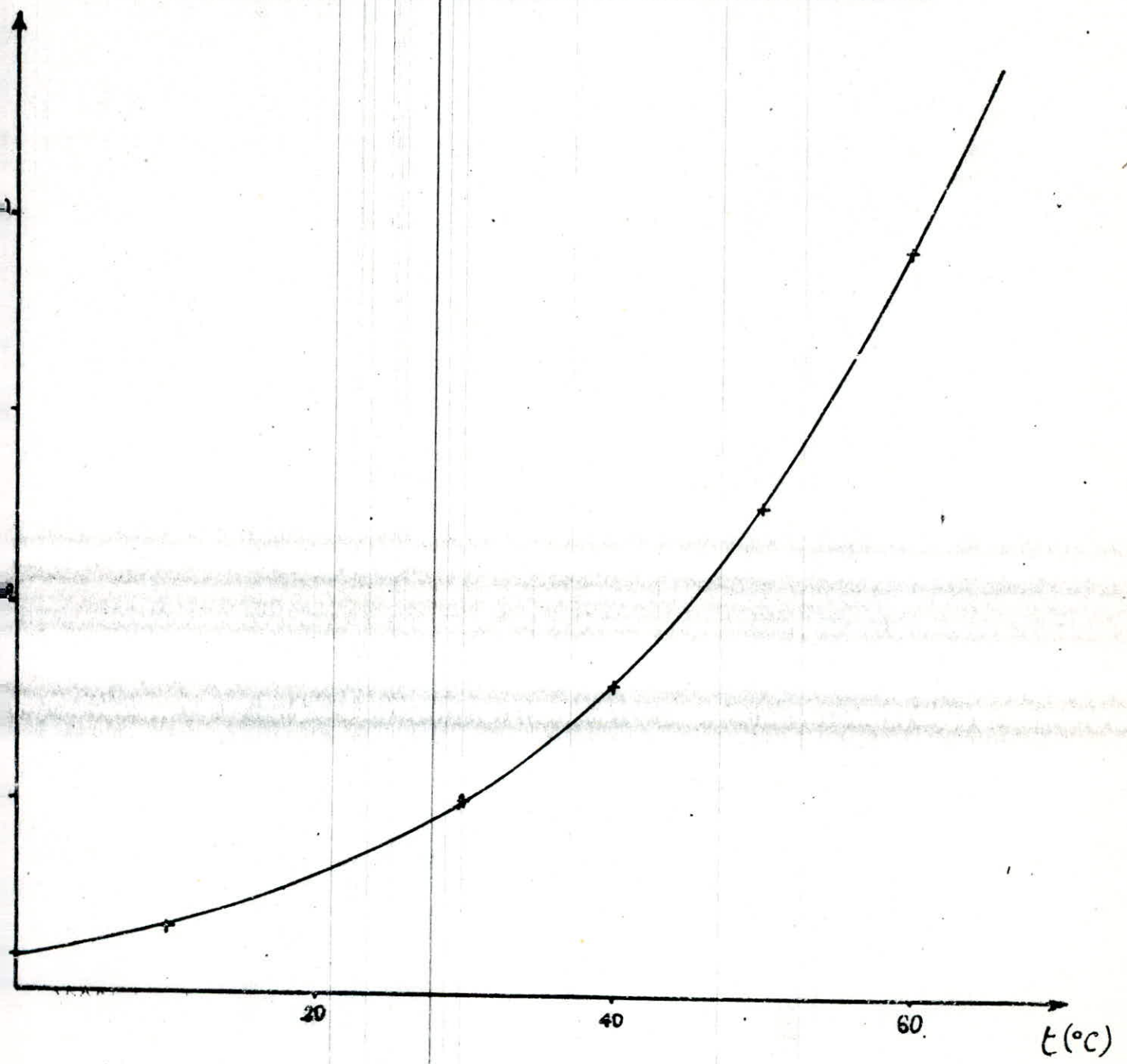
et

$$F_{1_0} = Y \cdot F_{T_0}$$

Nous avons donc

$$F_{1_0} = \frac{Y}{1 - Y} \cdot \frac{P \cdot Q}{R \cdot T_b}$$

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA FRACTION
MOLAIRE DE METHANOL DANS LE MELANGE
AIR-VAPEUR DE METHANOL



Pour avoir la valeur de la fraction molaire Y, on se réfère à la courbe VIII.1 qui donne la fraction molaire de méthanol dans le mélange vapeur en fonction de la température du bain (Y en fonction de T_b). Par exemple si $T_b = 45^\circ\text{C}$ la courbe VIII.1 donne $Y = 0,407$, si $T_b = 50^\circ\text{C}$ on a alors $Y = 0,502$.

VIII.2.2 Calcul du débit molaire de formol à la sortie du réacteur.

Barboteur 1

Le temps de réaction (30mn) écoulé, ce barboteur contient alors un volume V_1 (généralement supérieur à 40ml).

La quantité injectée (C.P.G) étant égale à $0,5 \cdot 10^{-3}$ ml :

$0,5 \cdot 10^{-3}$ ml contiennent n_{11} mole de formol
donc V_1 contient n_1 mole de formol

d'où

$$n_1 = \frac{V_1 \cdot n_{11}}{0,5 \cdot 10^{-3}}$$

Barboteur 2

Après que le temps de réaction soit écoulé, il contient toujours un volume $V_2 = 40$ ml (volume initial).

De la même manière que précédemment, on obtient :

$$n_2 = \frac{V_2 \cdot n_{12}}{0,5 \cdot 10^{-3}}$$

Donc le nombre de moles total n de formol contenu dans les deux barboteurs est :

$$n = n_1 + n_2$$

$$n = \frac{1}{0,5 \cdot 10^{-3}} (V_1 n_{11} + V_2 n_{12})$$

Le nombre de moles n de formaldéhyde correspond à un temps de réaction égal à 30 mn, donc le débit molaire F_{ps} de formaldéhyde à la sortie du réacteur est tel que :

$$F_{ps} = 2 n \quad [\text{moles/h}]$$

$$F_{ps} = 4.10^3 (V_1 n_{11} + V_2 n_{12})$$

Connaissant la relation liant le nombre de moles n de formol avec l'aire A du pic correspondant, il vient :

$$n = 3,317.10^{-13} A \quad (\text{voire paragraphe VII.3})$$

d'où

$$F_{ps} = 4.10^3 \cdot 3,317.10^{-13} (V_1 A_1 + V_2 A_2)$$

avec $V_2 = 40$ ml

$$F_{ps} = 1,327.10^{-9} (V_1 A_1 + 40 A_2)$$

Le rendement en formol aura alors pour expression :

$$Rd (\%) = 1,327.10^{-9} (V_1 A_1 + 40 A_2) \frac{(1 - Y) \cdot R \cdot T_b}{Y \cdot P \cdot Q} \cdot 100$$

$$Rd (\%) = \frac{1,327.10^{-9} (V_1 A_1 + 40 A_2) \cdot (1 - Y) \cdot R \cdot T_b}{Y \cdot P \cdot Q} \cdot 100 \quad (\text{VIII.2.2})$$

VIII.3 Résultats

L'étude de l'influence des paramètres précédemment cités a conduit aux résultats suivants :

VIII.3.1 Influence de la masse de catalyseur sur le rendement en formol

Nous avons obtenu le tableau de valeurs suivant :

Masse de catalyseur (g)	V ₁ (ml)	A ₁	A ₂
2	42	222729	56337
4	43	309204	452442
8	42	816060	157512
10	42	541147	607161
14	53	206190	1537409

En appliquant l'équation (VIII.2.2), nous avons abouti au tableau VIII.3.1 qui met en évidence l'influence de la masse de catalyseur sur le rendement en formol.

INFLUENCE DE LA MASSE DE CATALYSEUR SUR LE RENDEMENT

Les parametres maintenus constants :

$$Q = 20 \text{ l/h}$$

$$T_b = 50 \text{ C}$$

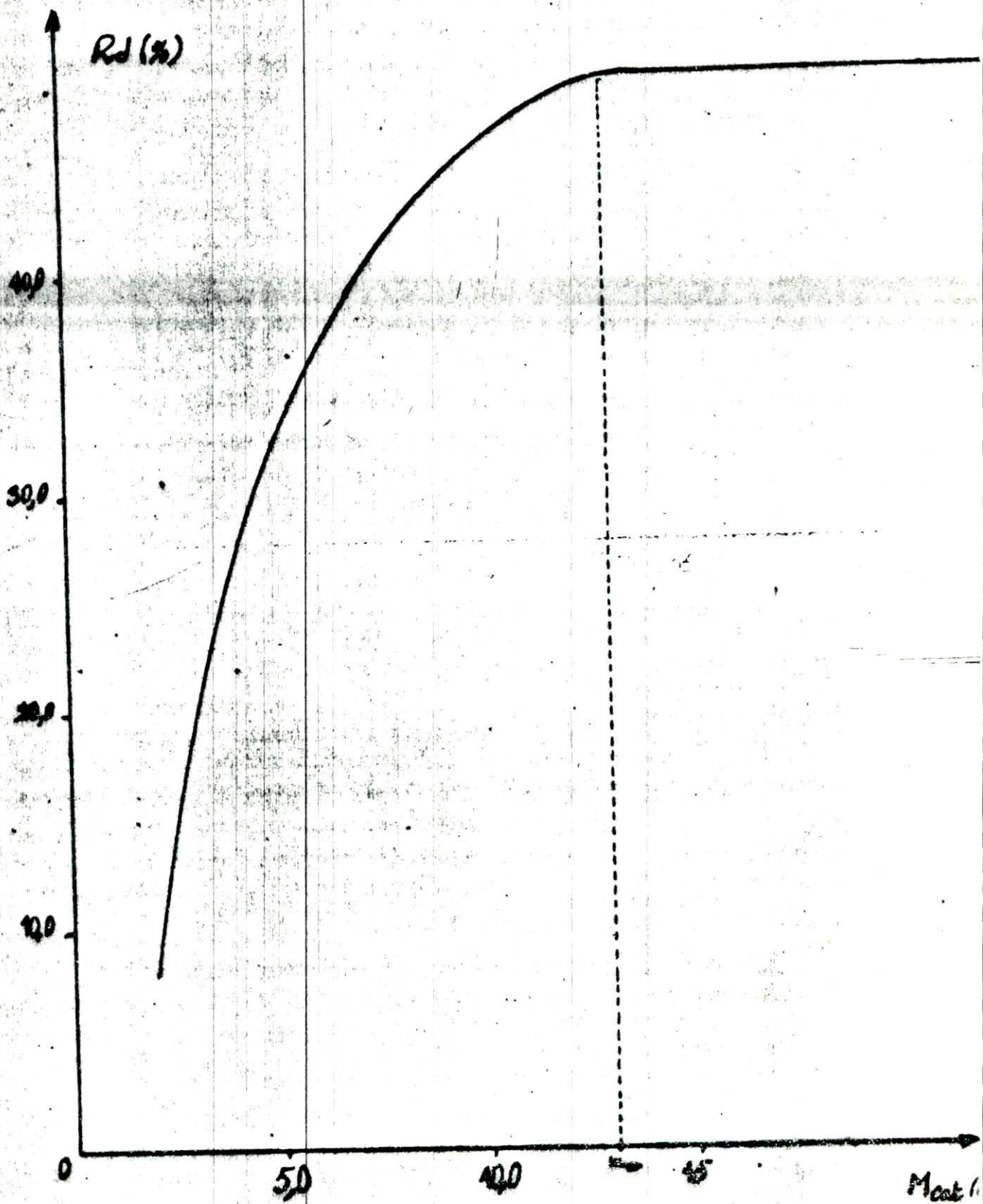
$$T_p = 500 \text{ C}$$

Mcat (g)	Rd (%)
2	8,09
4	21,89
8	28,29
10	35,56
14	48,92

TAB VIII.3.1

Fig

Influence de la masse de catalyseur sur le rendement



VIII.3.2 Influence de la température de procédé sur le rendement en formol.

Le tableau de valeurs suivant résume les résultats obtenus :

TR (°C)	V ₁ (ml)	A ₁	A ₂
300	48	6295	14240
400	42	861887	856392
500	43	1552020	3070783
600	43	2115684	2943361

Après avoir appliqué l'équation (VIII.2.2), nous avons obtenu un tableau (tableau VIII.3.2) grâce auquel nous pouvons constater l'influence de la température de procédé sur le rendement en formol.

Parametres maintenus constants :

Q = 20 l/h

Tb = 45 C

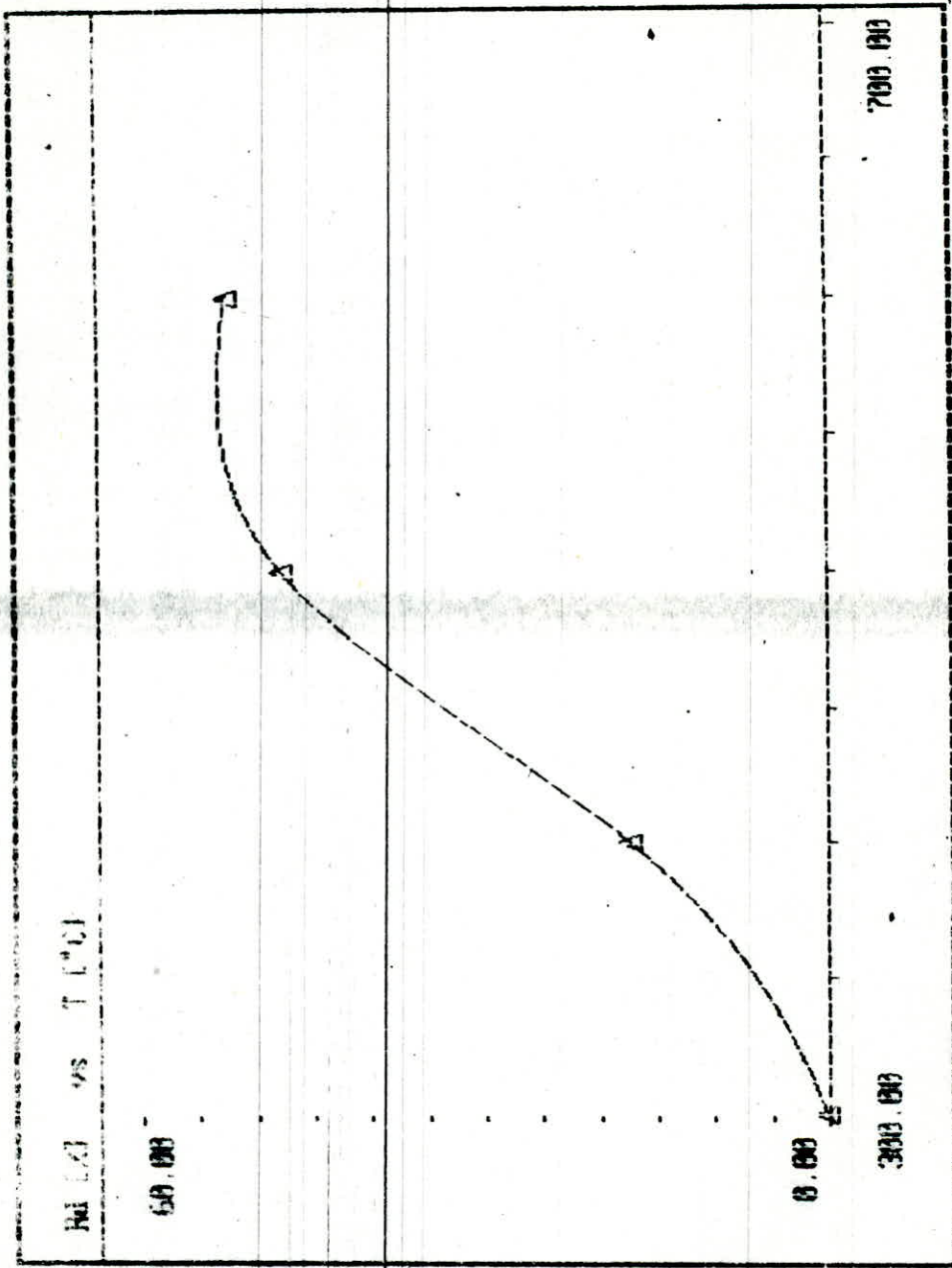
Catalyseur a base de bentonite ordinaire

TABLEAU ()

EVOLUTION DU RENDEMENT EN FORMALDEHYDE
AVEC LA TEMPERATURE DU PROCEDE

Temperature du procede	Rendement en formol (%)
300	0,22
400	17,33
500	47,79
600	52,61

TAB VIII. 3.2



EVOLUTION DU RENDEMENT EN FORMOL AVEC LA T° DE PROCÉDE

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE PROCEDE SUR LE RENDEMENT

Les parametres maintenus constants :

Q = 20 l/h

Tb = 45 C

Masse de catalyseur (bentonite ordinaire) : 14 g

Propriete physique	Indice de refraction		densite	
	B1	B2	B1	B2
Temperature de procede (C)				
300	1,3389	1,3332	1,1379	1,0143
400	1,3356	1,3335	1,0048	1,0141
500	1,3337	1,3330	1,0108	1,0158
600	1,3334	1,3332	1,0164	1,0166

VIII.3.3 Influence du débit d'air sur le rendement en formol

Nous avons abouti au tableau de valeurs ci-dessous :

Q (l/h)	V ₁ (ml)	A ₁	A ₂
5	42	206190	1537109
10	44	850855	502779
30	52	12897	201943
60	54	2115684	23796

Nous avons obtenu le tableau de valeurs VIII.3.3 en appliquant l'équation VIII.2.2.

Le tableau VIII.3.3 montre l'influence qu'a le débit d'air sur le rendement en formol.

Les parametres maintenus constants :

Tb = 50 C

TP = 500 C

Catalyseur a base de bentonite ordinaire

TABLEAU ()

EVOLUTION DU RENDEMENT EN FORMOL AVEC LE
DEBIT D'AIR A L'ENTREE DU REACTEUR

Q (l/h)	Rendement en formol (%)
5	48,92
10	20,06
30	1,02
60	2,40

TAB VIII.3.3

INFLUENCE DU DEBIT SUR LE RENDEMENT

Les parametres maintenus constants :

T_b = 50 C

T_p = 500 C

Masse de catalyseur (bentonite ordinaire) : 14 g

Propriete physique Debit d'air (l/h)	Indice de refraction		densite	
	B1	B2	B1	B2
5	1,3339	1,3331	1,0140	1,0148
10	1,3346	1,3331	1,0118	1,0161
30	1,3371	1,3336	1,0013	1,0144
60	1,3385	1,3333	0,9950	1,0135

VIII.3.4 Influence de l'empoisonnement du catalyseur sur le rendement en formol

Les deux essais ayant été effectués dans les conditions opératoires suivantes :

$$Q = 20 \text{ l/h}$$

$$T_b = 45^\circ\text{C}$$

$$T_p = 500^\circ\text{C}$$

$$M_{\text{cat}} = 14 \text{ g}$$

Nous avons abouti au tableau de valeurs suivant :

	V_1 (ml)	A_1	A_2
Catalyseur non utilisé	43	1552020	3070783
Catalyseur utilisé (usé)	44	93779	44543

En appliquant l'équation (VIII.2.2) nous avons obtenu le tableau suivant :

	Rd (%)
Catalyseur non utilisé	17,33
Catalyseur utilisé (usé)	1,48

VIII.4 Interprétations

VIII.4.1 Influence de la masse de catalyseur sur le rendement.

D'après le fig VIII.3.1, il ressort que le rendement augmente lorsque la masse augmente jusqu'à une certaine valeur de la masse de catalyseur, au delà de laquelle le rendement conserve une valeur constante (palier).

La masse en question a été déterminée graphiquement. Nous avons trouvé $M_{cr} = 12 \text{ g}$.

VIII.4.2 Influence de la température du procédé sur le rendement en formol

Nous avons constaté que le rendement en formol augmente quand la température de procédé augmente (fig VIII.3.2). Au delà de 600°C il peut y avoir soit un palier c'est à dire satabilisation du rendement à la valeur maximale atteinte (52,61%), soit décroissance de celui-ci (à cause de diverses réactions parasites ou par destruction du formol produit).

VIII.4.3 Influence du débit sur le rendement en formol

La figure VIII.3.3 montre que plus le débit augmente plus la conversion en formol est faible, le rendement maximal atteint correspond au débit le plus faible c'est à dire à $Q = 5 \text{ l/h}$.

Si nous voulons augmenter davantage le rendement, il nous faudra opérer à des débits encore plus faibles.

VIII.4.4 Influence de l'empoisonnement du catalyseur sur le rendement en formol

L'utilisation d'un catalyseur usé (ou empoisonné) diminue de manière très sensible la valeur du rendement en formol, néanmoins, il semblerait que l'utilisation d'un catalyseur empoisonné (usé) donne naissance à un produit secondaire qui n'est autre que l'acide formique. Ceci peut être une perspective forte intéressante pour la synthèse d'acide formique.

Chapitre IX

CONCLUSION

Nous avons pu, au cours de ce travail, effectuer une approche expérimentale du processus de conversion catalytique du méthanol en formol sur un catalyseur à base de bentonite ordinaire.

Parmi les aspects les plus attrayants de ce travail, la construction de l'appareillage expérimental est à considérer en premier vu que cet appareillage pourra être utilisé aussi bien pour la conversion qui a fait l'objet de notre travail que pour d'autres conversions similaires.

Nous avons, durant notre travail, déterminé l'influence des paramètres influents sur le rendement à savoir la température de procédé, le débit d'air ainsi que la masse de catalyseur.

Nous avons abouti aux conclusions suivantes :

- ° La température de procédé optimale (c'est à dire celle donnant le plus grand rendement) est égale à 600°C.
- ° Le débit d'air optimal est égal à 5l/h
- ° La masse de catalyseur au delà de laquelle le rendement reste inchangé est égale à 13g.

Notons que ce sont les conditions opératoires optimales du domaine que nous avons considéré.

Le rendement maximal en formol atteint au cours de ce travail est de 52,61%.

L'utilisation prolongée du catalyseur à base de bentonite ordinaire provoque l'empoisonnement de celui-ci; le catalyseur empoisonné oriente alors la réaction vers le sens de la production d'acide formique.

Il est à noter toutefois que le présent travail ne constitue en fait qu'une ébauche, en effet, pour une meilleure maîtrise du processus de conversion du méthanol en formol, il faut envisager de travailler dans différents domaines de conditions opératoires.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A - CHAUVEL, G - LEFEBRE, L - CASTEX.
PROCEDES DE PETROCHIMIE.
Ed Technip 1985.
- [2] K - WINNACKER, L - KUCHLER.
CHIMIE ORGANIQUE.
Ed Eyrolles 1966.
- [3] P - LEPRINCE, J-P - CATRY, A - CHAUVEL.
LES PRODUITS INTERMEDIAIRES DE
LA CHIMIE DES DERIVES DU PETROLE.
Ed Technip 1967.
- [4] P - LEPRINCE, J-P - CATRY, A - CHAUVEL.
PROCEDES DE PETROCHIMIE.
ED Technip 1971.
- [5] J-F - LEPAGE.
CATALYSE DE CONTACT.
Ed Technip 1978.
- [6] J-F - WALKER.
FORMALDEHYDE.
Reinhold Publication 1964.
- [7] J-N - ALLISON, W-A - GODDARD.
OXYDATIVE DESHYDROGENATION
OF METHANOL TO FORMALDEHYDE.
Journal of Catalysis 92,127-135 (1985).
- [8] R-S - MANN, K-W - KAHN.
MANGANESE DIOXYDE-MOLYBDENUM
TRIOXYDE CATALYST.
Journal of Catalysis 15,329-341 (1969).

- [9] I - MOUKHLENOV.
PRINCIPE DE TECHNOLOGIE CHIMIQUE.
ED MIR 1986.
- [10] J-M - TATIBOUET.
OXYDATION CATALYTIQUE DE L'ALCOOL
METHYLIQUE SUR DES OXYDES SIMPLES.
A BASE DE VANADIUM ET DE MOLYBDENE.
Thèse de Doctorat D'état (1978)
Université Claude Bernard-Lyon I.
- [11] P - BRUN.
CATALYSE ET CATALYSEURS
EN CHIMIE ORGANIQUE.
Ed Masson et Cie 1970.
- [12] B - CLAUDEL.
LA CATALYSE AU LABORATOIRE
ET DANS L'INDUSTRIE.
Ed Masson et Cie 1967.
- [13] A - BENDJAMA.
ETUDE DES BENTONITES ALGERIENNES.
APPLICATION A LA DECOLORATION DES HUILES.
Thèse de Magister (1981).
E.N.P Alger.
- [14] NF
T 75 - 126
Février 1984.
DETERMINATION DE L'INDICE
DE CARBONYLE (méthode au
chlorure d'hydroxylammonium).
- [15] J - TRANCHANT.
MANUEL PRATIQUE DE CHROMATOGRAPHIE
EN PHASE GAZEUSE.
Ed Masson 1982.

ANNEXE

ANNEXE

DENSITÉS ET INDICES DE REFRACTION DE SOLUTIONS AQUEUSES DE FORMOL
A 18°.

Concentration massique du formol (g/100g de solution)	Densité	Indice de réfraction
0	0,9986	1,3330
5	1,0141	1,3388
10	1,0299	1,3445
15	1,0449	1,3509
20	1,0600	1,3559
25	1,0757	1,3617
30	1,0910	1,3676
35	1,1066	1,3735
40	1,1220	1,3795
45	1,1382	1,3857
50	1,1570	1,3925

EVOLUTION DU RENDEMENT EN FORMOL
 AVEC LA TEMPERATURE DE PROCEDE

CHANNEL A • INJECT 25/05/89 17:31:02

G → 15.65
T

1.93 1.78
 2.63 2.17

4.85

Q = 200/R
 T_b = 45°C
 T_p = 300°C
 Mat = 14g
 02.

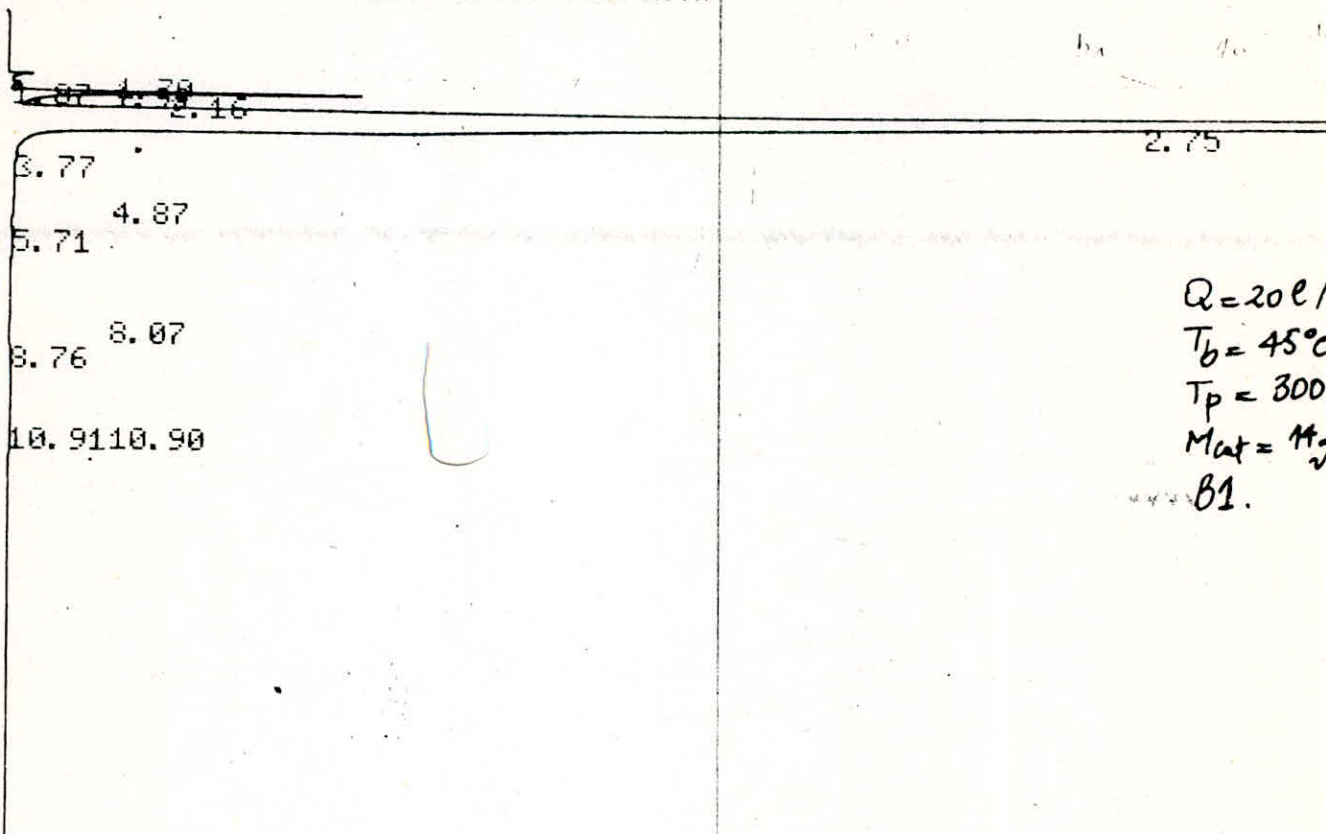
25/05/89 17:31:02 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RIIN 11 INDEX 11

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	1.407	1.7	14240	08
2 ^{***}	0.17	1.93	1723	05
3	81.484	2.17	824788	08
4	16.858	2.63	170638	05
5	0.082	4.85	825	01

TOTAL 100. 1012214

CHANNEL A INJECT 25/05/89 16:20:07



Q = 20 l /
 T_b = 45 °C
 T_p = 300
 Mat = H₂
 B1.

25/05/89 16:20:07 CH= "A" PS= 1.

FILE 1.	METHOD 0.	RIIN 10	INDEX 10
PEAK#	AREA%	RT	AREA AC
1	0.078	1.7	6295 A2
2	0.002	1.87	127 A2
3	0.048	1.92	3823 A2
4	1.797	2.16	144255 A2
5	98.011	2.75	7867224 A8
6	0.001	3.77	91 A5
7	0.042	4.87	3366 A5
8	0.004	5.71	321 A1
9	0.001	8.07	100 A1
10	0.003	8.76	212 A1
11	0.006	10.9	497 A2
12	0.007	10.91	564 A2
TOTAL	100.		8026875

2.16 2.88

4.53 4.81 4.07
5.86 5.72 6.18
7.24 7.76

3.05

31/05/19 95:10:22 CH="A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 4 INDEX 4

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	4.866	1.69	861887	02
2	4.913	2.16	870192	02
3	89.7	2.88	15886744	08
4	0.124	3.05	21955	05
5	0.348	4.07	61632	05
6	0.001	4.53	263	05
7	0.005	4.81	947	06
8	0.023	4.89	4067	07
9	0.003	5.72	461	06
10	0.	5.86	20	07
11	0.014	6.18	2523	05
12	0.001	7.24	249	01
13	0.	7.76	86	01

Q=20 l/R.
T_b=45°C.
T_p=400°C.
M_{cat}=14g.
Bz.

TOTAL 100. 17711026

0.81 .12
1.24 1.17
2.19 2.53 2.70

4.07
4.87 5.00
6.15
8.33 8.01
9.09 8.66

31/05/19 95:26:14 CH="A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 5 INDEX 5

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.061	0.12	2109	01
2	0.014	0.81	496	02
3	0.017	1.17	576	02
4	0.019	1.24	659	02
5	24.963	1.72	856392	02
6	3.48	2.19	119383	02
7	0.663	2.53	22743	02
8	70.394	2.7	2414960	02
9	0.27	4.07	9260	03
10	0.029	4.87	985	02
11	0.019	5.	638	03
12	0.01	6.15	354	01
13	0.018	8.01	626	01
14	0.017	8.33	571	01
15	0.005	8.66	156	02
16	0.021	9.09	708	03

Q=20 l/R.
T_b=45°C.
T_p=400°C.
M_{cat}=14g.
Bz.

~~2.80 2.64 2.21 1.87 1.73~~
~~3.27 3.48~~

5.07
 6.09
 6.70 6.48
 7.53 7.72

R4:52:24 CH="A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RIIN 5 INDEX 5

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	8.848	1.73	1552020	02
2	2.198	1.87	385470	02
3	0.358	2.07	62839	02
4	1.456	2.21	255479	02
5	0.122	2.64	21379	02
6	0.103	2.8	18138	02
7	62.364	3.27	10939113	02
8	24.541	3.48	4304759	08
9	0.003	5.07	455	05
10	0.	6.09	19	05
11	0.	6.48	8	05
12	0.003	6.7	562	05
13	0.	7.35	3	05
14	0.003	7.72	547	05

Q = 20 l/r.
 T_b = 45°C.
 T_p = 500°C
 M_{cat} = 14g
 B1.

TOTAL 100. 17540791

PT EVAL:
 PT= 218.
 PT EVAL:
 PT= 126.
 PT EVAL:
 PT= 1935.
 PT EVAL:
 PT= 10626.
 PT EVAL:
 PT= 98.

Q20
 405
 500

CHANNEL A INJECT 05:54:14

~~2.15 3.2 1.70~~
~~3.86 3.13 2.63~~

R5:54:14 CH="A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RIIN 8 INDEX 8

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	54.127	1.7	3070783	02
2	5.113	1.92	290075	02
3	4.243	2.15	240712	02
4	19.488	2.63	1105614	02
5	16.576	3.13	940390	02
6	0.453	3.86	25688	02

Q = 20 l/r.
 T_b = 45°C.
 T_p = 500°C.
 M_{cat} = 14g.
 B2.

