

*ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE*

Département de Génie Chimique

**THESE DE MAGISTER**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

présentée par

**Djaafar DJABALI**

Ingenieur d'Etat de l'E.N.P

**Contribution à l'Evaluation  
Technico-Economique  
du Procédé de Fabrication de Détergent  
en Poudre**

Présentée devant le jury

Pr C.E. CHITOUR

Pr. R. BELABBES

Mr. M. BENIDIR

Mme N. AMEUR

Mme F. MEZIANI

Mr. MBOUZIANE

Professeur à l'ENP

Professeur à l'E.N.P

Chargé de Cours

Chargée de Cours

Chargée de Cours

Chargé de Cours

Président

Directeur de thèse

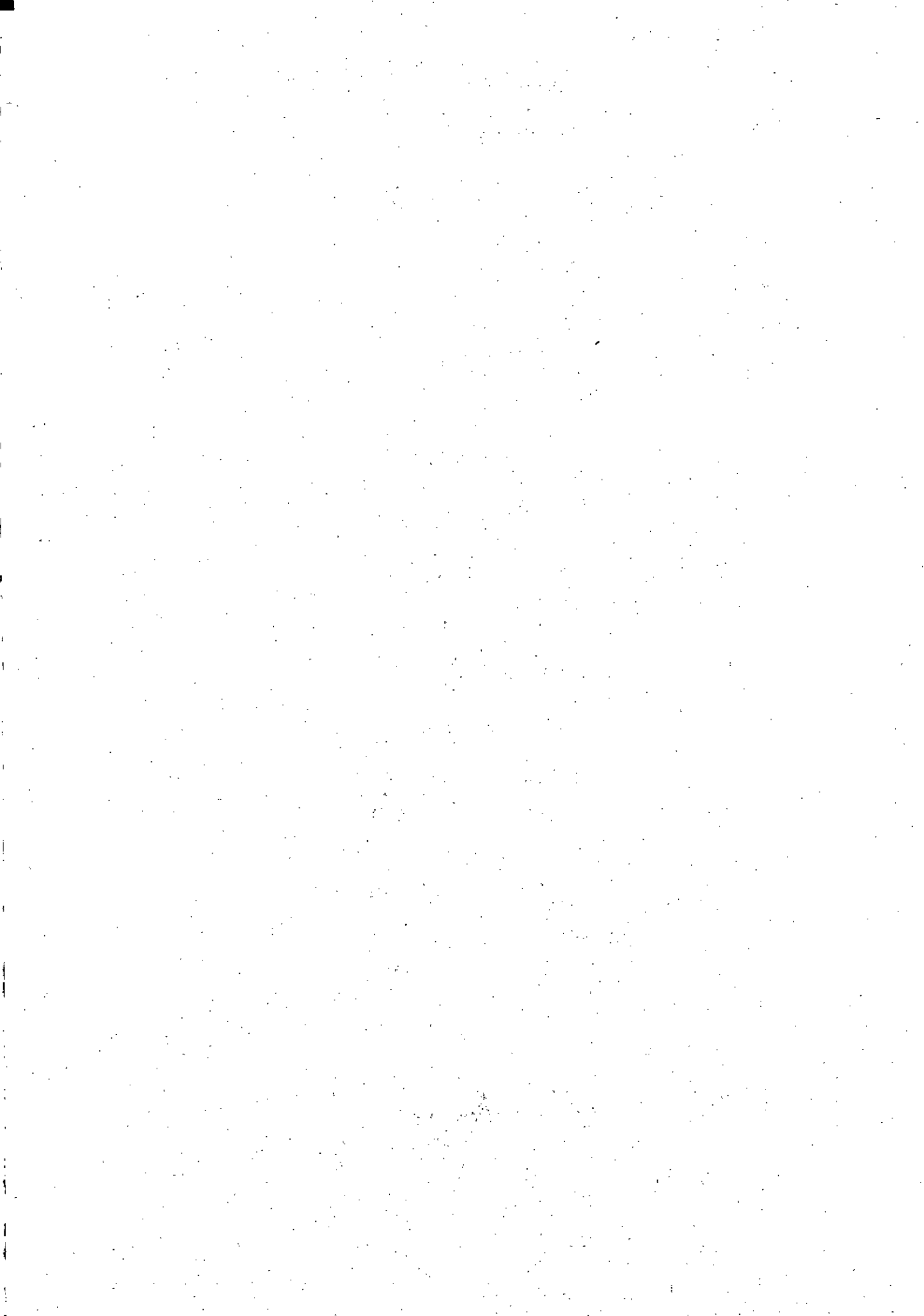
Co-Promoteur

Examinatrice

Examinatrice

Examineur

Mai 1995



يتلخص العمل الذي قمنا به في الدراسة الدراسة التقنية الاقتصادية لمركب انتاج المنظفات من النوع الحبيبي و هو ينقسم الي محورين  
المحور الاول و الذي بموجبه تمت الدراسة الكمية الاجمالية للمركب انطلاقا من المواد الاولية الي الحصول علي المادة المنظفة و تعيين الأجهزة اللازمة للتفاعلات الكيميائية و التحولات الفيزيائية و ذلك وفقا لطاقة الانتاج التي أخذناها مماثلة لطاقة إنتاج مركب صور الغزلان  
المحور الثاني و الذي قمنا فيه بتقدير كلفة المركب باستعمال طريقة حسابية تعتمد علي تكلفة الأجهزة الكبيرة للمركب

**Résumé :**

Le travail que nous avons effectué s'intitule : Contribution à l'évaluation technico-économique du procédé de fabrication du détergent en poudre , et se résume en deux parties essentielles :

La première partie comporte l'étude du bilan matière global du complexe pour une capacité de production identique à celle du complexe de Sour El Ghozlane ainsi que la selection et le dimensionnement du gros materiel .

Dans la deuxième partie , nous avons estimé le devis du complexe en utilisant la méthode qui se base sur le devis du gros materiel .

**Absract :**

The word that we have carried out is a technico - economic study of the process of manufacturing powdered detergent , and is divided into two main parts :

The fist part consists of the study of the global materiel balance for a production capacity identical to one of Sour El GHozlane compound as well as the selection and dimensioning of the heavy equipement .

In the second part , we have evaluated the estimate of the compound by using amethod based on the heavy equipement estimate .

# Dédicaces

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

A la mémoire de mon cher père

A ma très chère mère

A mes frères et sœurs

A mes amis

Je dédie ce modeste travail



## REMERCIEMENTS

Je remercie le Pr.R.BELABBES et Mr M.BENIDIR de m'avoir dirigé et aidé pour réaliser ce travail.

Ces remerciements s'adressent particulièrement au Pr.R.LEENAERTS de m'avoir accueilli dans son laboratoire de génie chimique de l'université de Louvain la Neuve et pour ses précieux conseils .

Comme je tiens à remercier le Pr .C.E.CHITOUR d'avoir accepté de présider le jury, ainsi que les membres de ce jury , en l'occurrence , Mme R.DERRICHE , Mme F.MEZIANI , et Mr .BOUZIANE.

Enfin , je ne serais assez reconnaissant envers Mr A.CHERGUI , Mr E.H.BENYOUSSEF , Mr R.YEDDOU , Mr M.BOUDJEMAA , Mr F.HALET , Mr A.GUERRA , Mr. A.TEGGAR et toutes les personnes qui m'ont soutenu moralement et matériellement afin de mener à terme ce travail.

## SOMMAIRE:

<b>I/ Introduction:</b>	1
<b>II- L'étude technique de fabrication du détergent en poudre :</b>	2
<b>II-1 Unité de production de l'anhydride sulfurique:</b>	2
II-1-1/ La combustion du soufre S en anhydride sulfurique SO <sub>2</sub> :	4
II-1-2/ Etude de la conversion catalytique du SO <sub>2</sub> en SO <sub>3</sub> :	12
II-1-2-1/ Etat d'agrégation des réactifs:	12
II-1-2-2/ Thermodynamique de la réaction :	12
II-1-2-3/ Etude thermodynamique de la conversion SO <sub>2</sub> / SO <sub>3</sub> :	13
II-1.2.2 Etude cinétique de la conversion SO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> :	23
II-1.2.3 Calcul des convertisseurs:	28
<b>II-2 Unité de production de la matière active :</b>	33
II.2.1/ Sulfonation du dodecylbenzène:	34
II-2-1-1/ Réactif et caractéristiques principale de sulfonation:	34
II-2-1.2/Réacteurs industriels de sulfonation:	38
II-2-2/ Stabilisation de l'acide sulfonique :	43
II-2-3/ Neutralisation de l'acide sulfonique :	45
II-2-4/ Description du procédé industriel de fabrication de dodécylbenzène sulfonate sodique :	47
<b>II-3/ Formulation des détergents synthétiques :</b>	47
<b>II-4/ Mise en oeuvre de sulfonate sodique de dodécylbenzène :</b>	49
II-4-1/ Préparation de la charge :	50
II-4-2/ Séchage de la charge :	50
II-4-2.1/ Appareillage de séchage:	52
<b>II-5/ Bilan matériel général :</b>	57
II-5-1/ Schéma réactionnel du procédé:	57
II-5-2 / Production à réaliser:	58
<b>II- 6 Eléments de calcul de l'appareillage :</b>	63
II-6-1/ Le four d'oxydation:	63
II-6-2/ Calcul du séchoir atomiseur :	64
II.6.3/ Calcul du générateur d'air chaud :	70
II-6-4/ Calcul du filtre de dépoussiérage :	77
II-6:5/ Calcul du convertisseur catalytique SO <sub>2</sub> ----- SO <sub>3</sub> :	80
II-6-6 Calcul du filtre des gaz d'exhaure après sulfonation:	90
II-6-7/ Calcul du mélangeur continu de la pâte SLURRY :	94

II-6-8 / Calcul de la cuve de vieillissement de pâte SLURRY	96
II-6-9 / Calcul des réacteur BALLESTRA:	97
II-6-10 Calcul du stabilisateur de l'acide sulfonique :	100
<b>III/ Calcul de l'investissement de l'installation :</b>	<b>102</b>
<b>III-1/ Les méthodes globales :</b>	<b>102</b>
<b>III-2/ Les méthodes utilisant des facteurs multiplicatifs constants :</b>	<b>102</b>
<b>III-3/ La méthode utilisant des facteurs multiplicatifs variables :</b>	<b>104</b>
III-3-1/ Devis du gros matériels de production :	104
III-3-1-1/ Le four d'oxydation :	104
III-3-1-2/ Devis de la tour d'atomisation :	105
III-3-1-3/ Devis des réacteurs BALLESTRA :	105
III-3-1-4/ Devis du générateur d'air chaud :	106
III-3-1-5/ Devis du filtre de dépoussiérage :	106
III-3-1-6/ Devis du convertisseur catalytique SO <sub>2</sub> / SO <sub>3</sub> :	106
III-3-1-7/ Devis du filtre des gaz d'exhaure après sulfonation :	107
III-3-1-8/ Devis du stabilisateur de l'acide sulfonique :	107
III-3-1-9/ Devis du malaxeur de la pâte SLURRY :	107
III-3-1-10/ Devis de la cuve de vieillissement :	108
III-3-2/ Devis des machines tournantes :	108
III-3-3/ Devis de la section de production :	108
III-3-4/ Devis de la section de stockage des matières premières :	109
III-3-5/ Devis de la section de stockage des produits finis :	109
III-3-6/ Devis total du gros matériel :	109
III-3-7/ Evaluation des autres postes du devis de l'installation :	110
III-3-8/ Evaluation des frais auxiliaires :	110
III-3-9/ Devis total de l'installation de production :	110
<b>III-4/ Actualisation des investissements :</b>	<b>111</b>
III-4-1 / Les indices de coûts :	111
<b>III.5/ Comparaison des resultats:</b>	<b>113</b>
III.5.1/ Comparaison des dimensions des appareils:	113
III.5.1.1/Le sechoir atomiseur:	113
III.5.1.2/ Les réacteurs BALLESTRA	113
III.5.1.3/ Le stabilisateur de l'acide sulfonique:	113
III.5.1.4/ L'agitateur de la pate SLURRY :	113
II.5.1.5/ La cuve de vieillissement:	114
III.5.2/ Comparaison du devis :	114
<b>IV/ Conclusion générale et perspectives :</b>	<b>115</b>

## I/ Introduction:

Soit une société industrielle exerçant des activités rémunératrices dans un domaine bien déterminé de la chimie. S'il en est ainsi, c'est que la dite société dispose des matières premières avantageuses, des connaissances techniques indispensables à la bonne exploitation de ses installations, d'un personnel compétent, et qu'en plus, dans le marché auquel elle s'adresse, elle écoule sa production à une clientèle satisfaisante.

Une telle situation ne peut être que temporaire, puisque dans un régime économique de libre concurrence, il se trouvera certainement demain une autre société industrielle exploitant une technique améliorée ou différente, susceptible d'alimenter le même marché avec des produits de qualité identique mais à moindre prix ou de prix identique mais de qualité supérieure.

Aucune société ne peut donc adopter une position statique dans le concert de la vie industrielle. L'efficacité de production doit être systématiquement et perpétuellement reconsidérée; il y'a obligation de perfectionner les installations de fabrication en adoptant des améliorations aux procédés existants et de promouvoir l'apparition de produits nouveaux en développant des produits originaux.


Pour le cas de nos sociétés nationales ou privées, ayant importé des procédés de fabrication sans avoir participé à leurs études, il serait illogique et sans effet d'entreprendre des travaux d'amélioration sans passer par l'étape de maîtrise et de connaissance de ces procédés. Donc un travail d'information concernant ces procédés s'impose et doit être établi le plus rapidement possible.

Par ce travail de recherche, nous essayons d'ouvrir un portail de l'industrie de détergent en poudre, en faisant l'étude technique du procédé de fabrication depuis les matières premières jusqu'au produit fini, en désignant le gros matériel et en estimant le devis d'investissement par le biais de ce dernier.



## II- L'étude technique de fabrication du détergent en poudre :

L'étude de fabrication de détergent en poudre comporte essentiellement trois unités de production:

- \* Unité de production de SO<sub>3</sub>.
- \* Unité de production de la matière active R-  SO<sub>3</sub>Na.
- \* Unité de mise en oeuvre de détergent.

### II-1 Unité de production de l'anhydride sulfurique: (fig II-1)

Les principales opérations unitaires de cette unité sont:

- \* Le stockage du Soufre liquide.
- \* La filtration de l'air .
- \* La réaction d'oxydation du soufre S en SO<sub>2</sub>.
- \* La conversion de SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> dans un convertisseur catalytique.
- \* Les récupérations thermiques des réactions exothermiques.

Depuis que l'on a réussi à stabiliser l'anhydride sulfurique au point de pouvoir l'utiliser sans difficulté, il s'est introduit dans les pratiques industrielles comme moyen de sulfonation extrêmement efficace. Cette méthode présente l'avantage de ne pas produire d'eau et de ne pas utiliser un excès de réactif.

La préparation de l'anhydride sulfurique se divise en deux phases:

#### 1ère phase : Purification de l'air

L'air arrive au filtre (1) pour se débarrasser des poussières, passe à travers le compresseur (2) qui s'achemine aux unités de prérefroidissement (3) et de refroidissement (4) (0°C). Le refroidissement se fait avec le glycoléthylique.

L'air sortant de (4) atteint l'appareil de déshumidification silicagel (5) qui est composé d'une colonne d'absorption et d'une unité de régénération.

#### 2ème phase :

Elle concerne la production de SO<sub>2</sub> et de SO<sub>3</sub> (fig II-1) . L'air une fois desséché et refroidi, est envoyé au four de combustion (8) , ou il rencontre en contre courant le Soufre liquide en (6). Il est ensuite poussé par une pompe à volume contrôlé (7) et transformé en SO<sub>2</sub> .



Le SO<sub>2</sub> après avoir quitté le four (8) passe à l'unité de refroidissement (9) qui fonctionne aussi en tant que préchauffeur dans la phase de démarrage .

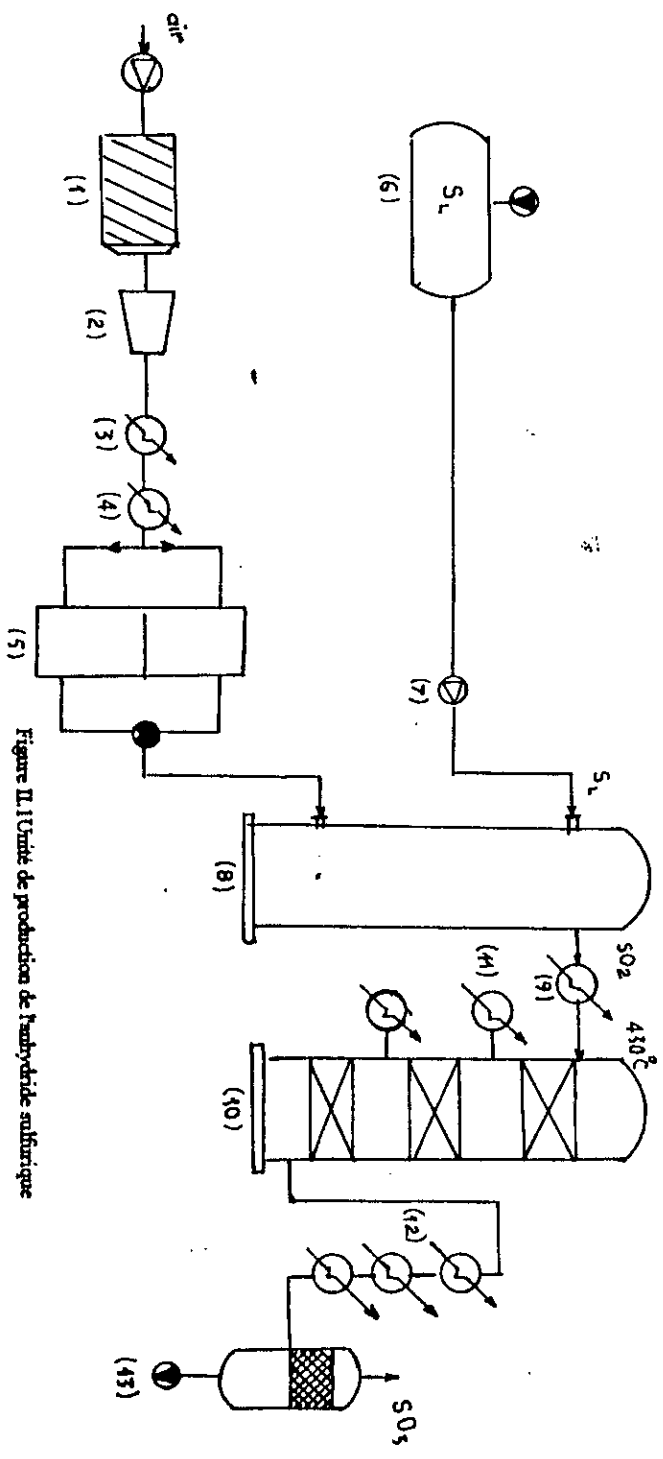
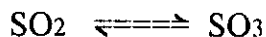


Figure II.1 Unité de production de l'anhydride sulfurique

- (1) Filtre
- (2) Compresseur
- (3) Unité de refroidissement
- (4) Unité de refroidissement
- (5) déshydratateur Sulfurique
- (6) Bac de stockage du soufre liquide
- (7) Pompe à volume contrôlé
- (8) Four de combustion
- (9) Unité de refroidissement
- (10) Tour de catalyse
- (11), (12) Unités de refroidissement
- (13) Filtre

Le SO<sub>2</sub> passe ensuite dans la tour de catalyse ou il est transformé en SO<sub>3</sub> (~ 96 %). Le catalyseur utilisé est le V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> :



La chaleur de réaction est dispersée par les unités de refroidissement (11) .

Le SO<sub>3</sub> sort de la tour de catalyse à une température de 440°C il est ensuite refroidi jusqu'à 50°C par les unités de refroidissement (12) . Il passe ensuite à travers le filtre (13) et il est envoyé aux réacteurs de sulfonation.

### II-1-1/ La combustion du soufre S en anhydride sulfurique SO<sub>2</sub>:

Les propriétés des matières premières sont données dans le tableau II-1.

**Tableau II-1.** propriétés des matières premières (ref.2)

Matières premières	Propriétés
Soufre : S	couleur : jaune à température ambiante: solide. point d'ébullition: 444,6°C point de fusion : 120°C. pureté: 99,99%.
Oxygène: O <sub>2</sub> de l'air	teneur volumique: 20,9% . teneur massique 23,2% Teb: - 183°C.

Le soufre, précédemment, était transporté sous forme solide et manutentionné au moyen d'un appareillage conventionnel pour pulvérulents.

Actuellement, il est de plus en plus transporté et stocké à l'état liquide pour différentes raisons liées à la facilité de manutention, au gain de main d'oeuvre, à l'absence de poussière et donc à la propreté de l'environnement industriel.

Le soufre bout titrant suivant les origines de 99,90 à 99,99% , puis il est transporté dans un appareillage chauffé où il est maintenu à une température de 130 à 145°C; la figure II-2 montrant la variation de la viscosité dynamique du soufre en fonction de la température indique qu'il est important de travailler dans cette zone, car en dehors de celle ci des difficultés apparaissent lors du pompage du soufre ou lors de la pulvérisation faite en vue de sa combustion.

La Figure II.3 montre une Installation de stockage du soufre à l'état fondu

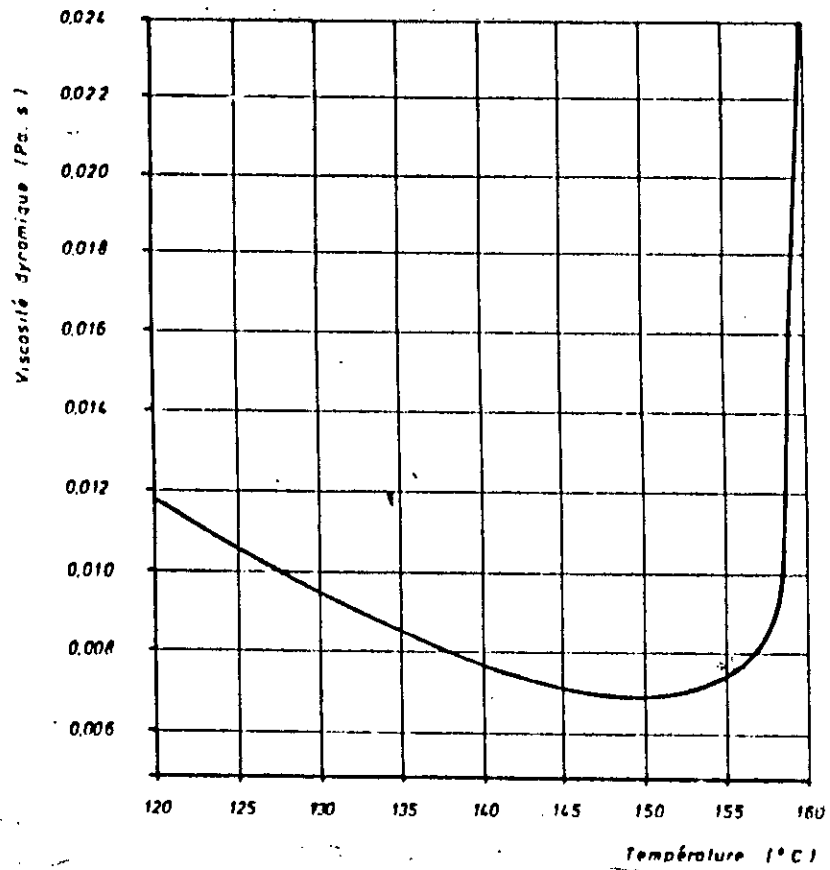


Fig II-2 : Viscosité dynamique du soufre en fonction de la température (ref.2)

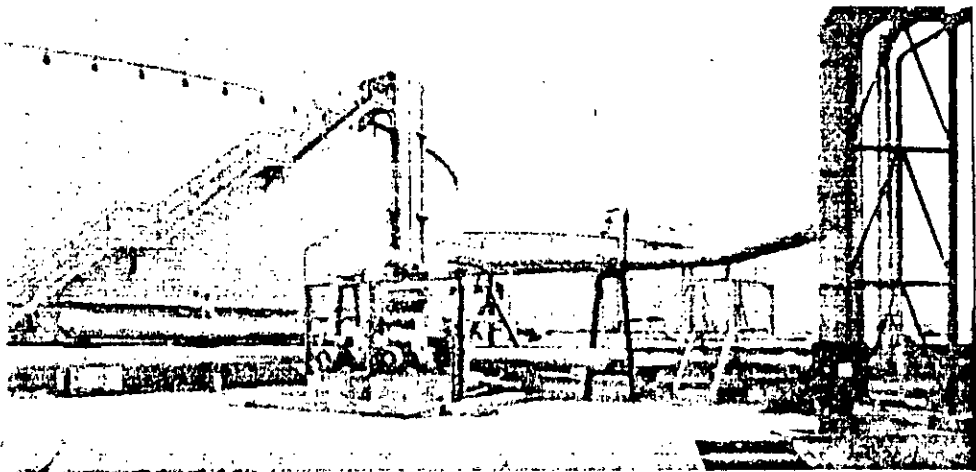
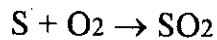


Figure II.3 Installation du stockage du soufre à l'état fondu

Réaction chimique:



Cette réaction libère une énergie thermique importante (297 kJ/mole ou 9253 kJ/kg de soufre).

L'évolution du matériel industriel s'est plutôt dirigée vers la simplification de la construction des brûleurs et des fours tout en augmentant la capacité de combustion par unité de volume de la chambre de combustion.

Les réalisations industrielles depuis 1920 consistent pour la majeure partie en une pulvérisation sous pression du soufre liquide dans une chambre de combustion soit verticale, soit horizontale.

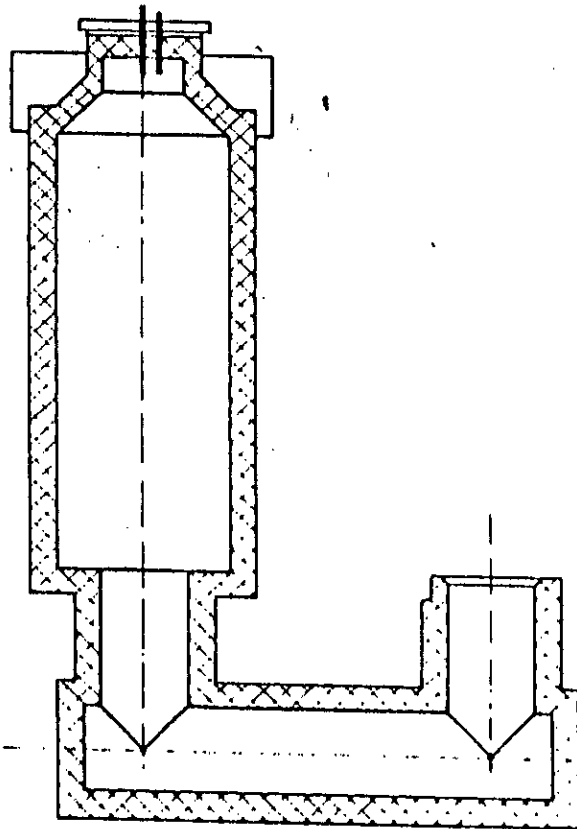
Tableau II-2. caractéristiques des fours de combustion du soufre (ref.2)

Année de construction	Type	Dimensions extérieures du Four	Capacité de combustion (T de S/j.m3 de chambre)	Capacité de combustion (T de S/j/four)	Puissance thermique (KW/m3)
1956	Vertical avec pulvérisateur	D=3,4 m H = 12,5 m	0,85	60	93
1963	Horizontal avec pulvérisateur	D=2,4 m L=7,0 m	5	65	523
1973	Horizontal avec brûleur	D=2,4 m L=3,75 m	8,5	60	884

a/ Four vertical avec pulvérisateur sous pression: (figure II-4)

Ce four comporte une chambre de combustion cylindrique construite en tôle d'acier ordinaire, garnie intérieurement de briques réfractaires et calorifugées extérieurement.

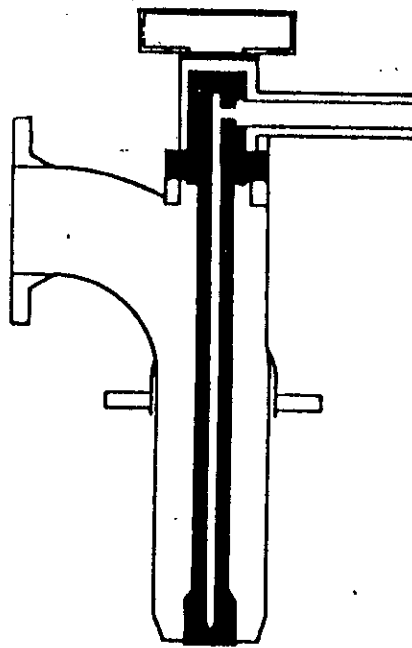
Le soufre liquide est injecté au moyen de la canne à orifice dessinée à la figure II-5.



**Figure II-4 . Four vertical de combustion de soufre avec pulvérisation sous pression (ref.2)**

**\*Les caractéristiques principales du four vertical:**

- Pression d'injection du soufre liquide : 5 bar.
- Température du soufre liquide : 135-140 °C.
- Température de l'air de combustion: 300°C.
- Température des gaz de combustion : 1250 -1300 °C.
- Teneur en SO<sub>2</sub> des gaz de combustion : 11,5-12 %.



**Figure II-5.** Canne d'injection de soufre liquide.(ref.2)

b/Four horizontal avec pulvérisation sous pression : (Figure II-6)

C'est un cylindre en tôle d'acier ordinaire avec briquetage intérieur et calorifuge extérieur. Le soufre y est injecté et pulvérisé par un orifice calibré.

c/Aspects auxiliaires de la combustion du soufre:

**\*Qualité du soufre:**

La pureté du soufre a une incidence directe sur la combustion et la production du gaz  $SO_2$ . Si le soufre de départ contient trop de matières non combustibles (teneur en cendres supérieure à 1%), il est absolument nécessaire de procéder à une filtration du soufre liquide sans quoi les poussières entraînées avec le gaz produit, qui ne subit pas de dépoussiérage dans un électrofiltre, colmatent rapidement le lit catalytique assurant la conversion  $SO_2/SO_3$  en augmentant considérablement la perte de charge dans ce lit ce qui provoquerait une diminution du rendement de conversion.

De même certaines qualités de soufre contiennent des quantités plus ou moins importantes (0,1 à 0,5 %) de matières bitumineuses donnant lieu à la formation d'eau lors de la combustion, ce qui donne lieu à l'acide sulfurique dans la phase gazeuse. L'acide ainsi formé se condense dans le courant gazeux sous forme d'un brouillard aux endroits de l'installation où la température descend en dessous du point de rosée compte tenu de la pression partielle du  $H_2SO_4$  dans le mélange gazeux.

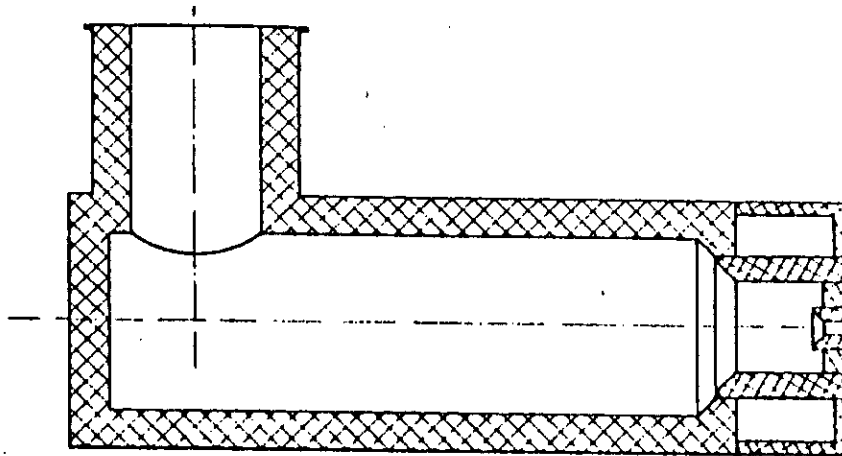
**\*Formation des peroxydes:**

La combustion du soufre s'accompagne de la production de peroxydes d'azote qui est entraîné avec l'anhydride sulfureux dans le procédé.

Pour les fours à pulvérisation produisant des gaz à 10 - 12% de  $SO_2$ , la formation de  $NO_2$  est moins importante pour des températures de combustion inférieures à  $1000^\circ C$ .

La figure II-7 donne l'évolution de la production de peroxyde d'azote en fonction de la teneur de  $SO_2$  des gaz et de la température de combustion. On choisira en conséquence le débit d'air de combustion sachant que celle-ci et la température théorique de combustion évoluent en fonction du pourcentage de  $SO_2$  dans les gaz comme l'indique la figure II-8.





**Figure II-6.** Four horizontal de combustion de soufre avec pulvérisateur sous pression. (ref.2)

**\*Principales caractéristiques:**

- Pression d'injection du soufre liquide : 15 bar.
- Température du soufre liquide : 135-140 °C.
- Température de l'air de combustion: 200°C.
- Température de gaz de combustion : 950 - 1000°C.
- Teneur en SO<sub>2</sub> des gaz de combustion : 8,5 -9 %.

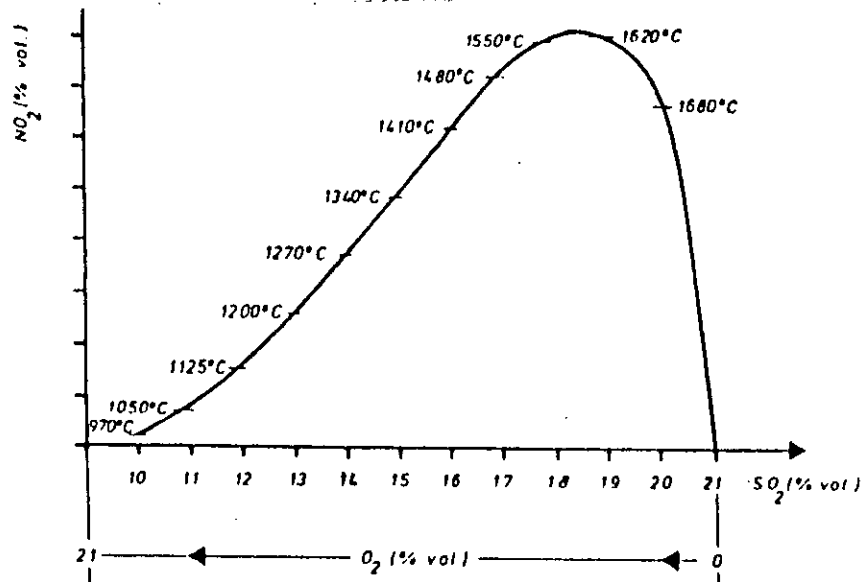


Figure II-7. Formation des peroxydes d'azote en fonction de la température et de la concentration en SO<sub>2</sub> des gaz produits.(ref.2)

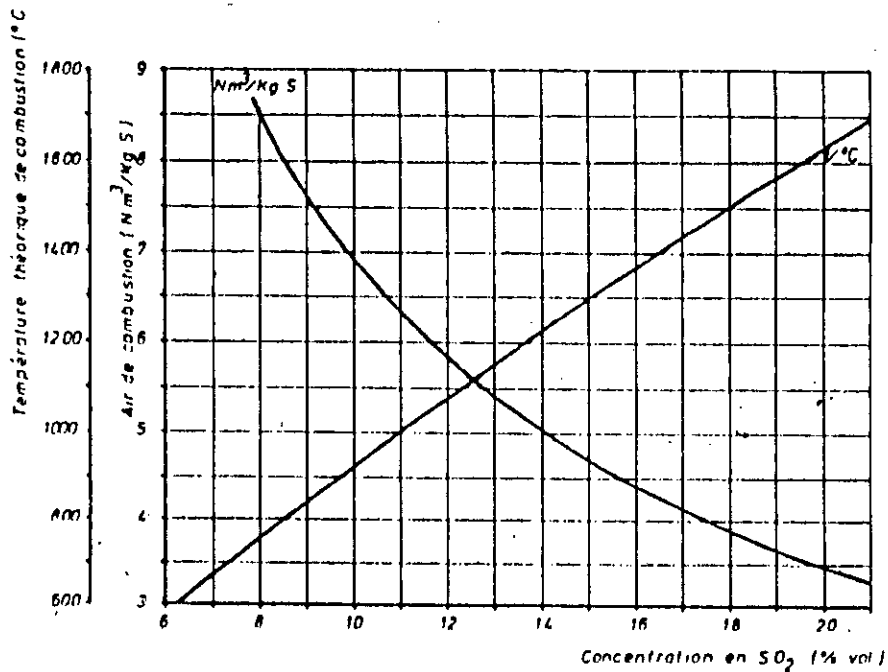


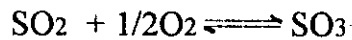
Figure II-8. Température et débit d'air de combustion requis en fonction de la concentration en SO<sub>2</sub> des gaz produits.(ref.2)

## II-1-2/ Etude de la conversion catalytique du SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub>:

### II-1-2-1/ Etat d'agrégation des réactifs:

La conversion SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> se fait à l'état gazeux dans un milieu homogène :

**-Réaction :**



La réaction s'accompagne d'une diminution du nombre de moles, donc d'une diminution de volume, toute autre condition restant constante.(égale)

### II-1-2-2/ Thermodynamique de la réaction :

La thermodynamique de la réaction chimique invoque, d'une part la variation d'enthalpie  $\Delta H$  du système et d'autre part sa variation d'entropie  $\Delta S$  et que, suivant le sens de ces variations, les possibilités de transformation chimique sont celles présentées schématiquement à la figure II-9

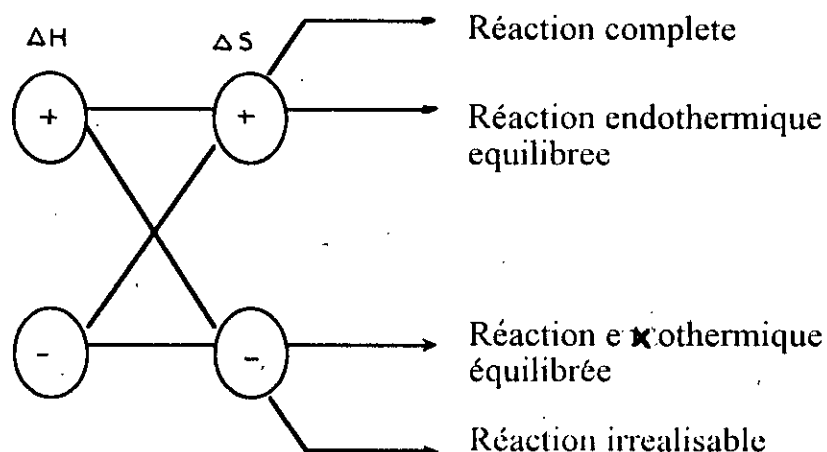


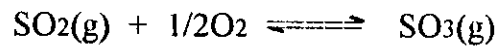
Figure II-9. Possibilités de transformations chimiques

Dans le cas de l'oxydation de l'anhydride sulfureux, il y'a simultanément diminution d'enthalpie et d'entropie . On a donc affaire a une réaction exothermique et limitée à un équilibre. Par conséquent, à priori, on peut dire que la réalisation de cette réaction devra tenir compte des facteurs pression et température avec éventuellement tout ce qui cela comporte comme exigence dans la conception du matériel.

Du point de vue cinétique la réaction est très lente d'où son aspect catalytique.

II-1-2-3/ Etude thermodynamique de la conversion SO<sub>2</sub> / SO<sub>3</sub>:

a/ Constante d'équilibre :



$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5}} \quad [\text{II.1}]$$

K<sub>p</sub> n'est fonction que de la température.

P<sub>SO<sub>3</sub></sub>, P<sub>SO<sub>2</sub></sub> et P<sub>O<sub>2</sub></sub> : pressions partielles.

La mise en équation du problème se fait en supposant le milieu réactionnel à la pression atmosphérique (1,013.10<sup>5</sup> Pa) et à la température T (K) , et on admet que son comportement satisfait à la loi des gaz parfaits .

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p = -2,303 RT \log K_p \quad [\text{II.2}]$$

ΔG<sub>T</sub> : La variation de l'énergie libre en J/mole

R = 8,314 J/mole.K

$$\Delta G_T = -19,147 T \log K_p \quad [\text{II.3}]$$

Pour des températures constantes:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T \quad [\text{II.4}]$$

où : ΔH<sub>T</sub> et ΔS<sub>T</sub> représentent les variations d'enthalpie et d'entropie des composants du système.

$$\text{Log } K_p = - \Delta H_T / 19,147 + - \Delta S_T / 19,147 \quad [\text{II.5}]$$

avec :

$$\Delta H_T = [\text{HSO}_3]_T - [\text{HSO}_2]_T - 0,5[\text{HO}_2]_T \quad [\text{II.6}]$$

Pour un gaz i on démontre qu'à pression constante:

$$[\text{Hi}]_T = H^{\circ}_i + \int_{298}^T C_{pi} dT \quad [\text{II.7}]$$

Avec:

$H_i$  : enthalpie du gaz dans les conditions standard (298 K ,  $1,013 \cdot 10^5$  Pa)

$C_{pi}$  : la capacité calorifique spécifique molaire de ce gaz en J/mole .K.

d'où :

$$[\text{HSO}_3] = [\text{HSO}_3]^{\circ}_T + \int_{298}^T C_{p\text{SO}_3} dT \quad [\text{II.8}]$$

$$[\text{HSO}_2] = [\text{HSO}_2]^{\circ}_T + \int_{298}^T C_{p\text{SO}_2} dT \quad [\text{II.9}]$$

$$[\text{HO}_2] = [\text{HO}_2]^{\circ}_T + \int_{298}^T C_{p\text{O}_2} dT \quad [\text{II.10}]$$

$$\Rightarrow \Delta H_T = H^{\circ}_{\text{SO}_3} - H^{\circ}_{\text{SO}_2} - 0,5 H^{\circ}_{\text{O}_2} + \int_{298}^T C_{p\text{SO}_3} dT - \int_{298}^T C_{p\text{SO}_2} dT - 0,5 \int_{298}^T C_{p\text{O}_2} dT$$

$$= \Delta H^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad [\text{II.11}]$$

avec :

$$\Delta H^\circ = H^\circ \text{SO}_3 - H^\circ \text{SO}_2 - 0,5 H^\circ \text{O}_2$$

et  $\Delta C_p = C_p \text{SO}_3 - C_p \text{SO}_2 - 0,5 C_p \text{O}_2$

De la même façon on obtient:

$$\Delta S_T = \Delta S^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad [\text{II.12}]$$

avec:

$$\Delta S^\circ = S^\circ \text{SO}_3 - S^\circ \text{SO}_2 - 0,5 S^\circ \text{O}_2$$

d'où on obtient :

$$\text{Log } K_p = (1/19,147) \cdot [-\Delta H^\circ/T + \Delta S] - 1/T \int_{298}^T \Delta C_p dT + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad [\text{II.13}]$$

Le tableau II-3 donne les  $H_i^\circ$ ,  $S_i^\circ$  et les  $C_{pi}$ .

**Tableau II-3.** Enthalpies, Entropies standards et chaleurs spécifiques de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{SO}_3$  (ref.2)

Gaz	$H^\circ$ J/mole	$S^\circ$ J/mole.K	$C_p$ [J/mole.K]
SO2	-296938	248,02	$33,98 + 28,57 \cdot 10^{-5} T - 8,80 \cdot 10^{-9} T^2$
O2	0	205,28	$25,66 + 4,52 \cdot 10^{-5} T - 3,37 \cdot 10^{-9} T^2$
SO3	-393140	267,12	$34,33 + 42,86 \cdot 10^{-5} T - 13,21 \cdot 10^{-9} T^2$

Le tableau II-4 donne les résultats de calcul entrepris avec des données numériques moyennes choisis parmi les références bibliographiques les plus crédibles .

Les valeurs obtenues sont présentées au diagramme de la figure II-10 qui montre la réalisation de la réaction à de faibles températures .

Mais l'activité catalytique n'est appréciable qu'au delà d'un certain seuil de température ( entre 650K et 1000K) .

Dans cet intervalle la variation de  $\text{Log}K_p$  est linéaire en fonction de  $1/T$  comme le montre la figure II.11.

Dans ce même intervalle  $K_p$  satisfait avec une très bonne approximation à la relation :

$$\text{Log } K_p = 5076/T - 4,848 \quad [\text{II.14}]$$

#### **b/ Influence de la pression:**

Considérons à l'instant initial un mélange gazeux soumis à la conversion. Pour respecter les conditions industrielles de réaction, nous supposerons que ce mélange contient  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  et des gaz inertes. Nous raisonnerons sur un mélange de 100 moles contenant initialement a moles de  $\text{O}_2$ , b moles de  $\text{SO}_2$  et C moles de gaz inertes.

A un instant t quelconque ultérieur, il s'est formé  $\text{SO}_3$  dont la quantité représente d moles.

Nous définissons le degré d'avancement de la réaction X:

$$X = d/b = (\text{quantité de } \text{SO}_2 \text{ transformé en } \text{SO}_3) / (\text{quantité initiale de } \text{SO}_2)$$

d'où:

$$d = X.b \quad 0 \leq X \leq 1$$

Tableau II.4 Calculs thermodynamiques de la réaction



Température (K)	Enthalpie de réaction $\Delta H_T$ (J/mol)	Variation entropique $\Delta S_T$ (J/mol.K)	Energie libre de réaction $\Delta G_T$ (J/mol)	log $K_p$	$K_p$ (atm) <sup>-0,5</sup>
300	- 98 998	- 94,05	- 70 784	12,32291	2,103.10 <sup>12</sup>
325	- 99 078	- 94,35	- 68 413	10,99397	9,862.10 <sup>10</sup>
350	- 99 141	- 94,60	- 66 051	9,85623	7,182.10 <sup>9</sup>
375	- 99 186	- 94,65	- 63 692	8,87060	7,423.10 <sup>8</sup>
400	- 99 216	- 94,71	- 61 332	8,00804	1,019.10 <sup>8</sup>
425	- 99 232	- 94,73	- 58 970	7,24672	1,765.10 <sup>7</sup>
450	- 99 236	- 94,73	- 56 606	6,56976	3,713.10 <sup>6</sup>
475	- 99 227	- 94,71	- 54 240	5,96383	9,201.10 <sup>5</sup>
500	- 99 208	- 94,67	- 51 871	5,41819	2,619.10 <sup>5</sup>
525	- 99 181	- 94,63	- 49 502	4,92451	8,405.10 <sup>4</sup>
550	- 99 144	- 94,57	- 47 132	4,47561	2,990.10 <sup>4</sup>
575	- 99 099	- 94,49	- 44 765	4,06602	1,164.10 <sup>4</sup>
600	- 99 048	- 94,41	- 42 400	3,69074	4,906.10 <sup>3</sup>
625	- 98 991	- 94,32	- 40 038	3,34574	2,212.10 <sup>3</sup>
650	- 98 928	- 94,23	- 37 680	3,02759	1,066.10 <sup>3</sup>
675	- 98 860	- 94,12	- 35 327	2,73339	5,412.10 <sup>3</sup>
700	- 98 787	- 94,01	- 32 978	2,46051	2,887.10 <sup>2</sup>
725	- 98 711	- 93,90	- 30 634	2,20681	1,610.10 <sup>2</sup>
750	- 98 631	- 93,78	- 28 293	1,97023	9,337.10 <sup>1</sup>
775	- 98 548	- 93,67	- 25 956	1,74918	5,613.10 <sup>1</sup>
800	- 98 462	- 93,55	- 23 622	1,54215	3,485.10 <sup>1</sup>
825	- 98 374	- 93,44	- 21 290	1,34779	2,227.10 <sup>1</sup>
850	- 98 284	- 93,22	- 18 960	1,16498	1,462.10 <sup>1</sup>
875	- 98 191	- 93,21	- 16 631	0,99268	9,833.10 <sup>0</sup>
900	- 98 097	- 93,10	- 14 303	0,83001	6,761.10 <sup>0</sup>
925	- 98 001	- 93,00	- 11 975	0,67613	4,744.10 <sup>0</sup>
950	- 97 904	- 92,90	- 9 647	0,53036	3,391.10 <sup>0</sup>
975	- 97 805	- 92,81	- 7 319	0,39205	2,466.10 <sup>0</sup>



Tableau II.4 (suite)

Température (K)	Enthalpie de réaction $\Delta H_T$ (J/mol)	Variation entropique $\Delta S_T$ (J/mol.K)	Energie libre de réaction $\Delta G_T$ (J/mol)	$\log K_p$	$K_p$ (atm) <sup>-0,5</sup>
1 000	- 97 705	- 92,71	- 4 991	0,26067	1,823.10 <sup>0</sup>
1 025	- 97 604	- 92,63	- 2 663	0,13569	1,367.10 <sup>0</sup>
1 050	- 97 501	- 92,54	- 337	0,01676	1,039.10 <sup>0</sup>
1 075	- 97 398	- 92,45	1 988	-0,09658	8,006.10 <sup>-1</sup>
1 100	- 97 294	- 92,37	4 311	-0,20468	6,242.10 <sup>-1</sup>
1 125	- 97 188	- 92,28	6 630	-0,30779	4,923.10 <sup>-1</sup>
1 150	- 97 082	- 92,20	8 946	-0,40628	3,924.10 <sup>-1</sup>
1 175	- 96 975	- 92,11	11 256	-0,50032	3,160.10 <sup>-1</sup>
1 200	- 96 867	- 92,02	13 560	-0,59017	2,569.10 <sup>-1</sup>
1 225	- 96 758	- 91,93	15 857	-0,67606	2,108.10 <sup>-1</sup>
1 250	- 96 649	- 91,84	18 148	-0,75826	1,745.10 <sup>-1</sup>
1 275	- 96 539	- 91,74	20 432	-0,83695	1,456.10 <sup>-1</sup>
1 300	- 96 429	- 91,64	22 709	-0,91233	1,224.10 <sup>-1</sup>
1 325	- 96 318	- 91,55	24 981	-0,98468	1,036.10 <sup>-1</sup>
1 350	- 96 208	- 91,45	27 248	-1,05414	8,828.10 <sup>-2</sup>
1 375	- 96 097	- 91,35	29 512	-1,12097	7,569.10 <sup>-2</sup>
1 400	- 95 987	- 91,26	31 777	-1,18545	6,525.10 <sup>-2</sup>
1 425	- 95 877	- 91,17	34 045	-1,24778	5,652.10 <sup>-2</sup>
1 450	- 95 769	- 91,10	36 320	-1,30821	4,918.10 <sup>-2</sup>
1 475	- 95 661	- 91,03	38 606	-1,36698	4,296.10 <sup>-2</sup>
1 500	- 95 555	- 90,98	40 909	-1,42438	3,764.10 <sup>-2</sup>

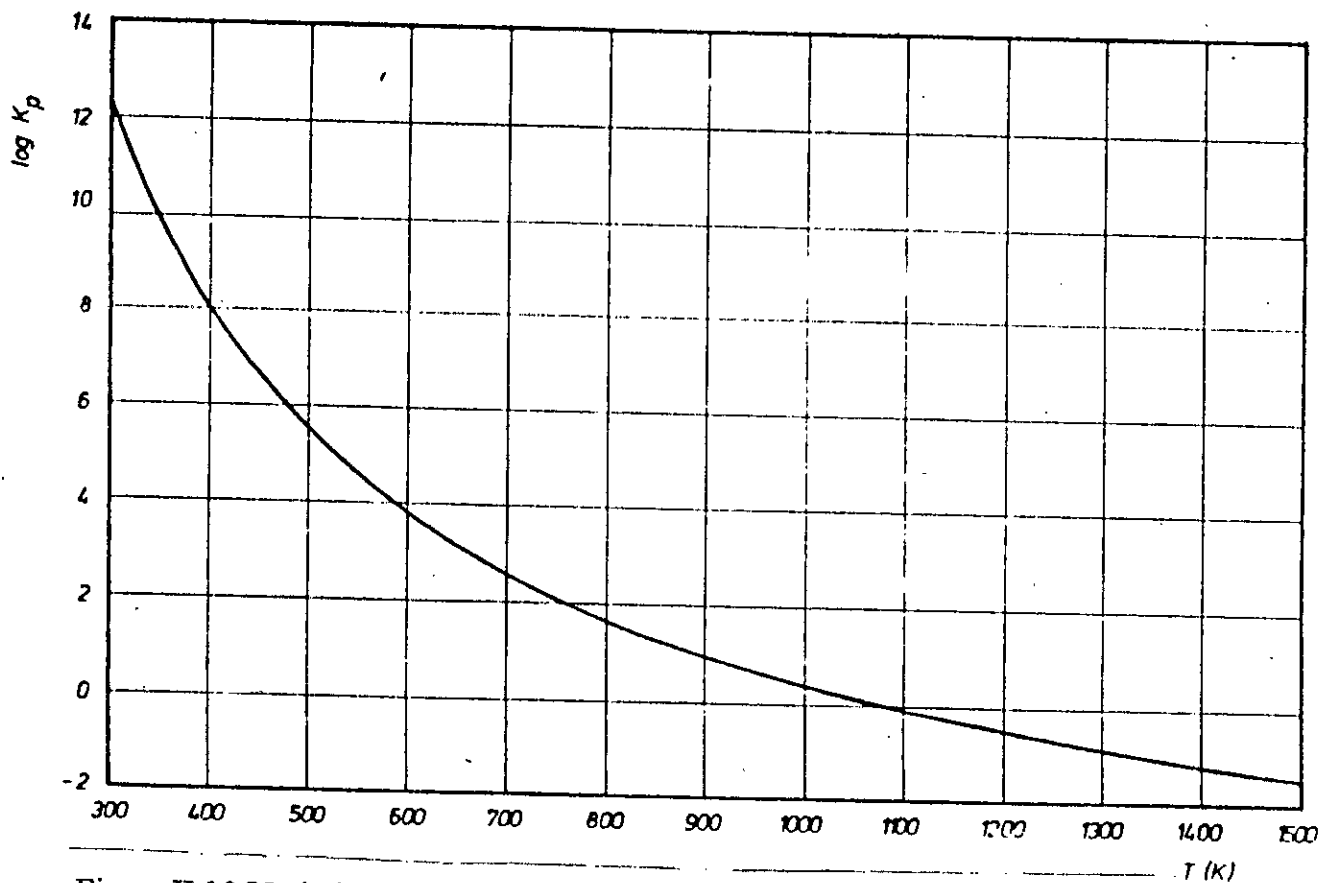


Figure II.10 Variation de la constante d'équilibre en fonction de la température. (réf 2)

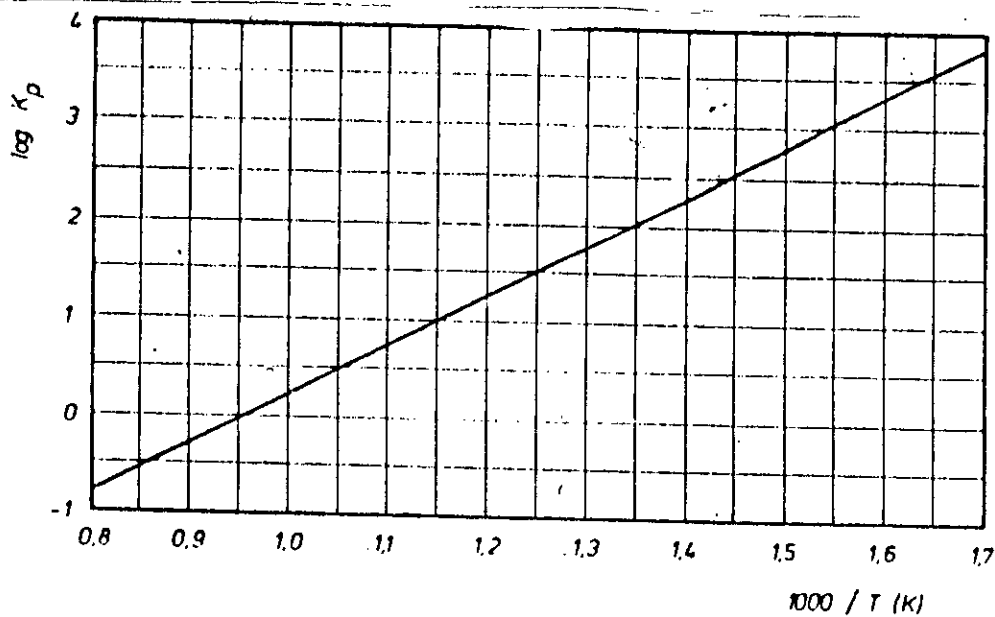


Figure II.11 Variation de la constante d'équilibre dans l'intervalle de température industriellement exploité. (réf 2)

On dresse le tableau II-5 du bilan suivant :

Tableau II-5. Tableau de bilan

Element	O2	SO2	Gaz inertes	SO3	total mole NT
Nombre de mole initiales No	a	b	c	0	a+b+c=100
a t quelconque N	a-d/2	b-d	c	d	a+b+c-d/2 =100-d/2

En désignant par P la pression à laquelle la conversion est effectuée et en admettant que la loi de Dalton soit applicable, on obtient après le calcul :

$$K_p = \frac{X}{1-X} \left[ \frac{200 - bX}{2a - bX} \right]^{0.5} \frac{1}{P^{0.5}} \quad [II.15]$$

qu'on peut écrire sous la forme :

$$X = \frac{K_p}{K_p + \left[ \frac{200 - bX}{2a - bX} \right]^{0.5} \frac{1}{P^{0.5}}} \quad [II.16]$$

On remarque que le taux de conversion est affecté non seulement par la pression mais aussi par l'importance relative des teneurs en O<sub>2</sub> et en SO<sub>2</sub>.

La figure II-12 donne la variation du taux de conversion en fonction de la pression pour un mélange contenant initialement en volume 7% de SO<sub>2</sub> et 11% d'O<sub>2</sub> dans une gamme de température correspondant à une bonne activité du catalyseur.

On constate que des fortes augmentations de pression ne modifient pas de manière déterminante l'ordre de grandeur du taux de conversion.

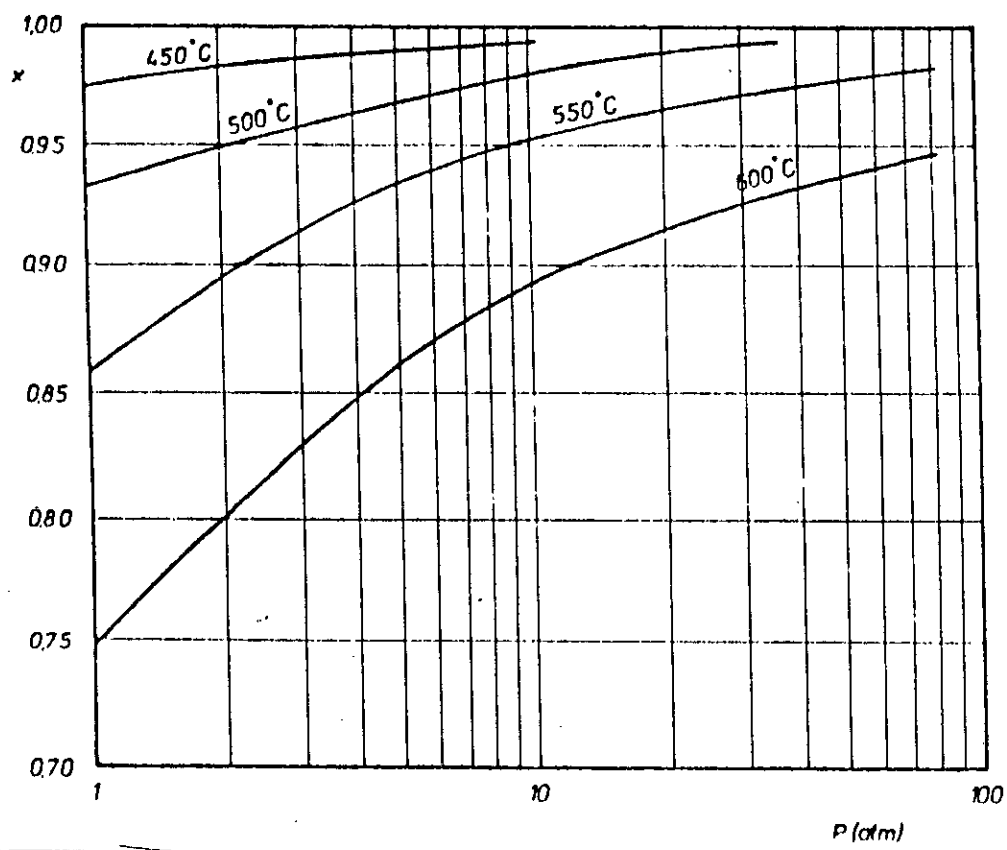


Figure II.12 Variation du taux de conversion en fonction de la pression.

On sait d'autre part que dans des installations industrielles la teneur en SO<sub>2</sub> des gaz est entre 5 et 12% et par conséquent les volumes gazeux à traiter sont très importants ce qui suppose un appareillage de grand volume; et comme la forte augmentation de la pression n'influe pas sur le taux de conversion on travaille industriellement à pression atmosphérique, la pression des gaz devant uniquement servir à vaincre les pertes de charge dans l'appareillage de fabrication ; d'où l'on peut mettre avec une bonne approximation P=1atm et en remplaçant dans les formules précédentes:

$$K_p = \frac{X}{1-X} \sqrt{\frac{200 - bX}{2a - bX}} \quad [II.17]$$

$$X = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{200 - bX}{2a - bX}}} \quad [II.18]$$

**c/ Calcul théorique du taux de conversion et de la température de réaction:**

Pour une pression donnée, toute valeur de K<sub>p</sub> est déterminée par une et une seule température ( Tableau II-4 ou Figure II-10 ), il est donc possible de déterminer pour chaque valeur de K<sub>p</sub> la température de réaction .

On obtient ainsi, couple par couple, les valeurs correspondantes de X et de T.

Afin de tracer : X = f( lnK<sub>p</sub> ) et X= f(T) il faut connaître la composition du gaz a et b.

Pour chaque valeur de X : 0 ≤ X ≤ 1 on calcule K<sub>p</sub> ( Soit par la figure II-10 ou le tableau II-4) sinon par voie numérique(formule II.18)

Pour le domaine d'activite du catalyseur, on calcul T pour chaque valeur de K<sub>p</sub> par la formule II-14.

ou en utilisant le tableau II-4 ou la figure II-10 .

Dans l'industrie les valeurs de a et b les plus utilisées sont respectivement:

(a=14 , b=7) ; (a=8 , b=11) ; (a=9 , b=12) ; (a=12 , b=9) .

Considérons par exemple le gaz provenant d'une installation de combustion de soufre et supposons que les fractions molaires de ce gaz en O<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> soient respectivement a=14% et b=7%.

Les résultats des calculs sont reproduits au tableau II-6 et représentés graphiquement par les diagrammes de la figure II-13 et la figure II-14 .

#### II-1.2.2 Etude cinétique de la conversion SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>:

La réaction étant très lente, elle est accélérée par voie catalytique.

Le catalyseur utilisé est l'oxyde de vanadium, dont la composition varie selon son origine mais généralement on trouve les trois composantes classiques de tous catalyseur :

- Un support poreux qui est soit la Silice naturel ( KIESELGUHR ), soit un précipité (gel de Silice).
- La substance catalytique, l'oxyde de Vanadium dispersé dans le support poreux.
- Un ou des promoteurs: Sels de métaux alcalins parmi lesquels le Potassium à la préférence.

Les formules de composition se situent dans les limites ci-après:

V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5 a 9%
SiO <sub>2</sub>	50 a 70%
K <sub>2</sub> O	8 a 12%
Na <sub>2</sub> O	1 a 2%
SO <sub>3</sub>	12 a 20%

La figure II-15 montre un échantillon d'un catalyseur industriel fabriqué sous forme cylindrique de 4 à 8 mm de diamètre et de 6 à 25 mm de longueur; il est actif à partir de 400°C et sa durée de vie est de l'ordre de 10 ans.

x	bx	$\sqrt{\frac{200 - bx}{2a - bx}}$	$\frac{x}{1 - x}$	$K_p$ (atm) <sup>-0,5</sup>	log $K_p$	T	
						(K)	(°C)
0,10	0,700	2,702	0,111	$3,000 \cdot 10^{-1}$	-0,5229	1182	909
0,20	1,400	2,732	0,250	$6,830 \cdot 10^{-1}$	-0,1656	1092	819
0,30	2,100	2,764	0,429	$1,186 \cdot 10^0$	0,0741	1039	766
0,40	2,800	2,797	0,667	$1,866 \cdot 10^0$	0,2709	998	725
0,50	3,500	2,832	1,000	$2,832 \cdot 10^0$	0,4521	965	692
0,60	4,200	2,868	1,500	$4,302 \cdot 10^0$	0,6337	933	660
0,70	4,900	2,906	2,333	$6,780 \cdot 10^0$	0,8312	900	627
0,75	5,250	2,926	3,000	$8,778 \cdot 10^0$	0,9434	884	611
0,80	5,600	2,946	4,000	$1,178 \cdot 10^1$	1,0711	865	592
0,85	5,950	2,967	5,667	$1,681 \cdot 10^1$	1,2256	843	570
0,90	6,300	2,988	9,000	$2,689 \cdot 10^1$	1,4296	816	543
0,92	6,440	2,996	11,50	$3,445 \cdot 10^1$	1,5372	801	528
0,94	6,580	3,005	15,67	$4,709 \cdot 10^1$	1,6729	786	513
0,96	6,720	3,014	24,00	$7,234 \cdot 10^1$	1,8594	764	491
0,97	6,790	3,018	32,33	$9,759 \cdot 10^1$	1,9894	748	475
0,98	6,860	3,023	49,00	$1,481 \cdot 10^2$	2,1706	730	457
0,985	6,895	3,025	65,67	$1,987 \cdot 10^2$	2,2982	718	445
0,99	6,930	3,027	99,00	$2,997 \cdot 10^2$	2,4767	699	426
0,995	6,965	3,029	199,0	$6,028 \cdot 10^2$	2,7802	672	399

Tableau II.6 Variation de la constante d'équilibre en fonction du taux de conversion et de la température

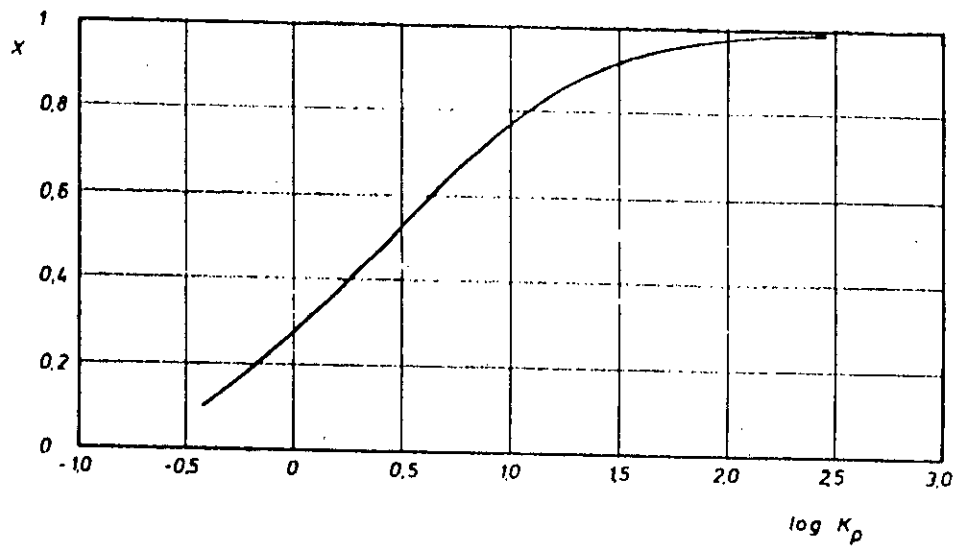


Figure II.13 Variation du taux de conversion en fonction de la constante d'équilibre pour un gaz caractérisé par  $a=14$  et  $b=7$ .

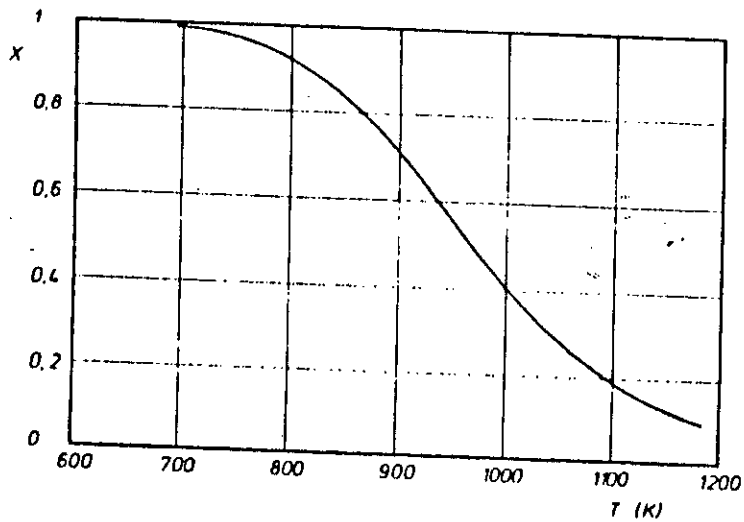


Figure II.14 variation du taux de conversion en fonction de la température pour un gaz caractérisé par  $a=14$  et  $b=7$  .(réf 2)



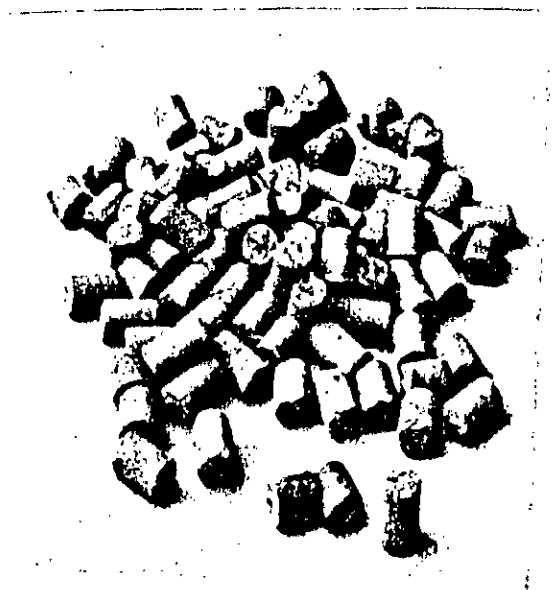


Figure II.15. Catalyseur utilisé pour la conversion industrielle  $\text{SO}_2 / \text{SO}_3$  .(réf 2)

## **a/ Mécanisme de l'action catalytique:**

Les étapes de la réaction catalytique sont :

- Diffusion externe de  $\text{SO}_2$  et  $\text{O}_2$  au milieu réactionnel régie par la loi de Fick, mais, lorsque le milieu gazeux est en mouvement, ce qui est le cas des installations industrielles, le déplacement en masse des gaz effectue le transfert de matière; la dispersion se substitue à la diffusion et la loi de Fick n'est plus applicable.

Pour l'oxydation considérée, cette étape qui correspond à un phénomène purement physique, est rapide et ne présente aucune difficulté.

-Diffusion interne.

-Adsorption physique ou plus souvent chimique des molécules sur le catalyseur.

-Réaction chimique: Deux schémas réactionnels sont proposés:

\*Réaction entre une molécule d'anhydride sulfureux adsorbée et une demi molécule d'oxygène en phase gazeuse.

\*Les deux réactifs sont adsorbés.

-Désorption interne.

-Diffusion catalyseur-extérieur.

-Diffusion des produits dans la phase gazeuse.

## **b/ Etude de l'action catalytique :**

Le tableau II-7 donne un résumé des principaux résultats .

Dans tous les cas les catalyseurs de formule complexe ont manifesté une activité sensiblement plus élevée que  $\text{V}_2\text{O}_5$  pur.

L'énergie d'activation pour un catalyseur avec promoteur se situant entre 96 et 130kj/mole.

En résumé bien que les études fondamentales ne concluent pas un mécanisme définitif interprétant la conversion  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ , elles autorisent le contrôle par calcul de la conception des installations de production.

### II-1.2.3 Calcul des convertisseurs:

Les convertisseurs se composent d'une tour cylindrique calorifugée extérieurement en tôle d'acier ordinaire revêtue intérieurement de briques réfractaires et antiacides.

La masse catalytique repose sur une grille en acier réfractaire et doit être répartie de manière aussi homogène que possible afin d'éviter la formation de chemins préférentiels. On admet généralement que l'activité du catalyseur est satisfaisante à partir de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  et qu'il importe de ne pas le soumettre à des températures supérieures à  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Les composés les plus répandus actuellement fonctionnent comme des réacteurs adiabatiques, et le lit catalytique doit nécessairement être composé en plusieurs couches en ménageant entre deux couches successives un refroidissement des gaz subissant la conversion, sinon le taux de conversion serait limité à des valeurs très faibles.

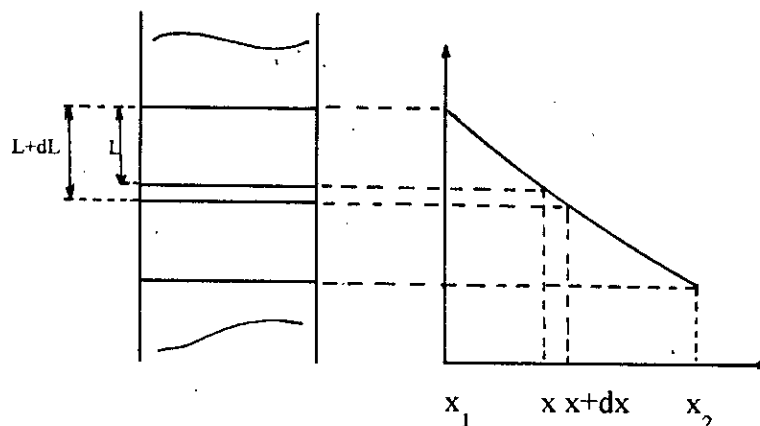
	Formule cinétique	Auteur
1	$r = K C_{SO_2} C_{O_2}^{0,1} C_{SO_3}^{-0,1}$	MATSUI
2	$r = K_1 C_{SO_2}^{0,8} C_{O_2}^{-0,8} C_{SO_3}^{-1,2} - K_2 C_{SO_2}^{1,2} C_{SO_3}$	BORESKOV
3	$r = K_1 C_{SO_2}^2 C_{O_2} - K_2 C_{SO_3}^2$	COLETTE
4	$r = K P_{SO_2}^{0,4} P_{O_2}^{0,8}$	CALDERBANK
5	$r = K_1 P_{SO_2}^{0,5} P_{O_2} - K_2 P_{SO_2}^{-0,5} P_{SO_3}^{0,5} P_{O_2}$	CALDERBANK
6	$r = K P_{SO_2}$	BARON
7	$r = K_1 P_{SO_2}^{0,5} P_{SO_3}^{-0,5} - K_2 P_{SO_2}^{-1,5} P_{SO_3}^{1,5} P_{O_2}^{-1}$	EKLUND
8	$r = K P_{SO_2}^{0,11} P_{O_2}^{0,18}$	ZACHARWSKI
9	$r = K P_{SO_2}^{0,4} P_{SO_3}^{-0,4} P_{O_2}$	AZJEW
10	$r = \frac{K_1 P_{O_2} [1 - P_{SO_2}^2 P_{SO_3}^2 P_{O_2}^{-1} K_p^{-2}]}{[1 + K_2 P_{SO_2} P_{SO_3}]^2}$	KUBALA
11	$r = K C_{O_2} \frac{P_{SO_2}}{P_{SO_2} + K_2 P_{SO_3}} [1 - P_{SO_2}^2 P_{SO_3} P_{O_2}^{-1} K_p^{-2}]$	BORESKOV
12	$r = K [C_{SO_2}^{0,5} C_{O_2} - C_{SO_3}^{-1} K_c]$	MICHALEK
13	$r = K_1 P_{O_2} \left[ \frac{P_{SO_2}^2}{P_{SO_3}} \right]^{0,4} - K_2 \left[ \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2} \right]^{0,6}$	TEMKIN
14	$r = K_1 C_{SO_2}^{0,5} C_{O_2}^{0,5} C_{SO_3}^{-1} - K_2 C_{SO_2}^{-0,5} C_{SO_3}^{0,5}$	KRICHEVSKAYA

Tableau II-7. Vitesses de la réaction  $SO_2 \rightarrow SO_3$   
(ref.2)

a/ Etude des lits catalytiques à une couche :

1/ Etablissement des équations fondamentales:

Soit le lit catalytique représenté ci-dessous:



alimenté avec un débit molaire  $(F)_e$  de gaz à convertir, débit dans lequel la part de l'anhydride sulfureux représenté  $(F_{SO_2})_e$ .

Soit une section droite du lit située à l'abscisse  $L$ ; à cet endroit le débit de  $SO_2$  vaut  $(F_{SO_2})_L$  et le taux de conversion  $X$  est :

$$X = ((F_{SO_2})_e - (F_{SO_2})_L) / (F_{SO_2})_e \quad [II.19]$$

pour un réacteur idéal et homogène en régime permanent.

d'où:

$$(F_{SO_2})_L = (F_{SO_2})_e (1 - X)$$

Pour l'abscisse  $L+dL$  :

$$(F_{SO_2})_{L+dL} = (F_{SO_2})_e (1 - X - dX)$$

Pour un volume infinitésimal d'épaisseur  $dL$  :

$$(F_{SO_2})_L = (F_{SO_2})_{L+dL} + dN$$

où  $dN$  est la quantité de  $SO_2$  transformée en  $SO_3$  en l'unité de temps dans ce même volume.

$$\Rightarrow (F_{SO_2})_e(1-X) = (F_{SO_2})_e(1-X-dX) + dN$$

$$\Leftrightarrow (F_{SO_2})_e dX = dN$$

Soit dès lors  $dW$  la masse catalytique comprise dans le volume en question, la vitesse de réaction est donnée par:

$$r = dN/dW \quad \text{ou} \quad dN = r dW$$

d'où :

$$(F_{SO_2})_e dX = r dW \quad [II.20]$$

et par suite :

$$dW = (F_{SO_2})_e dX / r \quad [II.21]$$

Pour une installation en régime  $(F_{SO_2})_e$  est constant et la quantité du catalyseur nécessaire pour faire passer le taux de conversion de  $X_1$  à  $X_2$  est :

$$W = (F_{SO_2})_e \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{r} \quad [II.22]$$

Pour exploiter cette intégrale, il faut non seulement connaître la variation de la vitesse de réaction en fonction des pressions partielles ou des concentrations des réactifs mais aussi en fonction de la température, ce qui entraîne l'obligation de fixer le régime thermique suivant lequel le convertisseur doit être exploité.

On obtient une relation de ce genre en établissant le bilan calorifique de la réaction adiabatique pour un volume infinitésimal:

$$(F_{SO_2})_e \Delta H dx = \sum F_i C_{pi} dT \quad [II.23]$$

En négligeant les variations des  $C_{pi}$  et de  $\Delta H$  avec la température et en adoptant pour ces variables les valeurs moyennes.

## 2/ Exploitation numérique des équations fondamentales:

Nous décomposons la couche catalytique en tronçons successifs suffisamment petits de taux de conversion et de température  $\Delta X$  et  $\Delta T$  :

$$\Delta W = (F_{SO_2})_e \Delta X / r \quad [II.24]$$

$$\Delta T = (F_{SO_2})_e \Delta H \Delta X / \sum F_i C_{pi} \quad [II.25]$$

Parmi les différentes propositions du tableau II-7, nous adopterons la seconde formule de CALDERBANK :

$$r = K_1 P_{SO_2}^{0,5} P_{O_2} - K_2 P_{SO_2}^{-0,5} P_{SO_3}^{0,5} P_{O_2} \quad [II.26]$$

où:

$r$  : vitesse de réaction exprimée en mole de  $SO_2$  transformées par gramme de catalyseur et par seconde.

Les constantes de vitesse :

$$K_1 = e^{-\frac{128540}{RT} + 12,04} ; K_2 = e^{-\frac{223167}{RT} + 22,72} \quad [II.27]$$

En exprimant les pressions partielles en fonction du taux de conversion pour une pression totale unitaire: ( $P=1 \text{ atm}$ ,  $d=bx$ ).

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{b - bx}{100 - d/2} \quad [\text{II.28}]$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{a - d/2}{100 - d/2} \quad [\text{II.29}]$$

$$P_{\text{SO}_3} = \frac{bx}{100 - d/2} \quad [\text{II.30}]$$

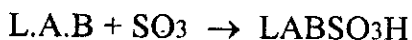
## II-2 Unité de production de la matière active :



Elle consiste à la sulfonation du dodécylbenzene (matière première) et la neutralisation de cette matière active sulfonée.

Le  $\text{SO}_3$  entre dans les appareils de sulfonation qui sont des réacteurs en parallèles et y rencontre la matière active qui passe en cascades à travers ces réacteurs.

Des turbines spéciales, à haute vitesse dispersent les gaz de  $\text{SO}_3$  et la matière première afin de parvenir à toute surchauffe des réactifs.

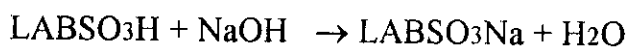


On obtient un produit de :

- 96% de matière sulfoné
- 2% d'insulfone
- 2% d'acide sulfurique

La matière première sulfonée est amenée vers l'unité de neutralisation par des pompes.

Les réactions qui ont lieu dans le réacteur sont les suivantes:





Le produit ainsi obtenu est homogénéisé et déplacé vers le stockage.

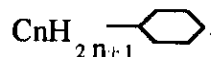
## II.2.1/ Sulfonation du dodecylbenzène:

### II-2-1-1/ Réactif et caractéristiques principale de sulfonation:

#### a/ Réactifs :

##### \* Les alkylbenzènes:

Formule générale



Le tableau II-8 en donne les principales propriétés.

On remarquera l'évolution de ces propriétés en fonction du nombre d'atomes de carbone du groupe alkyl .

Le Dobane 83 est indiqué pour la fabrication du détergents liquides grâce à sa solubilité élevée dans l'eau; le Dobane JN convient aussi bien pour la fabrication du détergent liquide ou en poudre; le Dobane 055, vu son poids moléculaire moyen plus élevé, est réserve pour la fabrication des détergents en poudre.

##### \* L'anhydride sulfurique:

Le tableau II-9 en donne les propriétés.

A cause de sa haute réactivité et de l'effet thermique important de la réaction, il ne peut être question d'utiliser l'anhydride sulfurique à l'état pur sans dégrader la matière à sulfoner et surtout sans que le contrôle de la réaction échappe au moyen des techniques industrielle. Un diluant doit donc être utilisée et c'est souvent de l'air déshydraté dont le point de rosée a été réduit au environ de  $-50^{\circ}\text{C}$  par passage sur tamis moléculaire.

Le mélange SO<sub>3</sub>-air sec contient généralement 5 à 12% d'anhydride sulfurique, l'optimum pour la majorité des réacteurs employés étant de 7% SO<sub>3</sub>. D'ailleurs, pour éviter la cristallisation du SO<sub>3</sub> dans les tuyauteries, le mélange gazeux doit être maintenu à la température minimale de 50°C.

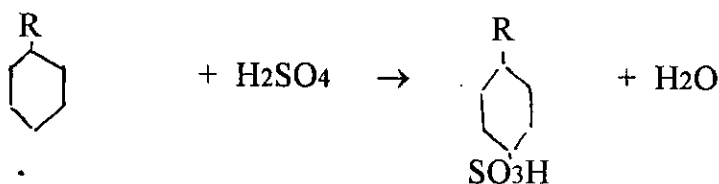
Quant à l'anhydride sulfurique pur, il est obtenu comme il a été exposé précédemment.

#### **b/ Caractéristiques principales de la réaction de sulfonation:**

L'addition du groupe SO<sub>3</sub> sur le noyau benzénique est directe, rapide et s'accompagne d'un important dégagement de la chaleur: 40,8 Kcal/mole de SO<sub>3</sub>.

Le groupement favorise théoriquement l'attaque des positions para et ortho, mais son encombrement, constituant un empêchement stérique, c'est la position para qui se trouve favorisée (95% dans le cas du dodécylbenzène).

Les opérations de sulfonation étaient réalisées, soit par l'acide sulfurique concentré, soit par l'oléum. La réaction d'attaque par l'un ou l'autre de ses produits s'écrit:



Il y'a ainsi apparition d'eau libre dans le milieu réactionnel; cette eau libre retarde sinon empêche la réaction de sulfonation. Pour obvier à cette inconvénient, il faut utiliser l'acide sulfurique ou l'oléum en excès, qui se retrouve en fin d'opération et qui constitue un polluant de détergent synthétisé.

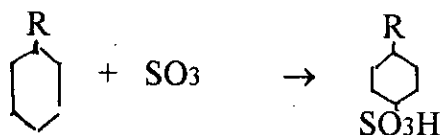
Proprietes	Dodane 83 n = 8 a 13	Dobane JN n = 10 a 13	Dobane 055 n = 10 a 15
Densite a 15,5°C	0,8655	0,8645	0,8630
Poids moleculaire moyen	232	244	257
Indice de refraction	1,4852	1,4842	1,4837
Point eclair (°C)	130	138	140
Sulfonabilite (% en poids)	98,6	98,8	98,9
Courbe de distillation:			
Point d'ebullition initial(°C)	275	283	—
Fraction distillee de 5% en volume(°C)	282	—	—
Fraction distillee de 10% en volume	—	289	—
Fraction distillee de 50% en volume	286	293	—
Fraction distillee de 95% en volume	300	312	—
Teneur en eau(%en poids)	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Teneur en fer (ppm)	< 1	< 1	< 1
Matieres insolubles dans l'ether de petrole (% en poids)	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Apparence	Clair	Clair	Clair

Tableau II-8 Proprietes principales d'alkylbenzenes commerciaux  
( Type detergent )

Teneur en SO <sub>3</sub> (%)	95
Densite a 20°C	1,922
Point d'ebullition(°C)	44,8
Point de fusion(°C)	16,8
Tension de vapeur a 25°C, 50°C, 75°C ( mm Hg )	265 , 950 , 3000
Chaleur de reaction avec l'eau (cal/g)	262

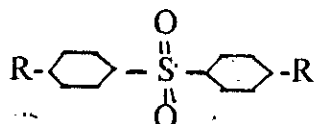
Tableau II-9 Proprietes de SQ<sub>3</sub> liquide stabilise

Depuis quelques années, une technique nouvelle utilisant l'anhydride sulfurique comme agent de sulfonation a révolutionné la fabrication de détergent de synthèse puisque dans ce cas la réaction a lieu sans formation d'eau:



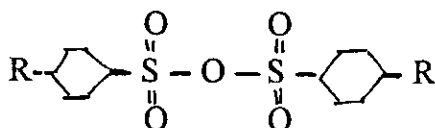
Mais un certain nombre de réactions secondaires sont inévitables et ont des effets néfastes sur le déroulement de la sulfonation et sur la qualité du produit fini.

La première réaction gênante est relative à la formation du sulfone :



qui est d'autant plus importante que la concentration en  $\text{SO}_3$  et la température sont élevées.

La formation d'anhydride de type :



est favorisé aussi par un excès de  $\text{SO}_3$  et par le temps de séjour des matières dans le réacteur.

Comme il y'a d'autres réactions parasites moins bien connues qui donnent des composés de poids moléculaires plus élevés et qui accroissent la viscosité.

Ces quelques remarques montrent qu'il importera d'effectuer la sulfonation en proportionnant le débit d'anhydride sulfurique selon l'avancement du taux de conversion de manière à éviter tout excès de ce réactif, en diminuant autant que possible la durée de l'opération, en maintenant la température du milieu réactionnel à une valeur faible malgré l'effet thermique, c'est à dire en utilisant un dispositif de refroidissement très efficace.

D'autre part, du fait que le milieu traité est hétérogène, le bon contact entre le liquide et le gaz ainsi que l'évolution rapide de la viscosité de l'acide sulfurique en fonction du degré d'avancement et de la température (figures II-16 et II-17) exigeront une agitation intense.

#### II-2-1.2/Réacteurs industriels de sulfonation:

##### **a/ Procédé BALLESTRA : (figure II-18)**

Utilise plusieurs réacteurs à cuve placés en série ; leur taille et leur nombre dépendent de la capacité de production à réaliser. Chacun de ces réacteurs comporte un double circuit de refroidissement, un serpentin intérieur et une enveloppe extérieure.

Le mélange Air-SO<sub>3</sub> est alimenté en parallèle à chaque cuve de la série dans les proportions voulues par l'avancement de la réaction pour qu'il n'ait pas d'excès d'anhydride sulfurique.

La distribution liquide-gaz est faite automatiquement par la commande d'un analyseur contrôlant le taux de conversion à la sortie des réacteurs, tandis que le mélange est assuré par des agitateurs à turbine tournant à grande vitesse et des chicanes sont prévues pour accentuer l'effet des agitateurs. En marche la température de sulfonation ne dépasse pas 55°C.

Ce procédé à l'avantage de satisfaire mieux et en continu aux exigences des conditions réactionnelles, mais il consomme une importante énergie pour l'agitation et la succession des cuves entraîne des frais élevés de premier investissement.

##### **b/Procédé de la société belge de l'azote 'SBA' (figure II-19)**

Il dérive du procédé BALLESTRA, mais n'utilise que deux cuves agitées. La première assure un taux de conversion de 70% et reprend de ce fait la grande part de l'effet thermique de la réaction. Pour qu'il soit ainsi, le milieu réactionnel est pompé en circuit fermé à travers un échangeur thermique tubulaire extérieur où il subit un refroidissement le maintenant au voisinage de 50°C. Le second réacteur, dans lequel l'effet thermique est moindre, est uniquement refroidi par un serpentin intérieur.

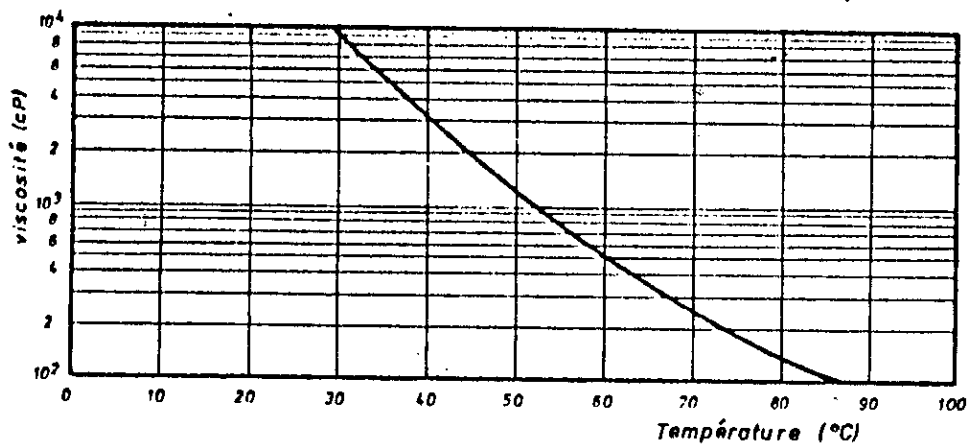


Figure II-16. Viscosité de l'acide sulfonique du dodécylbenzène. (ref.3)

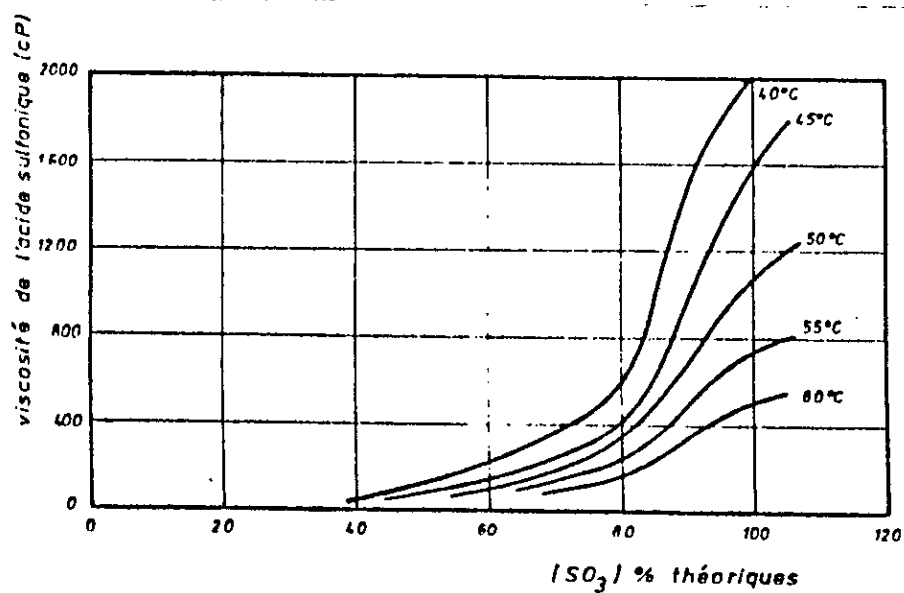


Figure II-17. Viscosité de l'acide sulfonique en fonction de la conversion. (ref.3)

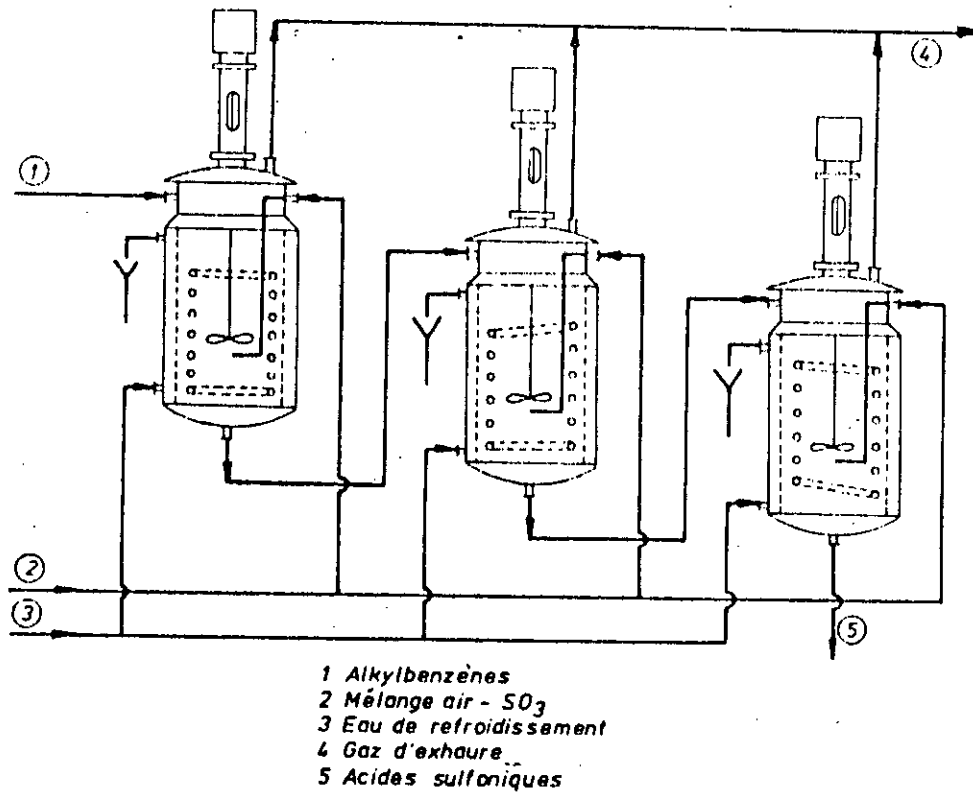


Figure II-18. Schéma de principe du procédé BALLESTRA. (ref.3)

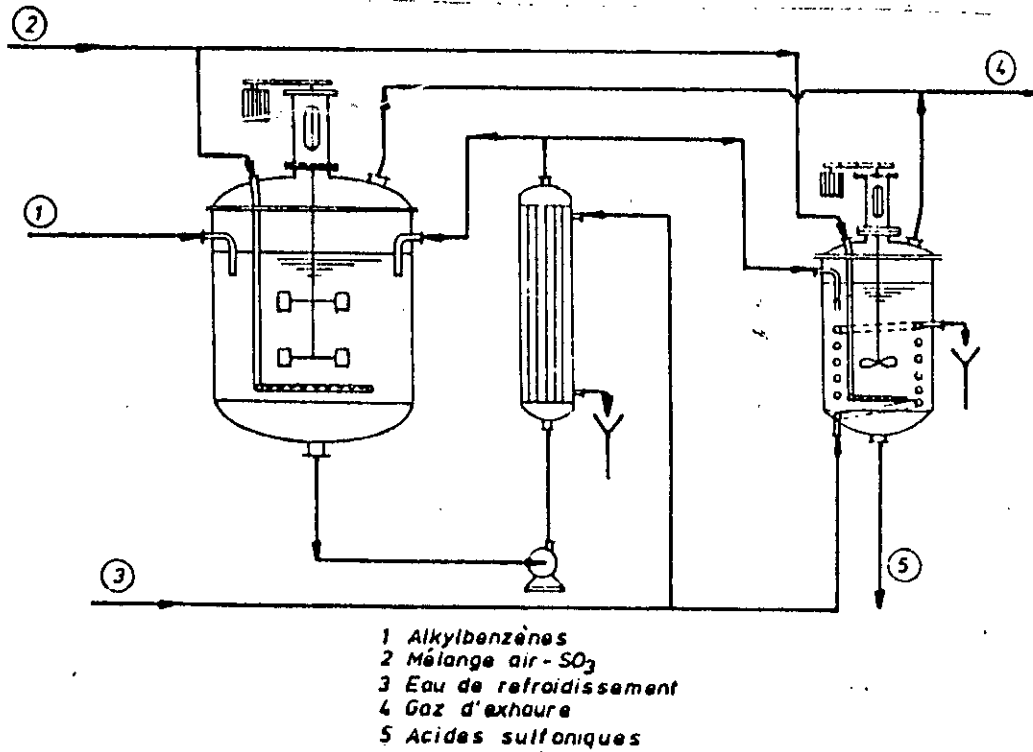


Figure II-19. Schéma de principe du procédé SBA. (ref.3)

### **c/Procédé de la société américaine Chemithon: (figureII-20 )**

Ce procédé utilise la technique du film en l'exploitant dans des appareils à couche mince mécaniquement agitée. L'appareil se compose d'un rotor garni de pales ou mieux, de balais racleurs, tournant à grande vitesse dans une enveloppe cylindrique refroidie extérieurement. L'agitation du film favorise l'échange thermique en paroi ce qui permet, toutes autres conditions égales, de travailler à plus basse température. La viscosité du milieu, du fait de l'agitation mécanique, n'a plus d'influence défavorable et le temps de séjour confère aux produits une qualité constante.

Tant par ses caractéristiques d'exploitation que par ses frais d'équipement , le procédé Allied Chemical & Stepan semble le meilleur et marque un sommet dans les techniques de sulfonation disponibles actuellement sur le marché des procédés industriels.

### **d/Aspects auxiliaires de la sulfonation:**

\* Le caractère corrosif de l'anhydride sulfurique en milieu liquide et surtout de l'acide sulfurique impose que l'appareillage soit construit en acier inoxydable de la qualité AISI304.

\* Les gaz d'exhaure quittant les réacteurs de sulfonation peuvent contenir entre 0,02 et 0,05% d'anhydride sulfurique n'ayant pas réagi. La protection de l'environnement commande d'épurer ces gaz avant leur libération dans l'ambiance.

La solution retenue est un lavage dans une colonne à garnissage; le liquide de lavage est , soit de l'acide sulfurique concentré, soit une solution de carbonate de soude.



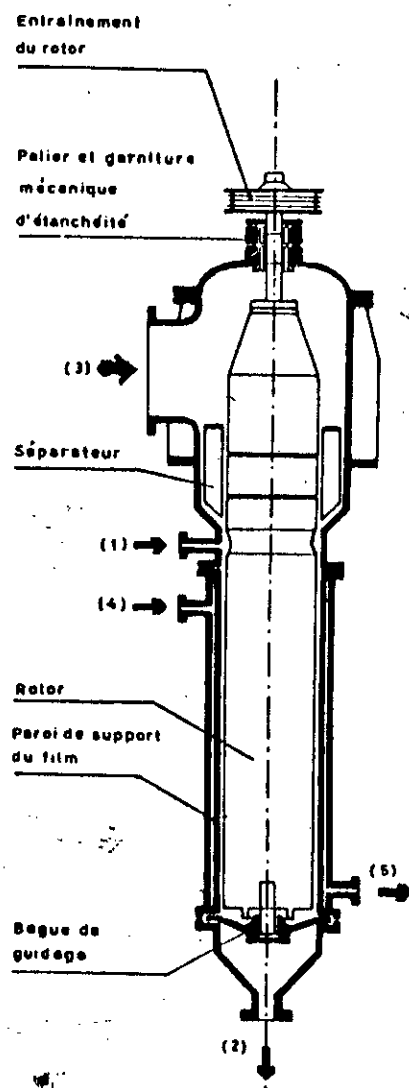


Figure II-20. Schéma de principe du procédé à couche mince agitée. (ref.3)

(1) Entrée de DDB

(2) Sortie des produits.

(3) Entrée du mélange Air-SO<sub>3</sub>

(4) Entrée du fluide de refroidissement.

(5) Sortie de fluide de refroidissement.

## II-2-2/ Stabilisation de l'acide sulfonique :

Parmi les réactions secondaires qui accompagnent la sulfonation, la formation des anhydrides est la plus gênante .

Deux raisons principales sont à la base des ennuis qu'elles provoquent:

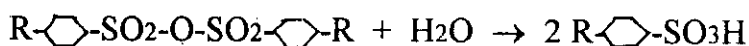
\*La neutralisation ultérieure de l'acide sulfonique en sulfonate est sans effet sur ces anhydrides qui , d'autre part , se décomposent lentement. Ainsi le sulfonate sodique obtenu enfin de traitement peut-il évoluer au cours de son stockage et devenir acide après quelques temps.

\*Au cours de la décomposition des anhydrides, des produits intermédiaires réagissent avec les alkylbenzènes non sulfonés. On dit alors qu'il y'a "digestion" de l'acide et l'on constate que la masse s'assombrit lorsque ce phénomène a lieu.



La production quittant les réacteurs de sulfonation doit donc subir un traitement détruisant les anhydrides, ou, en terme de métier, être stabilisé.

Le procédé le plus radical de destruction des anhydrides est l'hydrolyse par l'eau qui régénère l'acide sulfonique par rupture du pont oxygène:



L'action d'hydrolyse peut être conduite en cuve; comme les réactions sont très exothermiques, une forte agitation et une réfrigération intense sont nécessaires.

La stabilisation de l'acide sulfonique n'affecte pas la coloration induite par les traces formées lors des réactions secondaires accompagnant la sulfonation et que le blanchiment de la production est à faire de toute façon. Les blanchissants utilisés sont des oxydants , généralement de l'hypochlorite de sodium ou de l'eau oxygéné qui doivent intervenir immédiatement après le traitement et stabilisation ; leur action étant plus énergique en milieu acide.

## II-2-3/ Neutralisation de l'acide sulfonique :

Les qualités détergentes des dérivés d'alkylbenzènes sont améliorées lorsqu'on substitue le sel sodique à l'acide sulfonique correspondant ; d'où la sulfonation qui est à faire de cette acide par une solution de soude.

### \* Neutralisation continue :

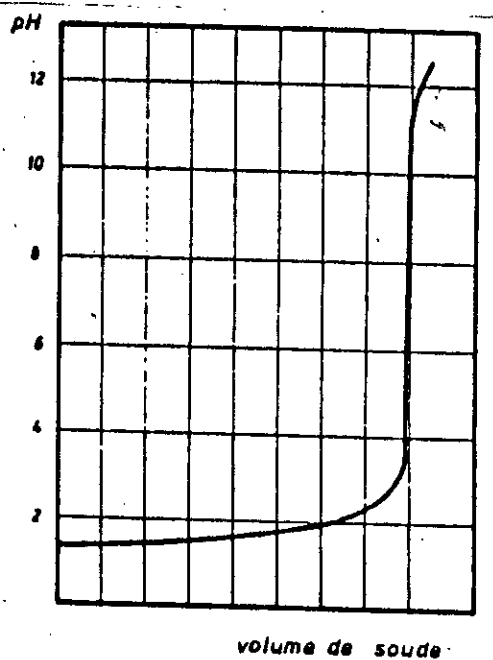
La neutralisation en continu est rendu malaisée par le mélange qui est à effectuer de produits de viscosités très différentes et par le contrôle précis du pH.

La courbe de neutralisation des acides sulfoniques par la soude (figure II-21) est celle d'un acide fort par une base forte; au voisinage du point de neutralisation la zone est comprise entre un pH=2 et pH=12 ce qui rend le contrôle du pH très délicat.

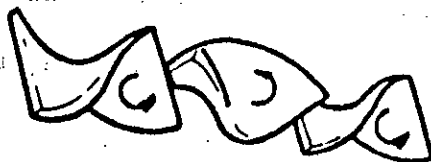
En pratique , les réactifs ( $R-\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$  , NaOH et eau de dilution) sont dosés dans des proportions voulues par pompes doseuses et envoyés dans un réacteur tubulaire garni d'éléments statiques de mélange tels que ceux reproduits aux figures II-22 et II-23.

A la sortie de ce réacteur , la solution de sulfonate sodique est refroidie dans un échangeur thermique et une partie du débit de sortie est recyclée en tête du réacteur tubulaire; ce recyclage permet de réaliser la neutralisation à basse température et facilite la mesure du pH .

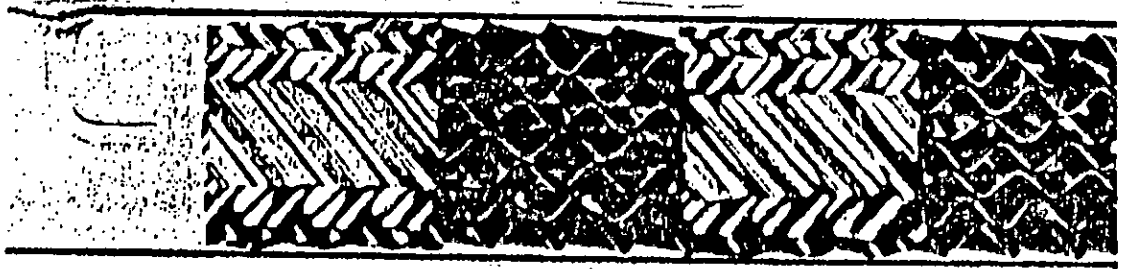
La régulation de la neutralisation reste très difficile à mener avec précision et un ajustement du pH est souvent à faire dans une cuve de stockage intermédiaire avant expédition du produit.



**Figure II-21.** Courbe de neutralisation de l'acide sulfonique.(ref.3)



**Figure II-22.** Éléments hélicoïdaux de mélange en tuyauterie  
( Construction Kenics )  
(ref.3)



**Figure II-23. Eléments gaufrés de mélange en tuyauterie**  
(Construction Sulzer )  
(ref.3)

## **II-2-4/ Description du procédé industriel de fabrication de dodécylbenzène sulfonate sodique : (figure II-24)**

Le dodécylbenzène stocké dans un tank cylindrique conventionnel à toiture conique ,est initialement mis en oeuvre par une pompe doseuse P1.

La réaction de sulfonation s'effectue dans une série de réacteurs BALLESTRA (R1, R2, R3 , ....., R6 ).

Le dodécylbenzène est tout d'abord admis dans le réacteur R1 où le mélange Air-SO<sub>3</sub> véhiculé par la soufflante V1 est distribué sous pression dans une rampe de dispersion.

Le milieu réactionnel est refroidi par une circulation d'eau brute à travers un serpentín intérieur. Quant aux effluents gazeux , ils sont conduits à travers une colonne de lavage L1 à garnissage, par l'acide sulfurique concentré.

Les gaz résiduaíres de la réaction sont ensuite rejetés dans l'air atmosphérique. Le mélange Air-acide sulfonique quitte le dernier réacteur par gravité et est récupéré dans la cuve de dégazage F1; celle-ci débite l'air résiduaíre dans la colonne de lavage tandis que la pompe P3 envoie l'acide sulfonique au réacteur de stabilisation R7; ce réacteur à cuve est mécaniquement agité et refroidi par un serpentín intérieur alimenté en eau brute. L'eau de stabilisation est ajoutée par la pompe doseuse P4.

L'acide stabilisé quitte R7 par gravité et passe dans la cuve d'attente F2 avant d'être alimenté par la pompe P5 au réacteur de neutralisation R8 ; il est de type tubulaire à garnissage et reçoit les débits de soude en solution aqueuse et d'eau oxygéné provenant respectivement de P6 et P7 à la sortie de R8. Le sulfonate sodique de dodécylbenzène est refroidi dans l'échangeur C1, lequel est parcouru par une eau brute. La pompe P8 assure un recyclage partiel du sulfonate au réacteur R8 et expédie la production vers le réservoir de stockage final.

## **II-3/ Formulation des détergents synthétiques :**

Les détergents mis sur le marché, qu'ils soient industriels ou ménagers, contiennent une ou plusieurs matières tensioactives, à coté de diverses substances mises en oeuvre pour compléter l'action du ou des tensioactifs, pour

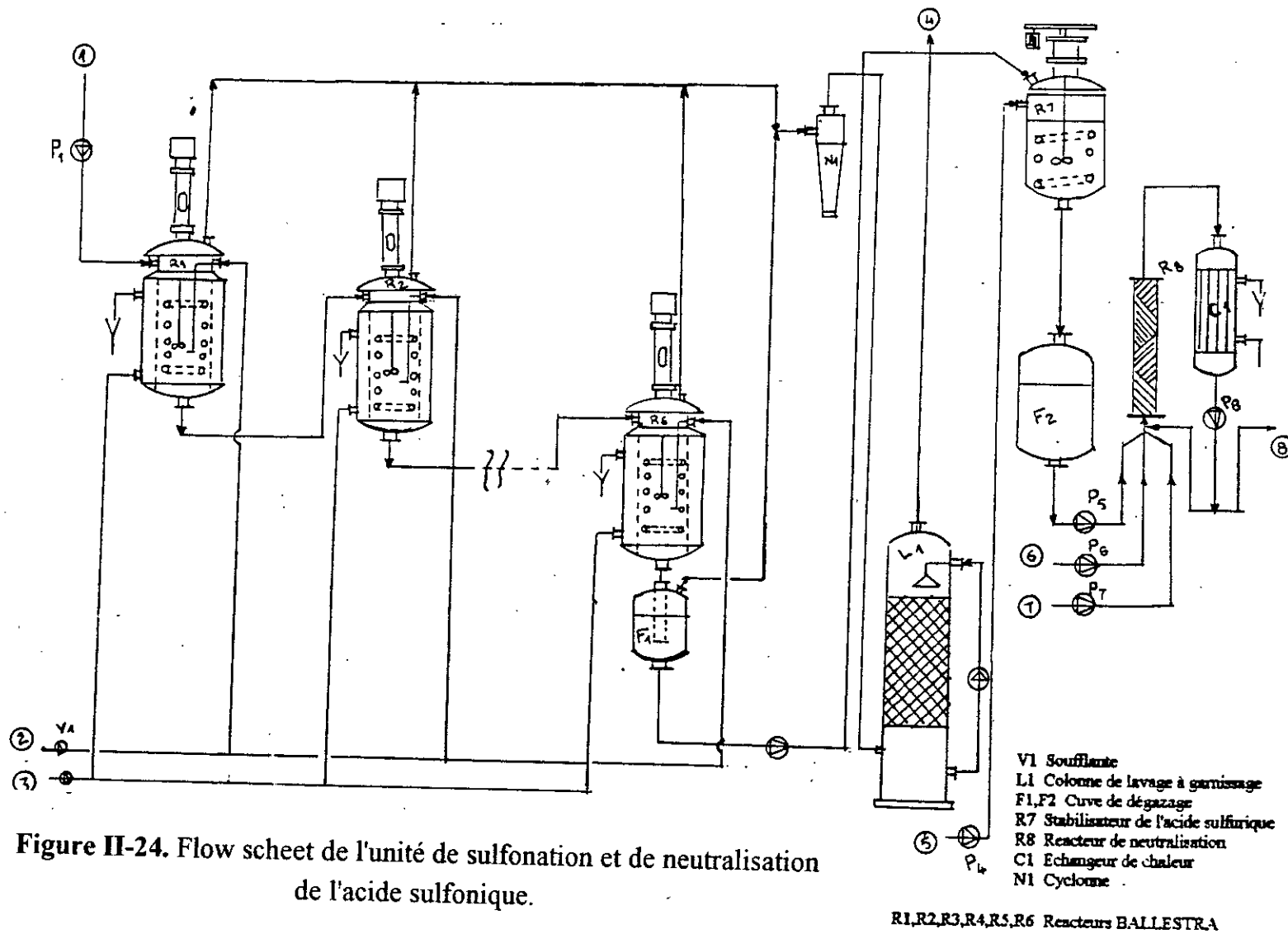


Figure II-24. Flow sheet de l'unité de sulfonation et de neutralisation de l'acide sulfonique.

faciliter la conservation du produit commercial ou tout simplement pour servir de charge.

Les additifs sont essentiellement :

\*La tripolyphosphate de sodium ,destiné à adoucir l'eau en chélatant les cations gênant ( $\text{Ca}^{++}$ , $\text{Mg}^{++}$ ), comme elle abaisse la concentration micellaire critique (CMC) du tensioactif et tamponne le milieu où agit le détergent.

\*La carboxyméthyl cellulose est additionnée en tant qu'agent antireposant.

\*Le silicate de soude sert au blanchiment.

\*Le sulfate de magnésium, stabilisant du perborate.

\*Les alkoamides : stabilisateurs de mousse.

\*Le sulfate de soude faisant office de charge soluble.

\* Un parfum.

Ainsi la base de formulation typique pour un détergent en poudre serait :

- Matière active	20-25%
- Alkyloamides	1-2%
- Triphosphates de sodium	30-40%
- Silicate de sodium	5-10%
- Carboxymethyl cellulose	1-2%
- Sulfate de magnésium	1%
- Perborate de soude	10%
- Sulfate de soude	15-30%
- Parfum	0,1-0,2%

#### **II-4/ Mise en oeuvre de sulfonate sodique de dodécylbenzène :** (figure II-25)

La fabrication des détergents en poudre implique deux étapes :

- d'une part la préparation et le dosage d'une charge liquide ou pâteuse du mélange détergent;
- et d'autre part le séchage et la granulation de cette charge.



#### **II-4-1/ Préparation de la charge :**

Le liquide plus ou moins pâteux qui est à fabriquer n'est pas une solution pure car seule une fabrication des sels inorganiques qu'il contient passe en solution , c'est donc d'une suspension qu'il sera question.

L'homogénéité dimensionnelle des particules en suspension est importante pour le pompage de la charge; celle ci est traitée à cet effet dans un moulin d'homogénéisation avant de subir le séchage.

Pour la fabrication effectuée en continu , les matériaux solides sont stockés dans des trémies intermédiaires et les liquides dans des cuves d'attente. Les quantités utilisées sont débitées dans les proportions requises par des pesées cycliques d'une durée de 20 à 30 secondes chacune. Les installations de dosage sont automatisées et emploient des clapets (pour solides) ou des vannes (pour liquide) de régulation. Quand chacun des composants est pesé, des convoyeurs appropriés (vis d'archimède pour les solides et tuyaux pour les liquides) acheminent les matières dans un mélangeur à cuve équipé d'un mélangeur , le produit passe dans une seconde cuve qui en assure le vieillissement; dans cet appareil l'agitation est réduite afin de ne pas aérer la masse.

#### **II-4-2/ Séchage de la charge :**

La charge doit être totalement déshydratée et ramenée , après séchage à une granulométrie convenable.

Le séchage par atomisation permet de réaliser en même temps ces deux objectifs; c'est une pulvérisation de la pâte détergente dans un courant d'air chauds et une récupération séparée de la matière active solide et des gaz de séchage. Cette opération a lieu dans des enceintes volumineuses .

Une épuration poussée des gaz de séchage est à faire. Cette épuration est réalisée en deux étapes :

- première étape: une filtration récupère le maximum de poussières qui sont ajoutées telles quelles à la production;
- deuxième étape: un lavage final de l'air de séchage le débarrasse de ses dernières traces de poussières.

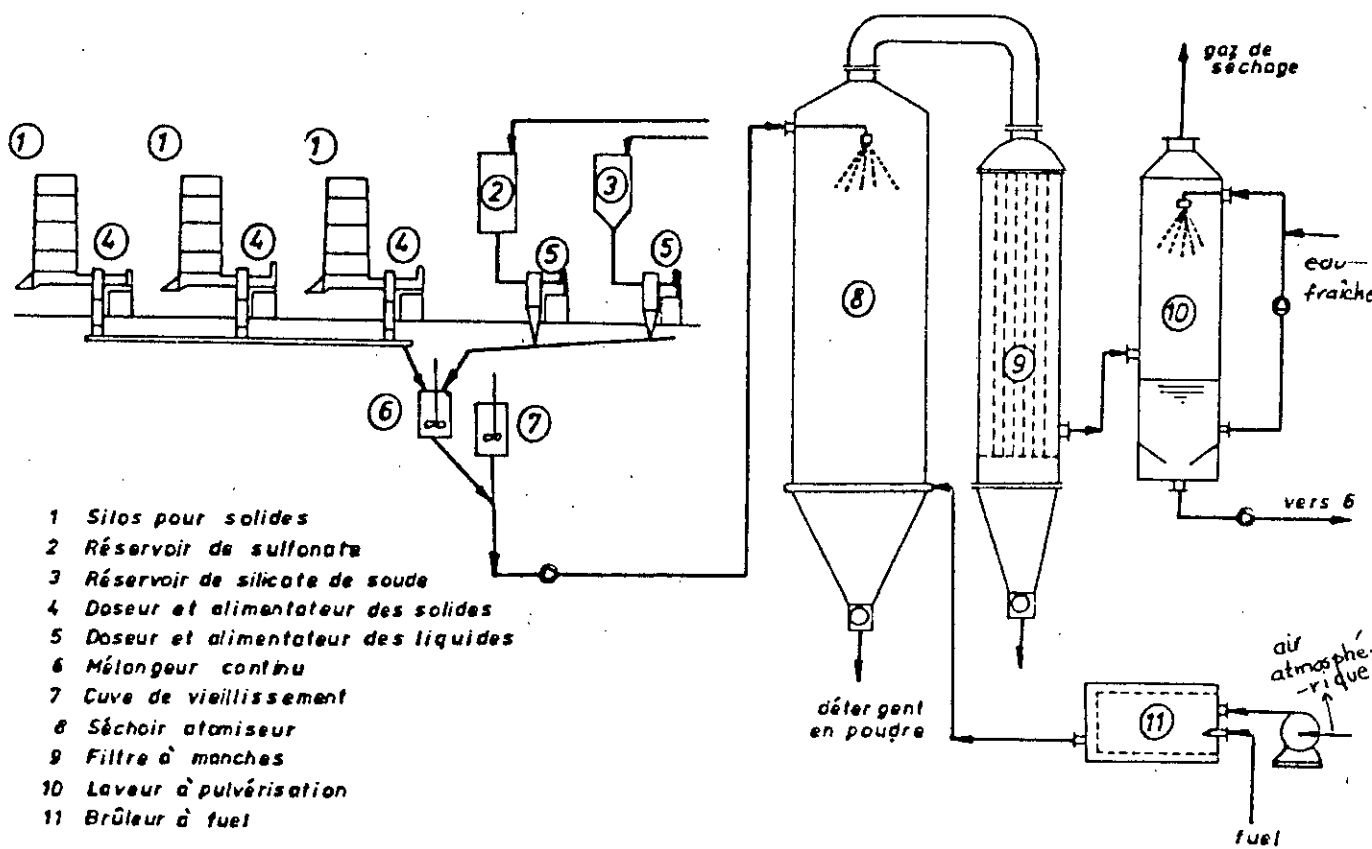


Figure II-25. Schéma de fabrication d'un détergent en poudre.

(ref.3)

#### II-4-2.1/ Appareillage de séchage:

Les séchoirs atomiseurs relèvent de différentes conceptions, mais un trait commun à toutes ces conceptions tient en ce que la suspension solide/liquide ou la pâte soit pulvérisée au sommet d'une tour et tombe par gravité sous forme d'un brouillard composé de petites particules sphériques dont les dimensions sont fixées par le pulvérisateur utilisé. L'enceinte cylindrique au sommet de laquelle est effectuée la pulvérisation se termine par un tronc de cône au fond duquel se rassemble la matière atomisée.

Les variantes précitées de construction résultent des différentes façons dont l'air chaud est mis en mouvement .

Dans la configuration très courante ,représentée à la figure II-26, l'air chaud est alimenté à mi-hauteur de la partie conique de la tour ;à l'intérieur de celle ci, le flux gazeux prend d'abord un mouvement hélicoïdal puis se transforme progressivement dans la partie cylindrique en courants ascendants plus ou moins verticaux ;ces courants<sup>se</sup> rassemblent au sommet de la tour au niveau de la tubulure de sortie.

La rencontre à contre-courant du flux d'air chaud ascendant et la masse pulvérisée descendante provoque au sein de celle-ci l'évaporation de l'eau qu'elle contient; eau qui passe ainsi sous forme de vapeur dans le flux d'air et est éliminée avec ce dernier. Simultanément, les sphérules pulvérisées perdent leur humidité au cours de leur chute et se transforme durant celle-ci en particules solides; ce sont ces particules qui composent le solide pulvérulent recueilli dans le fond de la tour d'où il est extrait par un dispositif particulier réalisant la décharge de la matière sèche pulvérulente sans que l'air chaud introduit dans la tour ne puisse s'échapper par l'issue ainsi ménagée.

De tels dispositifs sont des écluses alvéolaires; une écluse alvéolaire est composée d'un cylindre horizontal obturé à ses deux extrémités par des flasques et à l'intérieur duquel tourne un mobile compartimenté par des palettes radiales; en ménageant des ouvertures supérieure et inférieure dans le cylindre , on réalise par la rotation du mobile alvéolaire un véritable sas à travers lequel un solide pulvérulent peut s'écouler par gravité sans qu'il y'ait de fuite gazeuse étant donné l'étanchéité assurée par le frottement doux de l'extrémité des palettes sur la paroi intérieure du cylindre.

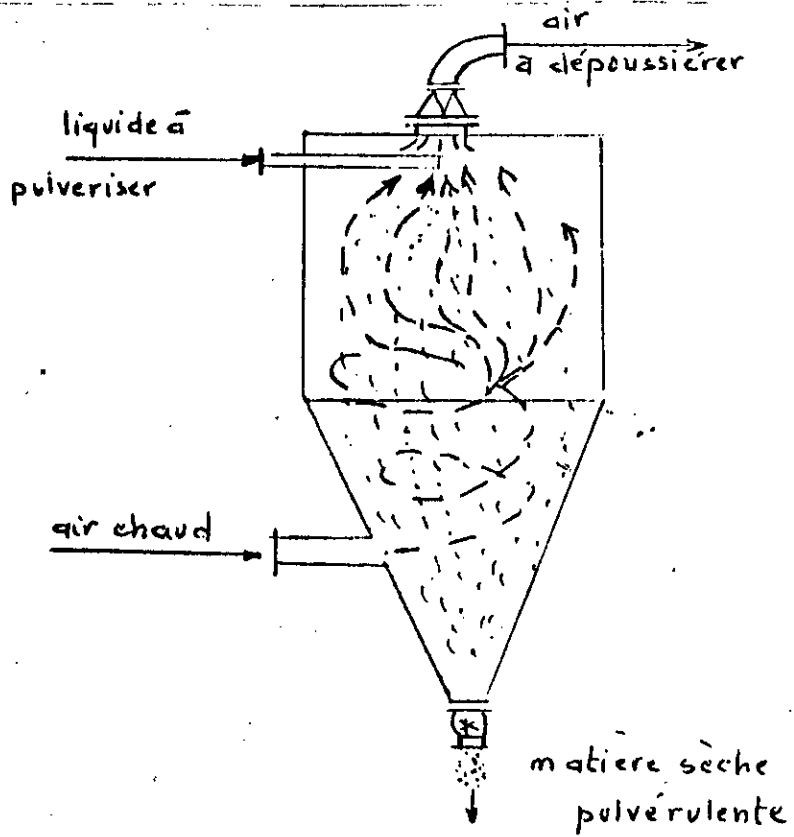
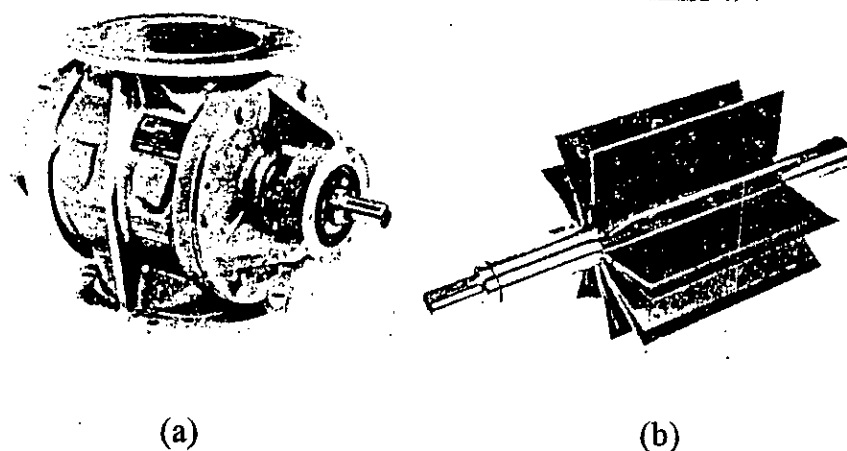


Figure II-26. Schéma de principe d'un séchoir atomiseur.  
(ref.4)

La figure II-27 montre une vue extérieure d'une écluse alvéolaire et celle d'un rotor alvéolé.



**Figure II-27.** Vue d'une écluse alvéolaire (a) et de son rotor (b).  
(ref.4)

Le bon fonctionnement des séchoirs par atomisation est étroitement lié à l'aérodynamisme des flux qui circulent à l'intérieur mais également à la pulvérisation adéquate qui doit être faite de la matière alimentée. Lorsque cette matière est assimilable à un liquide et peut être alimentée sous une pression suffisante (quelques bars à quelques dizaines de bars) ce sont les pulvérisateurs à

orifice calibrés représentés à la figure II-28 qui s'imposent par leur simplicité conceptuelle et fonctionnelle. Mais lorsque, pour des raisons inhérentes au procédé (haute teneur en particules solides de la pulpe, risque d'obstruction du pulvérisateur,.....), la matière à atomiser ne peut pas être alimentée sous pression, l'énergie nécessaire à la pulvérisation est apportée par deux techniques concurrentes:

- la première utilise un disque rotatif creux (figure II-29 a) tournant à des vitesses de l'ordre de 3000 à 6000 tours/mn ; le liquide est alimenté au centre du disque et est projeté par la force centrifuge à la périphérie où il subit la pulvérisation à la sortie d'un canal de faible diamètre.

- une autre possibilité (figure II-29. b) consiste à utiliser l'énergie d'un gaz sous pression pour réaliser la pulvérisation en mélangeant ce gaz au liquide à la sortie d'une tuyère conçue à cet effet.

La dimension des particules engendrées par la pulvérisation est variable selon le type de pulvérisateur utilisé et ses caractéristiques fonctionnelles mais elle n'est jamais unique.

En réalité les sphérules offrent toujours un spectre granulométrique, ce qui signifie que la production de très fines particules est quasiment inévitable. Dans ces conditions, il est tout aussi inévitable que ces fines particules, au lieu de tomber par gravité dans la tour, soient entraînées par le courant d'air ascendant.

A la sortie du séchoir, l'air sera donc partiellement chargé de poussières en suspension et, pour récupérer celle-ci, il y'a lieu de traiter ce débit d'air dans un appareil de dépoussiérage adéquat.

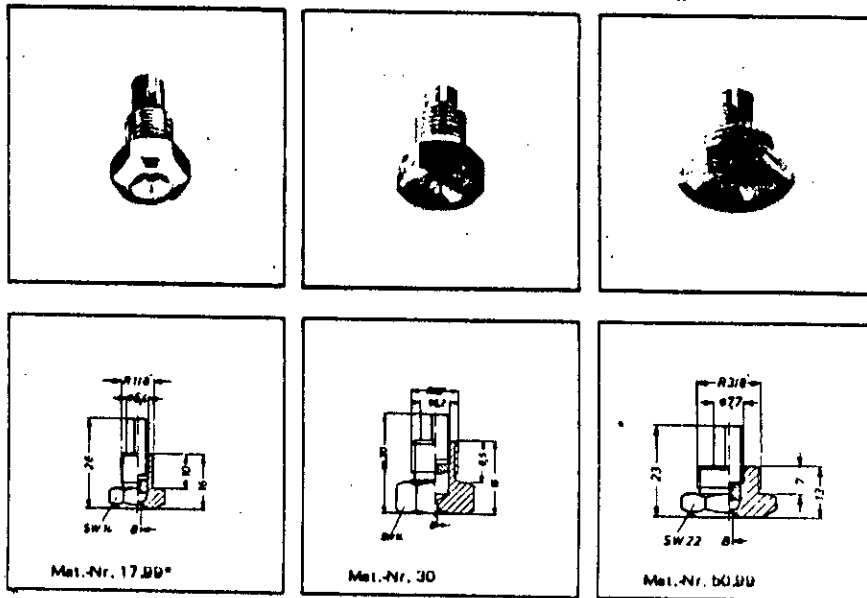


Figure II-28. Pulvérisateur à orifice calibré.  
(ref.4)

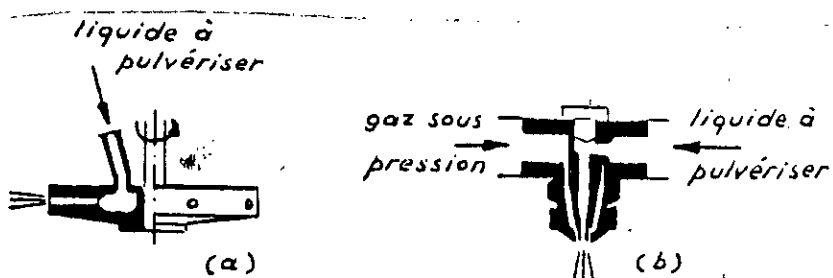


Figure II-29. Pulvérisateur à apport auxiliaire d'énergie.  
(ref.4)

a) Pulvérisateur centrifuge

b) Pulvérisateur à gaz sous pression

## II-5/ Bilan matériel général :

Lorsque qualitativement un procédé a été défini par son schéma explicitant la succession logique des opérations à effectuer , il faut entreprendre des études de bilan afin de calculer les débits dans les différents circuits et appareils .

Ces études commencent toujours par un bilan général se rapportant au matières qui subissent des transformations entre l'entrée et la sortie des procédés .

Pour des raisons pratiques , il est d'usage de calculer les bilans matières en adoptant l'heure de fonctionnement comme <sup>unité</sup> du temps et le kilogramme ou la tonne comme unité de masse .

L'installation de production de sulfonate sodique de dodecylbenzène d'une capacité annuelle de 90 000 tonnes .

Le procédé exploite essentiellement cinq réactions:

- ① L'oxydation du soufre .
- ② Oxydation catalytique de l'anhydride sulfureux .
- ③ La sulfonation de dodecylbenzène en phase liquide par l'anhydride sulfurique.
- ④ La neutralisation de l'acide sulfonique et sa mise en solution par une solution de soude.
- ⑤ Le blanchiment de la solution de sulfonate par l'hypochlorite de sodium.

Avant de calculer le bilan de matière général proprement dit , il faut se donner le schéma réactionnel du procédé et la production à réaliser.

### II-5-1/ Schéma réactionnel du procédé:

Les matières premières mise en oeuvre sont respectivement:

- \* Un mélange gazeux d'air atmosphérique et d'anhydride sulfureux dont la composition en volume comprend :

$$X_{SO_2} = 7 \%$$

$$X_{O_2} = 14 \%$$

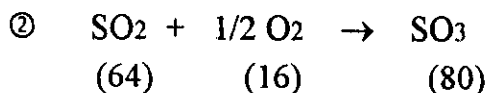
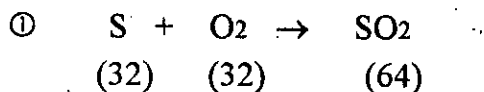
$$X_{N_2} = 79 \%$$

- \* Du dodecylbenzène liquide de qualité technique.

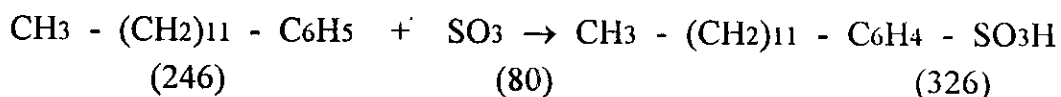


- \* De la soude en solution aqueuse à  $X_b = 10$  à  $50\%$ .
- \* Une solution d'hypochlorite titrant  $X_h = 20\%$  en masse de  $\text{NaClO}$
- \* L'eau déminéralisée

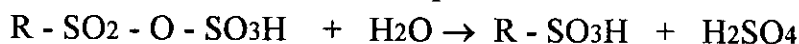
Réactions :



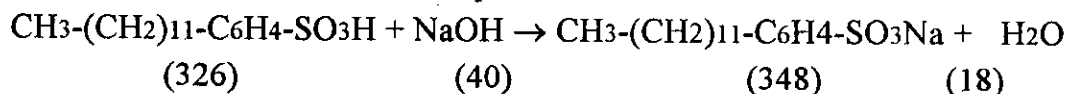
$\textcircled{3}$  Sulfonation :



$\textcircled{4}$  Stabilisation de l'acide sulfonique:



$\textcircled{5}$  Neutralisation de l'acide sulfonique:



$\textcircled{6}$  Blanchiment de sulfonate en solution:

Le blanchiment a lieu sous l'action du chlore actif et de l'oxygène de l'hypochlorite de sodium qui se décompose en chlorure de sodium. On n'a pu établir une stoechiométrie unique pour cette action, étant donné le nombre de composants concernés par cet action.

#### II-5-2 / Production à réaliser:

La capacité nominale de l'installation est  $90\,000$  T/an de détergent titrant en moyenne  $25\%$  en masse de sulfonate.

Compte tenu des périodes de congé ainsi que des arrêts de production nécessaires aux travaux d'entretien ou provoqués par des incidents de fabrication, la durée annuelle d'exploitation effective de l'installation a été fixée à  $11$  mois, soit  $330$  jours ou  $8\,000$  heures environ.

La production horaire =  $90\,000\,000 / 8\,000 = 11\,250$  kg/h

D'où la production horaire de sulfonate en  $100\%$ :  $11\,250 \cdot 0,25 = 2\,812,5$  kg/h.

❶ Consommation de dodécylbenzène :

Quantité de sulfonate à produire: 2 812,5 kg/h soit 8,082 kmoles/h

Consommation théorique du dodécylbenzène :.....1988 kg/h

Dodécylbenzène non réagi :1,2%.....23,86 kg/h

Consommation due aux réactions parasites : 0,5%.....9,94 kg/h

Pertes physiques de fabrication : 0,3%.....5,96 kg/h

-----  
Total 2027,76 kg/h

❷ Consommation d'anhydride sulfurique :

Consommation théorique :.....646,56 kg/h

Anhydride absorbé non réagi : 1,9%.....12,28 kg/h

Entraînement à la cheminée : 0,9 %.....5,81 kg/h

Pertes physiques de fabrication : 1,2%.....7,75 kg/h

-----  
Total 672,40 kg/h

❸ Consommation d'anhydride sulfureux :

Consommation théorique :.....537,92 kg/h

Pertes à la cheminée :0,5%.....2,69 kg/h

Pertes physiques de fabrication : 0,7%.....3,76 kg/h

-----  
Total 544,37 kg/h

Les débits correspondants d'oxygène et d'azote à l'alimentation se déduisent directement de cette valeur :

\* Pour l'azote :.....2508,64 kg/h

\* Pour l'oxygène :.....489,93 kg/h

-----  
Total 2998,57 kg/h

\* La quantité d'oxygène consommée par la réaction :

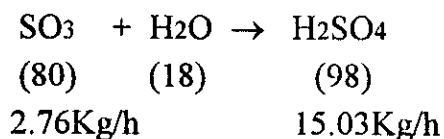
$$672,40 \cdot 16/80 = 134,48 \text{ kg/h.}$$

#### ④ Stabilisation de l'acide sulfonique :

La quantité d'eau à ajouter doit correspondre à 0,2% de la quantité de dodecylbenzène théorique augmentée de la quantité nécessaire à la transformation du SO<sub>3</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :

Eau d'hydrolyse des peroxydes :.....	3,98 kg/h
Eau de transformation de l'anhydride sulfurique :.....	2,76 kg/h
	-----
Total	6,74 kg/h

Il en résulte que la quantité d'acide sulfurique produite de cette manière:  
15,03 kg/h



#### ⑤ Neutralisation de l'acide sulfonique :

La consommation de soude 100% s'évalue comme suit :

Neutralisation de l'acide sulfonique proprement dit :...323,28 kg/h

Neutralisation de l'acide sulfurique :.....12,27 kg/h

Pertes physiques: 0,6%...1,94 kg/h

-----  
Total 337,49 kg/h

Pour une solution de soude de 20% :

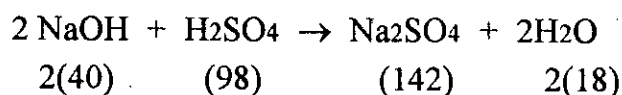
Lé débit est : 1685 kg/h

Donc la quantité d'eau apportée par la solution est :

$$1\ 685 - 337,49 = 1\ 347,51\ \text{Kg/h}$$

Quant au produits de la neutralisation ,ils se composent :

\*d'une part de sulfate de soude à raison de :



$$15 \cdot 142/98 = 22\ \text{kg/h}$$

\* Et d'autre part de l'eau de neutralisation pour laquelle on calcule:

Neutralisation de l'acide sulfonique .....	145 kg/h
Neutralisation de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	5,50 kg/h
	-----
Total	150,50 kg/h

⑥ Blanchiment de sulfonate :

Les conditions de blanchiment correspondent à l'addition de 50 litre par tonne de production (exprimée en 100%) d'une solution d'hypochlorite de sodium contenant 20% de NaClO et dont la densité est 1,1 :

154,69 kg/h

Composé de :

NaClO : 20%.....	30,94 kg/h
et l'eau : 80%.....	123,75 kg/h

⑦ Eau de dilution finale :

La quantité complémentaire au sulfonate :

$$11\ 250 - 2\ 812,5 = 8\ 437,5\ \text{kg/h}$$

la quantité finale d'eau de dilution à ajouter se calcule par différence entre cette valeur (8 437,5 kg/h) et la somme des composants qui accompagne déjà le sulfonate :

Dodecylbenzène non réagi.....	23,86 kg/h
Dodecylbenzène parasite :impuretés.....	9,94 kg/h
Eau d'hydrolyse.....	3,98 kg/h
Oxygène de l'hypochlorite :	
NaClO → (O) .....	6,55 kg/h
Sulfate de soude.....	22,00 kg/h
Eau de dilution de soude.....	1347,51 kg/h
Eau de neutralisation.....	150,50 kg/h
Eau d'hypochlorite de sodium.....	123,75 kg/h
Chlorure de sodium :	
NaClO → NaCl .....	23,34 kg/h
(30,94) " (23,34)	

-----  
Total 1711,43 kg/h

Ainsi l'eau de dilution finale est :

6726 kg/h

## Bilan matériel général

### Entrée

Dodecylbenzène.....	2028 kg/h
Anhydride sulfureux.....	555 kg/h
Azote.....	2509 kg/h
Oxygène.....	490 kg/h
Eau d'hydrolyse.....	7 kg/h
Soude à 20%.....	338 kg/h
Eau de dilution de la soude.....	1348 kg/h
Solution d'hypochlorite de sodium.....	155 kg/h
Eau de dilution finale.....	6726 kg/h

---

Total 14146 kg/h

### Sortie :

Solution de sulfonate.....	11250 kg/h
Azote.....	2509 kg/h
Oxygène.....	355 kg/h
Pertes diverses :	
Dodecylbenzène.....	6 kg/h
Anhydride sulfurique.....	13 kg/h
Anhydride sulfureux.....	6 kg/h
Soude 100%.....	2 kg/h
Eau de solution de soude.....	5 kg/h

---

Total 14146 kg/h

## II- 6 Eléments de calcul de l'appareillage :

Dans la capacité d'une installation chimique de production de taille industrielle, tous les équipements de fabrication doivent être calculés pour pouvoir être dimensionnés, puis implantés de façon cohérente afin de donner naissance à une unité de production aussi aisément exploitable que possible.

Dans le cas que nous traitons, et en supposant que l'objet de l'étude se limite aux opérations de transformation matérielle de procédés, le gros matériel se compose des appareils suivants:

- ① Four d'oxydation du soufre.
- ② Convertisseur catalytique de SO<sub>2</sub>.
- ③ Réacteurs de sulfonation et stabilisateur.
- ④ Filtre des effluents de la sulfonation.
- ⑤ Mélangeur continu de la pâte SLURRY.
- ⑥ Cuve de vieillissement.
- ⑦ Filtre à manche.
- ⑧ Brûleur à fuel.
- ⑨ Section de stockage de matières premières.
- ⑩ Section de stockage de la production.

### II-6-1/ Le four d'oxydation:

Devant la variété de fours standards cités précédemment (II-1-1) le four choisi est le four vertical dont les caractéristiques sont données dans le tableau suivant :

Une étude comparative des deux types de fours favorise le choix du four vertical ; car même si sa capacité de combustion est moindre ,il présente des avantages quant à sa pression d'injection, la teneur en SO<sub>2</sub> produit et à son devis qui est proportionnel à sa puissance thermique (93 kW/m<sup>3</sup> devant 523 kW/m<sup>3</sup> du four horizontal).

Tableau II-10 :Caractéristiques du four . (ref.2)

Dimensions extérieures du four	Capacités de combustion (T de S/j.m <sup>3</sup> de chambre)	Capacité de production (T de S /j. four)	Puissance thermique (kW/m <sup>3</sup> )
D = 3,4 m H= 12,56 m	0,85	60	93

## II-6-2/ Calcul du séchoir atomiseur :

Dans son principe , le fonctionnement du séchoir par pulvérisation, lorsqu'on suppose que son exploitation est faite en régime établi , est tel qu'une partie de chaleur sensible des gaz chauds alimentés sert d'abord à augmenter la température des gouttelettes de la suspension détergent-eau qui s'y trouve pulvérisée , puis à provoquer l'évaporation de l'eau contenue dans ces gouttelettes et enfin à porter la vapeur d'eau produite ainsi que le détergent pulvérulent et sec aux températures qu'ils ont respectivement lorsqu'ils quittent l'appareil.

Par référence au schéma de la figure II-30, nous utiliserons les symboles explicités ci-après:

- Débit des gaz chauds alimentés :  $G_g$  (kg/h)
- Débit de la pulpe détergent/eau alimentées :  $G_p$  (kg/h)
- Débit des effluents gazeux à la sortie du séchoir :  $G_f$  (kg/h)
- Débit du détergent séché :  $G_d$  (kg/h)
- Température des gaz chauds à l'entrée du séchoir :  $T_e$  (°C)
- Température des effluents gazeux à la sortie du séchoir :  $T_s$  (°C)
- Température de la pulpe Détergent/eau alimentée :  $t_e$  (°C)
- Température du détergent à la sortie du séchoir :  $t_s$  (°C)
- Chaleur de vaporisation de l'eau :  $r$  (kJ/kg)
- Chaleur spécifique de l'eau :  $C_{p_e}$  (kJ/kg.K)
- Chaleur spécifique des gaz de séchage à pression constante:  $C_{p_g}$  (kJ/kg .K)
- Chaleur spécifique de la vapeur d'eau à pression constante:  $C_{p_v}$  (kJ/kg .K)
- Chaleur spécifique du détergent:  $C_{p_d}$  (kJ/kg .K)

Avec ces notations , il est possible d'établir l'équation de bilan thermique des opérations se produisant dans le séchoir . Pour ce faire , on exprimera que la quantité de chaleur  $Q_g$  (kJ/h) perdue par les gaz chauds se refroidissant de la température  $T_e$  à la température  $T_s$  sert au réchauffage de l'eau contenue dans la pulpe alimentée depuis la température  $t_e$  jusqu'à la température  $t_v$  et nécessitant une quantité de chaleur  $Q_e$  (kJ/h) , à la vaporisation de cette même eau exigeant  $Q'_e$  (kJ/h) au réchauffage consommant  $Q_v$  (kJ/h) de la vapeur d'eau produite

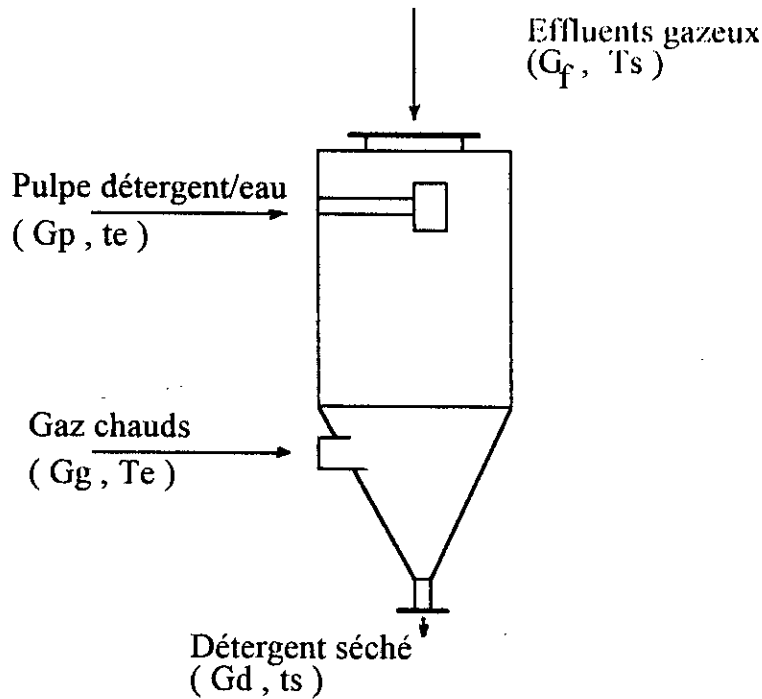


Figure II-30 Représentation symbolique des flux du séchoir atomiseur .

depuis  $t_v$  jusqu'à  $T_s$  et à l'augmentation de la chaleur sensible  $Q_d$  (kJ/h) du détergent de la température  $t_e$  à la température  $t_s$  .

D'où :

$$Q_g = Q_e + Q'_e + Q_v + Q_d \quad [\text{II-31}]$$

Or on a :

$$Q_g = G_g \cdot C_{p_g} \cdot (T_e - T_s) \quad [\text{II-32}]$$

$$Q_e = (G_p - G_d) \cdot C_{p_e} \cdot (t_v - t_e) \quad [\text{II-33}]$$

$$Q'_e = (G_p - G_d) \cdot r \quad [\text{II-34}]$$

$$Q_v = (G_p - G_d) \cdot (t_s - t_v) \quad [\text{II-35}]$$



$$Q_d = G_d \cdot C_{pd} \cdot (t_s - t_e) \quad [\text{II-36}]$$

Avec :

$$\begin{aligned} r &= 2296,5 \text{ kJ/kg} \\ C_{pe} &= 4,18 \text{ kJ/kg.h} \\ C_{pv} &= 1,940 \text{ kJ/kg.h} \\ C_{pd} &= 1,725 \text{ kJ/kg.h} \\ G_p &= 11250 \text{ kg/h} \\ G_d &= 4524 \text{ kg/h} \\ G_p - G_d &= 6726 \text{ kg/h} \\ t_e &= 25^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Les gaz chauds sont assimilés à l'air chaud :

$$C_{pg} = 1,02 \text{ kJ/kg.h}$$

Ayant toutes ces valeurs , on peut calculer  $G_g$  qui doit être alimenté au séchoir à condition de connaître le régime thermique suivant lequel ce dernier est exploité et qui est caractérisé par les températures  $T_e$  ,  $T_s$  ,  $t_v$  , et  $t_s$  , dont les valeurs sont les suivantes :

$$\begin{aligned} T_e &= 350^\circ\text{C} \\ T_s &= 105^\circ\text{C} \\ t_v &= 85^\circ\text{C} \\ t_s &= 60^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Ce qui donne :

$$G_g = 69558 \text{ kg/h}$$

Connaissant  $G_g$  , on déduira  $G_f$  , sachant que :

$$G_f = G_g + (G_p - G_d) \quad [\text{II-37}]$$

D'où :

$$G_f = 76284 \text{ kg/h}$$

Et on dressera le tableau de bilan II-11 , ainsi que le schéma de fonctionnement du séchoir à la figure II-31.

Calcul des paramètres caractéristique de l'atomiseur :

\* Le diamètre :

Le débit volumique de la pate SLURRY :

$$v_p = v_d + v_e \quad [II-38]$$

Où :

$v_d$  et  $v_e$  les débits volumiques du détergent et de l'eau.

Donc :

$$v_p = G_d/\rho_d + (G_p - G_d)/\rho_e \quad [II-39]$$

Avec :

$$\rho_d = 342,65 \text{ kg/m}^3 \quad \text{et} \quad \rho_e = 1000 \text{ kg/m}^3$$

Ce qui donne:

$$v_p = 19,93 \text{ m}^3/\text{h}$$

En utilisant le tableau A.1 pour une température du mélange  $T_m = 350^\circ\text{C}$  , on trouve:

$$D = 8,4 \text{ m}$$

\* La hauteur totale de la tour:

En utilisant le tableau A.1 on trouve :

$$H_t = 45 \text{ m}$$

Tableau II-11. Bilan matière du séchoir atomiseur .

Entrée			Sortie		
Nature du débit	kg/h	kg/h	Nature du débit	kg/h	kg/h
<u>Détergent/eau</u>			<u>Effluents gazeux</u>		
Débit total:	11250		Débit total:	67284	
*Détergent		4524	*Gaz de séchage		69558
*Eau		6726	*Vapeur d'eau		6726
<u>Gaz chauds</u>			<u>Production</u>		
Débit total:	69558	69558	Débit total:	4525	4524
Total	80808	80808	Total	80808	80808

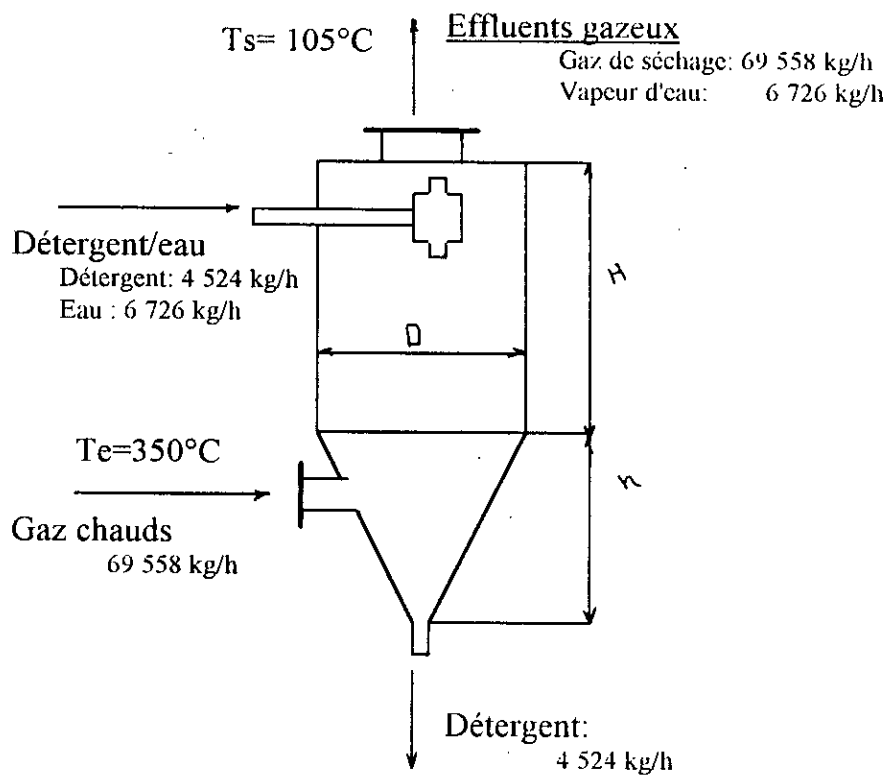


Figure II-31 Schéma de fonctionnement du séchoir atomiseur

La hauteur de la partie conique :

Sachant que la relation entre le diamètre  $D$  , la hauteur  $h$  et l'angle  $\alpha$  de la partie conique est :

$$\operatorname{tg}\alpha/2 = D/2 \cdot h \quad [\text{II.40}]$$

Et pour  $\alpha = 70^\circ$

On trouve :

$$h = 6\text{m}$$

La hauteur de la partie cylindrique :

$$H = H_t - h$$

Ce qui donne :

$$H = 39\text{m}$$

Le volume de la tour :

C'est la somme du volume de la partie cylindrique et celui de la partie conique :

$$V = \pi D^2 \cdot H/4 + 1/3 \pi \cdot D^2 \cdot h/4 \quad [\text{II.41}]$$

D'où :

$$V = 2271 \text{ m}^3$$

### II.6.3/ Calcul du générateur d'air chaud :

Dans la plupart des installations de traitement thermique de milieux pulvérisés , il n'est pas nécessaire d'utiliser l'air pur comme moyen de chauffage .

Le plus souvent , les gaz provenant de la combustion par l'air atmosphérique d'un combustible épuré (gaz naturel , gasoil , fuel léger ) peuvent parfaitement convenir, puisque cette combustion n'introduit que de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique , c'est à dire des composés peu ou pas gênant , dans le courant gazeux alimenté au séchoir atomiseur .

Le générateur de gaz chauds est un simple cylindre en tôle d'acier doux ordinaire recouvert intérieurement d'une protection en briques réfractaires pour protéger la

tôle de l'action des hautes températures . A l'une des extrémités de ce cylindre , un brûleur est monté en position axiale et alimenté à la fois en combustible liquide ou gazeux et en gaz atmosphérique , dit " primaire " , parcequ'il contribue directement à la combustion .

La flamme de ce brûleur se positionne dans le cylindre suivant l'axe de ce dernier et produit des gaz chauds à haute température . Pour obtenir le gaz du procédé à la température requise par celui-ci , une seconde entrée d'air atmosphérique , dit "secondaire " est prévue dans le cylindre et c'est par mélange des gaz de combustion et de l'air secondaire dont le débit est bien proportionné que la température exacte des gaz alimentés au séchoir est réalisée .

Ces gaz sont débités par le générateur , soit à l'extrémité opposée à laquelle se trouve le brûleur , soit par une tubulure prévue à la partie supérieure du cylindre ( Figure II.32 ) .

Les gaz chauds à alimenter au séchoir atomiseur sont produits , comme l'a établi la description du procédé , dans un générateur à combustion .

Nous allons établir le bilan matériel du générateur , en prenant comme combustible le fuel léger dont les propriétés sont les suivantes :

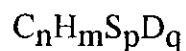
La masse spécifique :  $\rho_f = 850 \text{ kg/m}^3$

La chaleur spécifique :  $C_{pf} = 3,651 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$

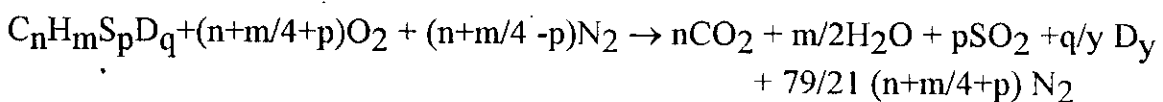
Le pouvoir calorifique inférieur  $(C_{pi})_f = 45\,400 \text{ kJ/kg}$

Un tel fuel est composé d'hydrocarbures :  $C_nH_m$  ; toutefois , ces hydrocarbures sont accompagnés en faible proportion de soufre "S" , chimiquement lié , et d'éléments inertes "D" dont le principal constituant est l'azote .

De cette sorte la représentation symbolique du fuel léger utilisé est :



La réaction de combustion est donc :



où  $D_y$  représente la forme moléculaire des éléments inertes .

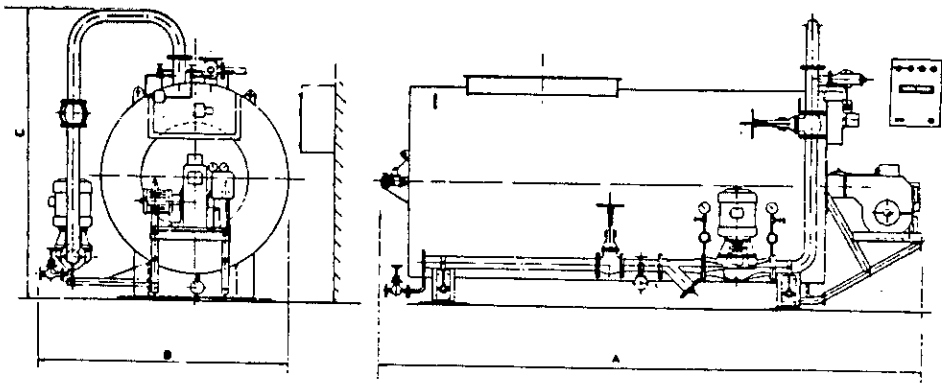


Figure II.32. Générateur de gaz chauds à combustion. (réf 4)

Cette réaction chimique est exothermique ; le pouvoir calorifique inférieur est son effet thermique rapporté à un kilogramme de fuel brûlé lorsque les produits de la combustion sont à l'état gazeux .

La composition élémentaire de fuel est la suivante :

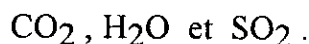
$$[ C ] = 84,0 \%$$

$$[ H ] = 12,5 \%$$

$$[ S ] = 1,5 \%$$

$$[ D ] = 2,0 \%$$

La masse d'oxygène nécessaire à la combustion d'un kilogramme de fuel s'obtient sachant que les éléments combustibles de fuel ( C ,H et S ) se retrouvent dans les fumées respectivement sous la forme :



Elle vaut par conséquent :

$$[ C ] . 32 / 100 . 12 + [ H ] . 16 / 100 . 2 + [ S ] . 32 / 100 . 32$$

Ce qui donne :

$$3,255 \text{ kg O}_2 / \text{kg de fuel} \text{ soit } 101,72 \text{ moles O}_2 / \text{kg de fuel} .$$

Et la quantité d'azote qui accompagne l'oxygène de l'air de combustion utilisé par kg de fuel :

$$382,66 \text{ moles d'azote} \text{ soit } 10,715 \text{ kg d'azote} .$$

D'où la quantité d'air primaire nécessaire à la combustion d'un kg de fuel :

$$13,97 \text{ kg d'air /kg de fuel}$$

Ainsi la quantité de fumées produites par la combustion d'un kg de fuel est :

$$14,97 \text{ kg de fumées/kg de fuel.}$$

Disposant de ces résultats , on calcule la température théorique des gaz de combustion . Pour ce faire , on admettra que l'air primaire et le fuel léger sont alimentés à la température moyenne ambiante 20°C.

Considérons que l'opération de combustion est adiabatique , le bilan calorifique de celle-ci , établi par kg de fuel léger , s'exprime par l'égalité :



$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 \quad [\text{II.42}]$$

Avec :

- $Q_1 = C_{pf} t_e$  : la chaleur sensible apportée par 1 kg de fuel léger.
- $Q_2 = 13,97 C_{pa} t_e$  : la chaleur sensible apportée par 13,97 kg d'air primaire.
- $Q_3 = 45\,400 \text{ kJ}$  : le pouvoir calorifique inférieur de fuel léger .
- $Q_4$  : la chaleur sensible de 14,97 kg de fumées .

Sachant que :

- \*  $C_{pf} = 3,651 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$
- \* La capacité calorifique de l'air :  $C_{pa} = 1,020 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$
- \*  $(C_{pi})_f = 45400 \text{ kJ/kg}$
- \*  $(C_p)_{\text{fumées}} = C_{pa}$
- \*  $t_e = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

et  $Q_4 = 14,97 \cdot (C_p)_{\text{fumées}} \cdot T_c$

d'où la température des gaz de combustion :

$$T_c = 2997 \text{ }^\circ\text{C}$$

En connaissant cette température , il est facile de déterminer la quantité d'air secondaire à mélanger aux fumées afin d'obtenir les gaz chauds à la température  $T_e = 350^\circ\text{C}$  .

En poursuivant les calculs rapportés au kg de fuel brûlé , on exprimera que la chaleur sensible des gaz chauds est égale à la chaleur sensible apportée par les fumées augmentée de la chaleur sensible provenant de l'air secondaire dont la température  $T_a = 20^\circ\text{C}$  .

Comme tous ces gaz ont la même capacité calorifique spécifique  $C_{pa}$  , on écrira :

**\* Bilan matière :**

$$M_g = M_f + M_a \quad [II.43]$$

$M_g$  : masse des gaz chauds (kg) par kg de fuel brûlé

$M_f$  : masse des fumées (kg) par kg de fuel brûlé

$M_a$  : masse de l'air secondaire (kg) par kg de fuel brûlé

**\* Bilan thermique :**

$$M_g \cdot C_{pa} \cdot T_e = M_f \cdot C_{pa} \cdot T_c + M_a \cdot C_{pa} \cdot T_a \quad [II.44]$$

Ce qui donne:

$$M_a = (T_c - T_e) \cdot M_f / (T_e - T_a) \quad [II.45]$$

Soit:

$$M_a = 120 \text{ kg /kg fuel}$$

Ainsi :

$$M_g = 135 \text{ kg gaz chauds /kg fuel.}$$

Ces données permettent d'établir le bilan matériel complet du générateur de gaz chauds :

Le débit des gaz chauds alimentés au séchoir devant valoir 69 558 kg/h , la consommation correspondante de fuel léger sera :

$$515 \text{ kg/h}$$

et les débits d'air primaire et d'air secondaire à mettre en oeuvre vaudront :

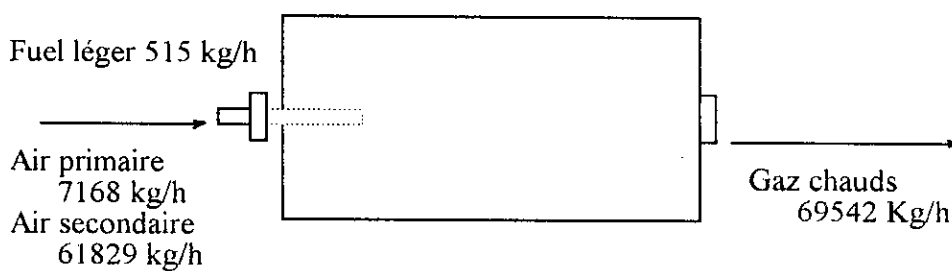
Air primaire : 7 198 kg/h

Air secondaire : 61 829 kg/h.

Le tableau II-12 et la figure II-33 résument les résultats trouvés :

**Tableau II-12. Bilan du générateur d'air chaud**

Nature de débit	Entrée		Nature du débit	Sortie	
	kg/h	kg/h		kg/h	kg/h
<u>Fuel léger</u> Débit total	515	515	<u>Gaz chauds</u>	69542	69542
<u>Air atmosphérique</u>					
*Air primaire		7198	Débit total	69542	69542
*Air secondaire		61829			
Débit total	69027				
Total	69542	69542	Total	69542	69542



**Figure II-33. Schéma de fonctionnement du générateur de gaz chauds**

Depuis longtemps, les constructeurs ont standardisé les appareils mis sur le marché en fonction de leurs grandeurs spécifiques : la puissance thermique et la température des gaz chauds à la sortie du générateur .

Dans notre cas :

La température des gaz à la sortie du générateur  $T_e = 350^\circ\text{C}$

La puissance thermique du général est le produit de la consommation du fuel par son pouvoir calorifique .

Or la consommation du fuel léger est de : 515 kg/h

D'où la puissance thermique du générateur : 23 381 000 kJ/h soit 6 495 kW

#### **II-6-4/ Calcul du filtre de dépolluage :**

Avec le type de séchoir utilisé dans ce procédé , la plus grande partie de la matière pulvérisée est récupérée sous forme solide à la base de l'appareil et , par conséquent , la fraction de cette matière emportée avec les gaz est relativement peu importante . Il en résulte que la concentration en poussières dans ces gaz est elle-même réduite . Or , la sélection d'un appareil de dépolluage dépend beaucoup de la charge en poussières du gaz à épurer .

En particulier , pour les faibles concentrations , la technique de dépolluage la plus utilisée est la filtration sur tissu; c'est donc cette technique qui s'impose dans notre cas .

Dans ces filtres , la surface filtrante est réalisée par des cylindres verticaux en tissu disposés parallèlement les uns aux autres de telle manière que les gaz à dépolluer doivent obligatoirement pénétrer à l'intérieur et ne puissent échapper qu'en traversant le tissu ; la texture de ce dernier est choisie pour qu' à l'occasion de ce passage les particules solides soient retenues sur la surface intérieure des manches . . Cette surface se garnit donc d'une couche de poussières qu'il s'agit d'éliminer périodiquement .

C'est souvent cette élimination qui est l'opération la plus difficile à réaliser , car les particules solides ont tendance à s'incruster dans les mailles du tissu qu'elles colmatent progressivement et qui de ce fait devient de plus en plus étanche , donc résistant au passage des gaz .

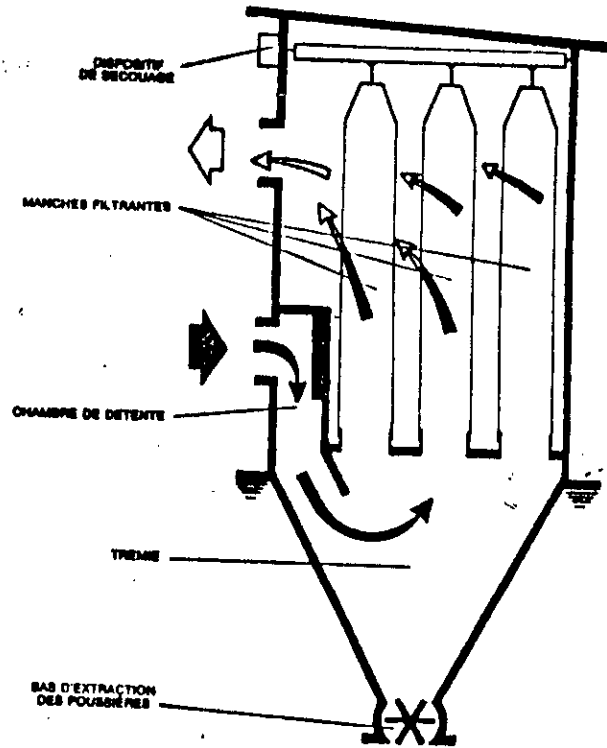


Figure II.34. Schéma de principe d'un filtre de dépoussiérage à secouage des manches (réf 4)

Selon la force d'adhésion des particules au tissu , il faut utiliser des moyens plus ou moins énergiques pour décolmater les manches et récupérer les poussières ainsi colmatées .

**\* Calcul de la surface filtrante :**

La surface de filtration : en se référant aux ouvrages industrielles , on prend une vitesse utile égale à :

$$u = 1,5 \text{ m/min.}$$

Le débit des gaz à dépoussiérer dans le filtre se compose de :

Pertes physiques de détergent :  $(Gd)_p = 0,3 \% G_d$  ou 13,57 kg/h

La vapeur d'eau :  $G_v = 6726 \text{ kg/h}$

Les gaz chauds :  $G_g = 69558 \text{ kg/h}$

Ce qui donne un débit total de :

$$\begin{aligned} & 76\,297,57 \text{ kg/h (avec poussières)} \\ \text{et } & 76\,284 \text{ kg/h (sans poussières)} \end{aligned}$$

En négligeant le débit des pertes physiques et en considérant la vapeur d'eau et les gaz chauds à des gaz parfaits , on peut attribuer aux gaz de séchage (assimilés à de l'air ) et à la vapeur d'eau des constantes d'état valant respectivement :

$$K_g = 287,1 \text{ J/kg} \cdot \text{K} \quad K_v = 461,5 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$$

D'autres part :

La température de filtration :  $T_s = 105 \text{ }^\circ\text{C}$  soit 378 K

La pression :  $P = 101\,325 \text{ Pa}$

La masse spécifique s'obtient par la relation :

$$\rho_i = P / ( K_i \cdot T_s ) \quad [11.46]$$

Ce qui donne :

La masse spécifique des gaz de séchage :

$$\rho_g = 0,934 \text{ kg/m}^3$$

La masse spécifique de la vapeur d'eau :

$$\rho_V = 0,581 \text{ kg/m}^3$$

Le débit volumique des gaz à dépoussiérer s'obtient par la relation :

$$G = G_g/\rho_g + G_v/\rho_v \quad [\text{II.47}]$$

Soit :

$$G = 96\,050 \text{ m}^3/\text{h}$$

La surface filtrante :

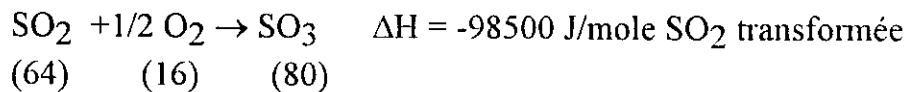
$$S = G (\text{m}^3/\text{h}) / 60 \cdot u (\text{m}/\text{min.}) \quad [\text{II.48}]$$

Le résultat de calcul est :

$$S = 956 \text{ m}^2$$

#### II-6-5/ Calcul du convertisseur catalytique $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ :

Réaction :



#### \* Calcul du nombre d'étages et de la masse catalytique :

La méthode utilisée est graphique .

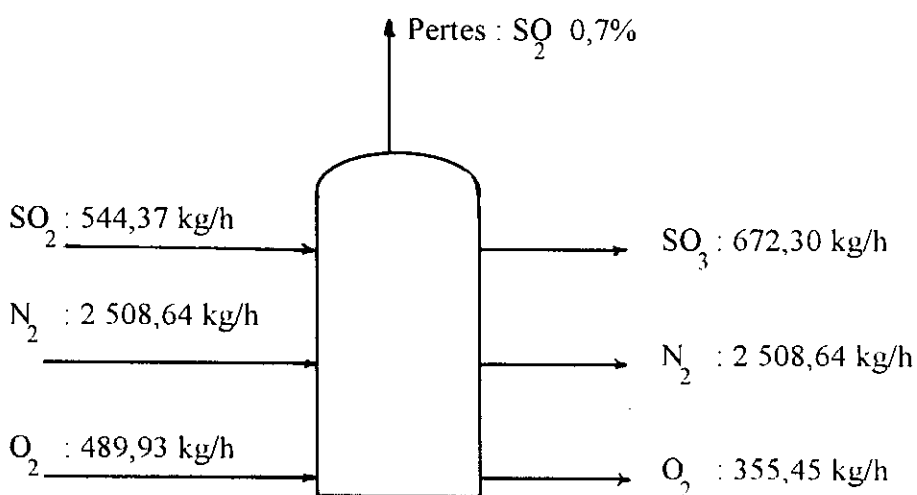


Figure II-35. Schéma de fonctionnement du convertisseur catalytique

1/ On trace la droite d'équilibre (fig II-36) donnant la variation du taux de transformation  $x$  en fonction de la température  $T(K)$  pour la composition optimale ( $X_{O_2} = 14\%$  et  $X_{SO_2} = 7\%$ ).

Cette droite d'équilibre s'obtient point par point, en utilisant les deux équations:

$$x = K_p / (K_p + ((200 - 7x)/(28 - 7x))^{0,5})$$

$$\text{Log } K_p = 5076/T - 4,848$$

2/ On établit l'équation du bilan thermique (adiabatique):

$$\Delta T = (F_{SO_2})_e \cdot \Delta H \cdot \Delta x / \sum F_i C_{pi} \quad [II.49]$$

Avec :

$$(F_{SO_2})_e = 2,362 \text{ mole/s}$$

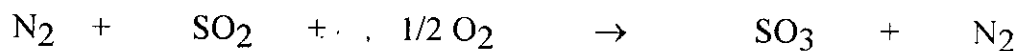
$$T_e = 723 \text{ K}$$

$$T_s = 900 \text{ K} < 903 \text{ K} \text{ pour ne pas abîmer le catalyseur.}$$

$$\Delta H = 98500 \text{ J/mole}$$

**Calcul de  $\sum F_i C_{pi}$  :**

Le milieu réactionnel



$$\begin{array}{ccccccc} t=0 & (F_{N_2})_e & (F_{SO_2})_e & (F_{O_2})_e & 0 & (F_{N_2})_e \\ t=q & (F_{N_2})_e & (F_{SO_2})(1-\Delta x) & (F_{O_2})_e - 0,5(F_{SO_2})_e \cdot \Delta x & (F_{SO_2})_e \Delta x & (F_{N_2})_e \end{array}$$



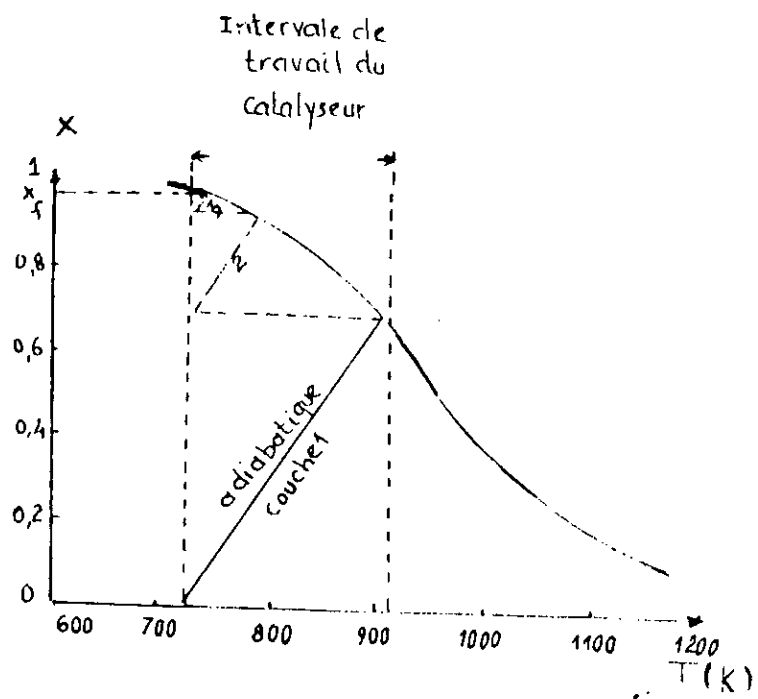


Figure II.36 Courbe d'équilibre  $a=14$   $b=7$

**Tableau II-13.** Débits molaires et capacités calorifiques des réactifs et produits de la réaction  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$

Composant	$F_i$ (mole/s)	$C_{pi}$ (J/mole .K)
$\text{N}_2$	24,88	$27,17 + 4,18 \cdot 10^{-3} T$
$\text{O}_2$	$4,256 - 0,5 \cdot 2,36 \Delta x$	$25,66 + 4,52 \cdot 10^{-3} T - 3,37 \cdot 10^{-6} T^2$
$\text{SO}_2$	$2,362 (1 - \Delta x)$	$33,98 + 28,57 \cdot 10^{-3} T - 8,80 \cdot 10^{-6} T^2$
$\text{SO}_3$	$2,362 \Delta x$	$34,33 + 42,86 \cdot 10^{-3} T - 13,21 \cdot 10^{-6} T^2$

On calcule une valeur moyenne de  $\sum F_i c_{pi}$  entre la température d'entrée et celle de sortie :

Le résultat des calculs est :

$$\sum F_i c_{pi} = 999 \text{ J/s} \cdot \text{K}$$

en remplaçant dans l'équation de bilan thermique ,on trouve :

$$\Delta T = 233 \Delta x$$

En traçant ces adiabatiques jusqu'à la courbe d'équilibre (fig II-37) et sachant qu'on doit refroidir jusqu'à 723 K à la sortie de chaque étage , on obtient les résultats donnés dans le tableau II-13.

#### Calcul de la masse catalytique :

La masse catalytique est calculée par la relation :

$$\Delta w = (F_{\text{SO}_2})_e \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{r}$$

avec  $r$  : vitesse de réaction .

$$r = k_1 \frac{\left( \frac{7 - 7x}{100 - 7x/2} \right)^{0,5}}{\left( \frac{14 - 7x/2}{100 - 7x/2} \right)} - k_2 \left( \frac{7x}{100 - 7x/2} \right) \frac{\left( \frac{14 - 7x/2}{100 - 7x/2} \right)^{0,5}}{\left( \frac{7x \cdot 0,5}{100 - 7x/2} \right)}$$

Où :  $k_1 = e^{-15461/T + 12}$  ;  $k_2 = e^{-26842/T + 22,72}$

On trace  $1/r = f(x)$  Fig II-37 , puis on procède par un calcul d'aire pour chaque lit catalytique ,ce qui nous permet le calcul de la masse catalytique . les résultats sont donnés dans le tableau II-13.

**Tableau II-13.** Taux de conversion , températures de sortie et masses catalytiques de chaque lit catalytique .

Etage N°	1	2	3
$\Delta x$	0,70	0,93	0,96
Ts( K )	900	786	736
$\Delta w$ (kg )	61,13	112,65	42,60

Calcul du temps de séjour :

On prend  $(n_{SO_2})_0 = 2,362$  moles .

Bilan matière de la réaction chimique :

$$r \cdot dw = - dn_{SO_2} / d\tau \quad [II-50]$$

D'où

$$\tau = \int_{(n_{SO_2})_f}^{(n_{SO_2})_0} dn_{SO_2} / r \cdot dw \quad [II-51]$$

Avec :

$r$  : vitesse de réaction en mole /s .g

$dw$  : masse catalytique en g

$\tau$  : temps de séjour en s.

En utilisant les valeurs du tableau II-14 , on trace  $1/r \cdot dw$  en fonction de  $n_{SO_2}$  (Fig.II-38) et on procède à un calcul d'aire entre  $(n_{SO_2})_0 = 2,362$  et  $(n_{SO_2})_f=0,094$ .

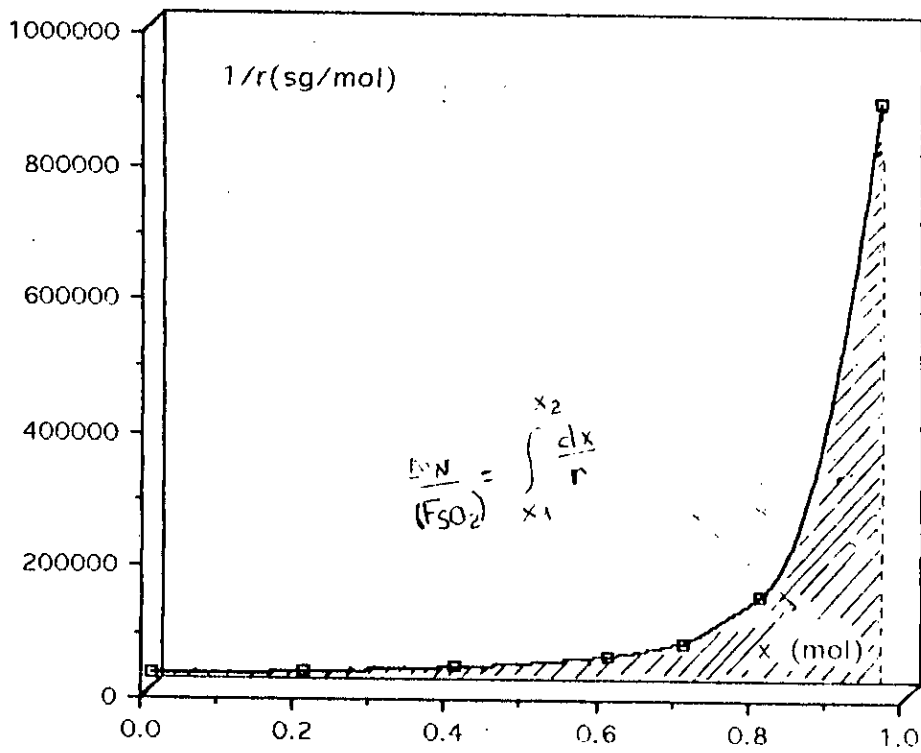


Figure II.37 Calcul de la masse catalytique  
 $1/r = f(x)$

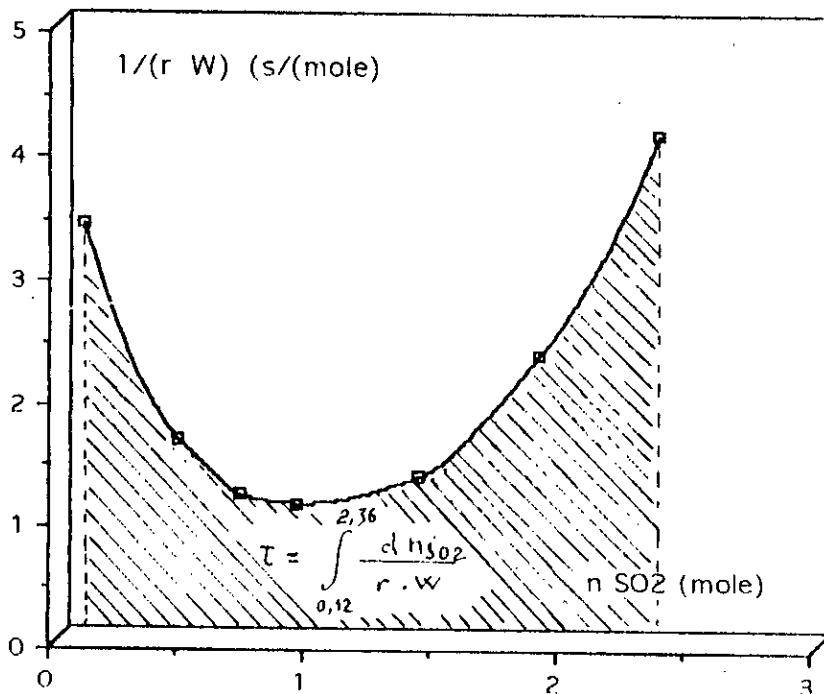


Figure II.38. Calcul du temps de séjour.  
 $1/(r \cdot w) = f(n_{SO_2})$

**Tableau II-14.**

x	n <sub>SO<sub>2</sub></sub> (mole)	r(mole/s.g)	∫dx/r	w=(F <sub>SO<sub>2</sub></sub> ) <sub>0</sub> ∫dx/r (g)	1/r.w
0,00	2,362	4,53.10 <sup>-5</sup>	----	0	4,10
0,20	1,890	3,72.10 <sup>-5</sup>	4 896	11 564	2,32
0,40	1,420	2,88.10 <sup>-5</sup>	11 056	26 114	1,33
0,60	0,940	1,94.10 <sup>-5</sup>	19 683	46 491	1,11
0,70	0,710	1,38.10 <sup>-5</sup>	25 883	61 135	1,18
0,80	0,470	0,71.10 <sup>-5</sup>	36 548	173 785	1,63
0,96	0,094	0,13.10 <sup>-5</sup>	91 610	216 385	3,40

Ce qui donne un temps de séjour :

$$\tau = 5s$$

**Calcul du volume du réacteur :**

Le volume du réacteur est la somme du volume du réactif gazeux et celui du catalyseur .

**\* Volume du réactif gazeux :**

$$V_1 = (G_g/\rho_g) \cdot \tau \quad [II-52]$$

Avec :

$G_g$  : Débit massique du mélange Air-SO<sub>2</sub> en kg/s

$\rho_g$  : Masse volumique du mélange Air-SO<sub>2</sub> à l'entrée du réacteur .

La masse volumique  $\rho_g$  est donnée par la relation :

$$\rho_g(\text{kg/m}^3) = M / (22,4 \cdot (T/273) \cdot (1/p)) \quad [II-53]$$

Où M représente la masse moléculaire du mélange Air-SO<sub>2</sub> à l'entrée du réacteur.

M est une propriété additive :

$$M = X_{\text{SO}_2} \cdot M_{\text{SO}_2} + X_{\text{air}} \cdot M_{\text{air}} \quad [II-54]$$

Sachant que :

$$X_{\text{SO}_2} = 0,154$$

$$X_{\text{air}} = 0,846$$

$$M_{\text{SO}_2} = 64$$

$$M_{\text{air}} = 29$$

$$T = 703 \text{ K}$$

On obtient :

$$\rho_g = 0,596 \text{ kg/m}^3$$

Le débit du mélange gazeux :

$$G_g = G_{\text{air}} + G_{\text{SO}_2}$$

$$G_{\text{air}} = 2998,5 \text{ kg/h}$$

$$G_{\text{SO}_2} = 544,37 \text{ kg/h}$$

D'où :

$$G_g = 3542,87 \text{ kg/h}$$

Ainsi le volume du mélange gazeux :

$$V = 8,4 \text{ m}^3$$

**\* Le volume du catalyseur :**

$$V_2 = w/\rho_c \quad \text{[II-55]}$$

Avec :

w : la masse totale du catalyseur égale à : 216 kg

et  $\rho_c$  : sa masse volumique et est égale à : 1172,9 kg/m<sup>3</sup>

D'où :

$$V_2 = 0,184 \text{ m}^3$$

Ainsi le volume du réacteur :

$$V = 8,4 \text{ m}^3$$

Comme industriellement , on prévoit un volume supplémentaire , le volume total du réacteur :

$$V_T = V . f$$

La valeur moyenne de  $f$  est égale à 1,2. D'où :

$$V_T = 10 \text{ m}^3$$

**\* Les dimensions du réacteur :**

En se référant aux ouvrages industrielles , on prend :

$$H/D = 4$$

Où :

H : représente la hauteur du réacteur .

D : son diamètre .

Sachant que le volume du réacteur

$$V_T = \pi \cdot D^2 \cdot H/4$$

Ce qui donne :

$$D = (V_T/\pi)^{1/3}$$

Soit :

$$D = 1,5 \text{ m} \quad \text{et} \quad H = 6 \text{ m}$$

Enfin le volume total corrigé du réacteur :

$$(V_T)_c = 10,602 \text{ m}^3$$

Le schéma de principe du réacteur est donné dans la figure II-39.

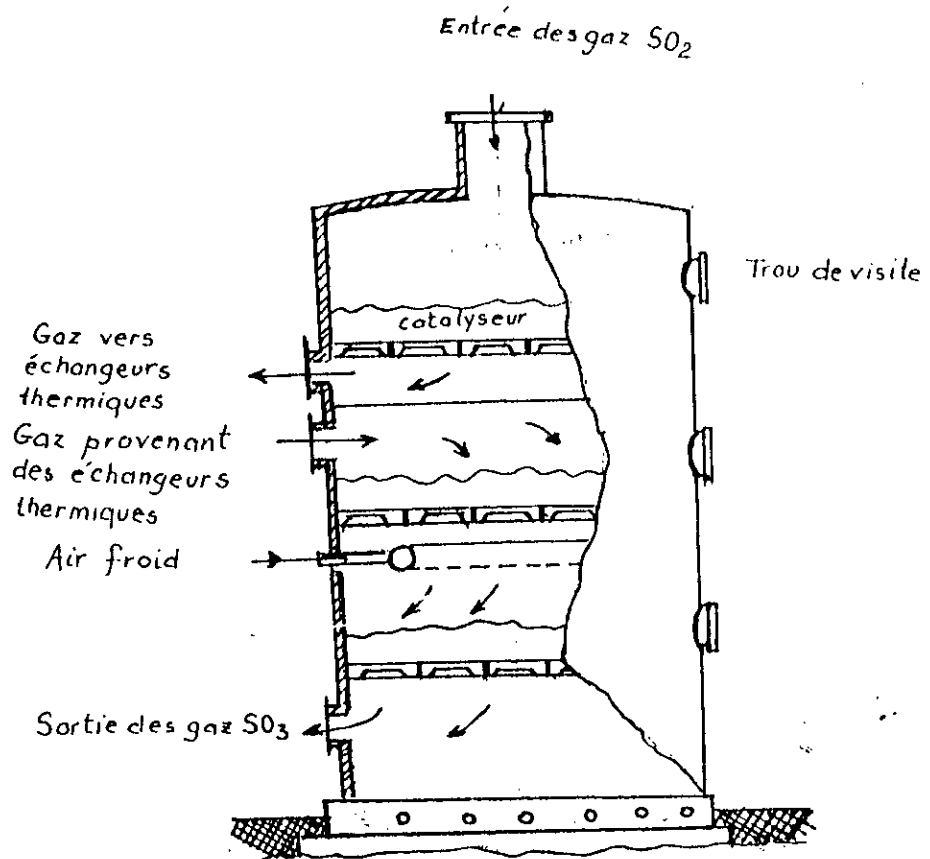


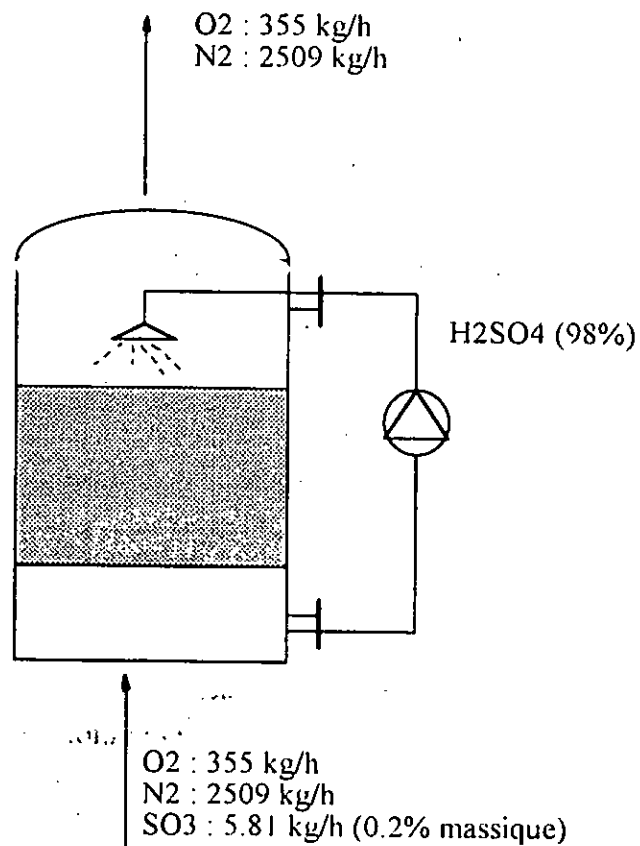
Figure II 39 Schéma de principe du convertisseur catalytique  $SO_2$   $SO_3$



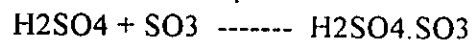
## II-6-6 Calcul du filtre des gaz d'exhaure après sulfonation:

Le filtre des gaz d'exhaure des sulfonations est une colonne à garnissage dont le schéma de fonctionnement est donné par la figure II-40 :

Figure II-40 Le filtre des gaz d'exhaure après sulfonation  
(Elimination de SO<sub>3</sub>)



Reaction :



Le garnissage choisi : Selles Intalox , dont les caractéristiques sont données dans le tableau II-15:

**Tableau II-15 : Caractéristique du garnissage Selles Intalox.**  
(ref.5)

Dimension		Nombre d'éléments/m <sup>3</sup>	Masse spécifique apparente	Aire spécifique apparente (kg/m <sup>3</sup> )	Fraction du vide (%)		
in	mm						
		23 000	600	160	75	0,55	0,03
1/2	38						

Le liquide utilisé dans la colonne pour la filtration est l'acide sulfurique concentré à 98%.

**\* Calcul du diamètre de la virole:**

Avant d'entamer les calculs, on définit les grandeurs suivantes:

$Q_g$  : Débit gazeux dans la colonne ( 2 869,81 Kg/h )

$Q_l$  : Débit liquide dans la colonne ( Kg/h )

$G$  : Débit gazeux dans la colonne par unité de section droite (kg/m<sup>2</sup>.s).

$L$  : Débit liquide dans la colonne par unité de section droite (kg/m<sup>2</sup>.s).

$\rho_G$  : Masse volumique du gaz ( 1,085 Kg/m<sup>3</sup> )

$\rho_L$  : Masse volumique du liquide ( 1839 Kg/m<sup>3</sup> )

$\mu_L$  : Viscosité du liquide (2.10<sup>3</sup> CPo)

$g$  : Accélération de la pesanteur ( 9,81 m/s<sup>2</sup> )

$u$  : Vitesse du gaz dans la colonne supposée vide (m/s)

$\Delta P$  : Perte de charge ( mmHg / m de hauteur garnie)

$D$  : Diamètre de la virole.

La perte de charge dépend du type de garnissage utilisé et conditionne la capacité maximale qui se traduit par l'engorgement.

On calcule le diamètre pour travailler à une vitesse de vapeur dans la colonne correspondant à 70÷80% de la vitesse d'engorgement.

La vitesse d'engorgement se déduit du graphique de la figure II-41 qui établit une corrélation entre

$$u^2 \cdot a / (g \cdot \varepsilon^3) \cdot (\rho_G / \rho_L) \cdot \mu_L^{0,2}$$

et

$$L/G \cdot (\rho_G / \rho_L)^{1/2}$$

Compte tenu de la perte de charge

$$\Delta P = \alpha \cdot 10\beta L \cdot G^2 / \rho_G \quad [\text{II-56}]$$

avec

$\alpha$  et  $\beta$  coefficients données dans le tableau II-15

$a$  : Surface spécifique du garnissage  $\text{m}^2/\text{m}^3$

$\varepsilon$  : Fraction du vide

On se fixe  $\Delta P = 0,20$  mmHg/m hauteur garnie.

$$\text{et } Q_L = 23622 \text{ Kg/h}$$

On calcule  $L/G (\rho_G/\rho_L)^{1/2}$  en prenant  $L/G = Q_L/Q_G$  à l'entrée.

$$\text{ce qui donne } L/G (\rho_G/\rho_L)^{1/2} = 0,2$$

En utilisant la figure II-41 , on trouve :

$$u^2 \cdot a / (g \cdot \varepsilon^3) \cdot (\rho_G/\rho_L) \cdot \mu^{0,2} = 0,072$$

ce qui donne :

$$u = 0,83 \text{ m/s}$$

$$G = 0,8 \mu \rho_G = 0,72 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

$$D = 2 \sqrt{Q_G/G} = 2 \sqrt{Q_G(\text{kg/h}) / 0,8u \cdot 3600} = 2\text{m} \quad [\text{II-57}]$$

$$L = 4Q_L / \pi \cdot D^2 = 2,09 \text{ Kg / m}^2 \cdot \text{s}$$

En calculant la perte de charge par la corrélation II-56

On trouve  $\Delta P \approx 0,29$  mm Hg/m hauteur garnie

Cette valeur donnant la plus petite différence entre  $\Delta P$  proposée et celle calculée , ce qui justifie le choix du diamètre :

$$D = 2\text{m}$$

**\*Calcul de la hauteur totale du filtre :**

- La hauteur de la partie garnie : (ref.5)

$$H = 7,5D = 15 \text{ m}$$

[II-58]

- Distance entre la tête et le début du garnissage : 1 m
- La distance entre le fond et la partie inférieure du garnissage : 2 m

D'où la hauteur du filtre :

$$H' = 18 \text{ m.}$$

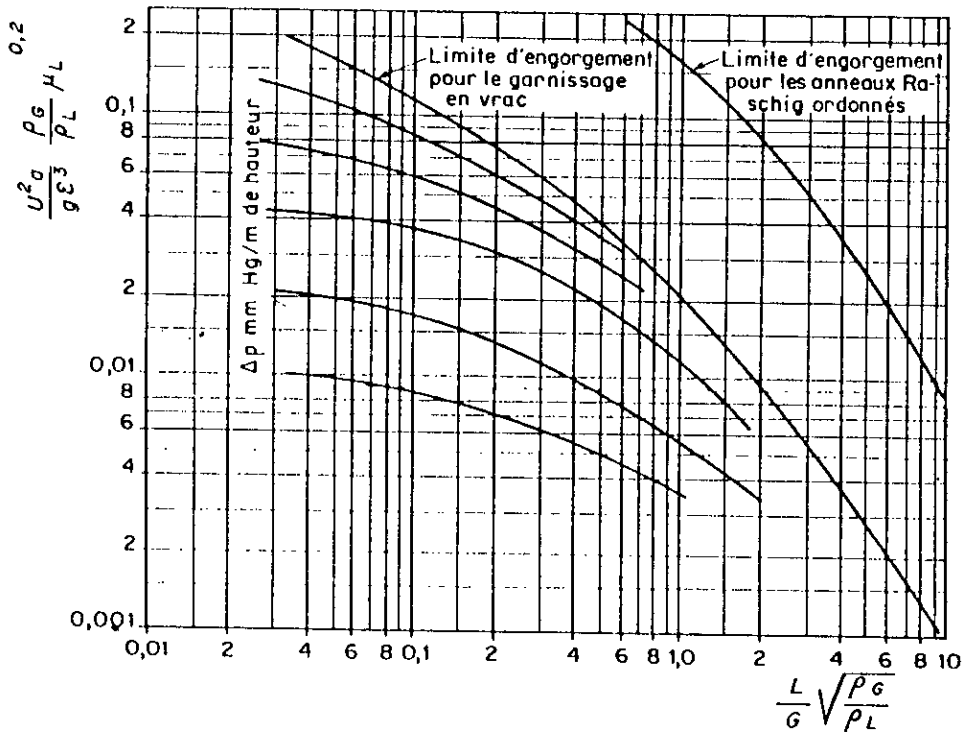


Figure II.41 Engorgement et perte de charge dans les colonne à garnissage (réf 6)

## II-6-7/ Calcul du mélangeur continu de la pâte SLURRY :

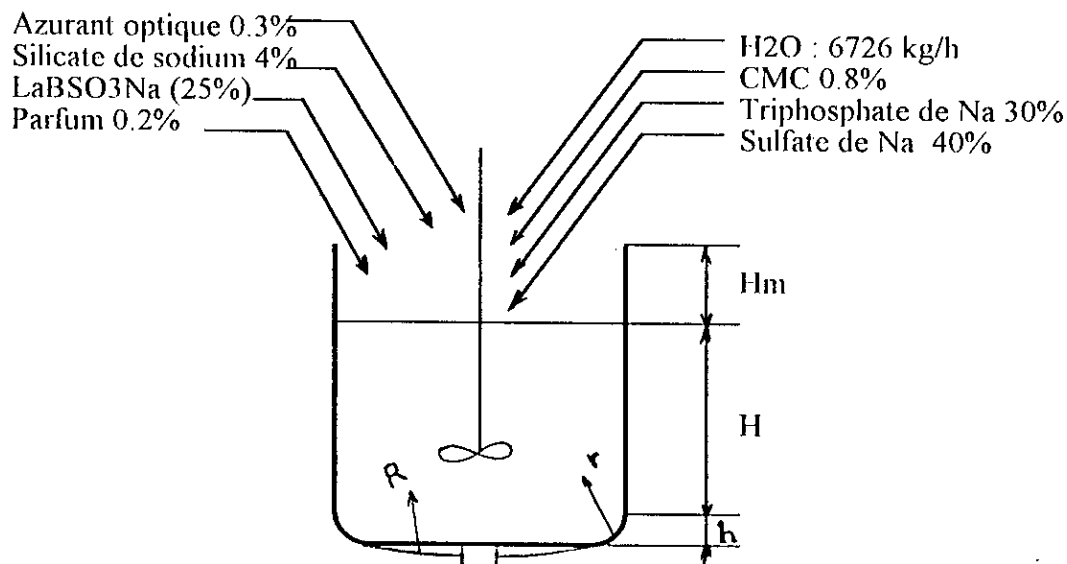


Figure II-42. Schéma de fonctionnement du mélangeur de la pâte SLURRY

L'emploi des cuves comme appareils de production est très répandu dans l'industrie chimique. Elles sont utilisées à des fins de mélange ou de réaction chimiques.

La cuve est cylindrique et se termine à la partie inférieure par un fond bombé de façon à faciliter la vidange et à éviter l'accumulation d'impuretés éventuelles dans le fond de la cuve.

A la partie supérieure, un couvercle, généralement bombé lui aussi, prend appui sur une bride circulaire solidaire du corps cylindrique de la cuve et met le contenu

de celle-ci à l'abri d'impuretés pouvant provenir du voisinage ; il sert en même temps de support pour l'ensemble d'agitation .

Les produits à traiter sont alimentés par des tubulures disposées à la partie supérieure, sur le couvercle ; quant au contenu , après traitement ou en continu , il est soutiré par une des tubulures prévues en fond de cuve .

Pour activer l'opération de mélange , la cuve doit être équipée par un dispositif d'agitation . Celui-ci consiste en un arbre central placé dans l'axe de la cuve et sur lequel sont montés un ou plusieurs mobiles d'agitation .

Les repères de standardisation sont donnés dans les figures II-42 et II-43 et le tableau II-16 .

**\* Calcul du volume du mélangeur**

- Le débit volumique du mélange Détergent/Eau :

$$v = (G_d/\rho_d) + (G_e/\rho_e) \quad [II-59]$$

$$G_d = 4524 \text{ kg/h}$$

$$G_e = 6726 \text{ kg/h}$$

$$\rho_d = 342,654 \text{ kg/m}^3$$

Ce qui donne :

$$v = 19,93 \text{ m}^3/\text{h}$$

- Le volume utile de la cuve :

On calcule le volume utile de la cuve pour une heure de malaxage :

$$V_u = v \cdot \tau \quad [II-60]$$

soit:  $V_u = 19,93 \text{ m}^3$

Pour des raisons pratiques , on doit prévoir un volume mort supplémentaire:

D'où :

$$V'_u = V_u \cdot 1,5 \quad [II-61]$$

soit  $V'_u = 29,895 \text{ m}^3$

- Le diamètre de la cuve :

$$V'_u = \pi D^2 H/4 \quad \text{et} \quad H = 1,5 D$$

D'où :

$$D = (4 V'_u / 1,5 \pi)^{1/3}$$

Soit :

$$D = 2,939 \text{ m} \quad \text{et} \quad H = 4,408 \text{ m}$$

- Le volume du fond bombé:

$$\Delta V = 0,0809 D^3 = 2,031 \text{ m}^3$$

- Le volume de la partie cylindrique au dessus du volume utile ( volume mort ):

$$V_M = V'_u \cdot 0,2 = 5,077 \text{ m}^3$$

D'où le volume total du mélangeur :

$$V_T = V'_u + \Delta V + V_M$$

Ce qui donne:

$$V_T = 37,003 \text{ m}^3$$

$$h = 0,167 \cdot D = 0,491 \text{ m}$$

$$r = 0,06 \cdot D = 0,176 \text{ m}$$

#### **II-6-8 / Calcul de la cuve de vieillissement de pâte SLURRY:**

On prévoit une cuve similaire au mélangeur étant donné quelle a presque la même fonction .

## II-6-9 / Calcul des réacteur BALLESTRA:

Ils sont en nombre de six . Leurs taux de conversion ainsi que leurs temps de séjour sont donnés dans le tableau II-16

Tableau II-16. Taux de conversion et temps de séjour des réacteur BALLESTRA

Réacteur N°	Taux de conversion (%)	Temps de séjour (h)
1	44,15	0,70
2	51,61	0,67
3	61,11	0,66
4	20,15	0,113
5	19,17	0,1126
6	14,92	0,1125

Le schéma de fonctionnement des réacteurs de BALLESTRA est donné par la figure II-43.

On adopte la même conception du mélangeur pour ces réacteurs.

La réaction est très exothermique (  $\Delta H = - 40,8 \text{ Kcal/mole SO}_3$  ), ce qui implique un refroidissement permanent du milieu réactionnel pour maintenir la température entre  $50$  et  $55^\circ\text{C}$  , et ce à travers un serpentin et un couvercle permettant le refroidissement à l'eau.

### \* Calcul du volume de premier réacteur:

- Volume du dodecylbenzène participant dans la réaction:

$$V_{DDB} = v_{DDB} \cdot \tau_1$$

ou  $v_{DDB}$  représente le débit volumique du dodecylbenzène  
 $\tau_1$  le temps de séjour du premier réacteur.



Les réacteurs Ballestra et le stabilisateur de l'acide sulfonique

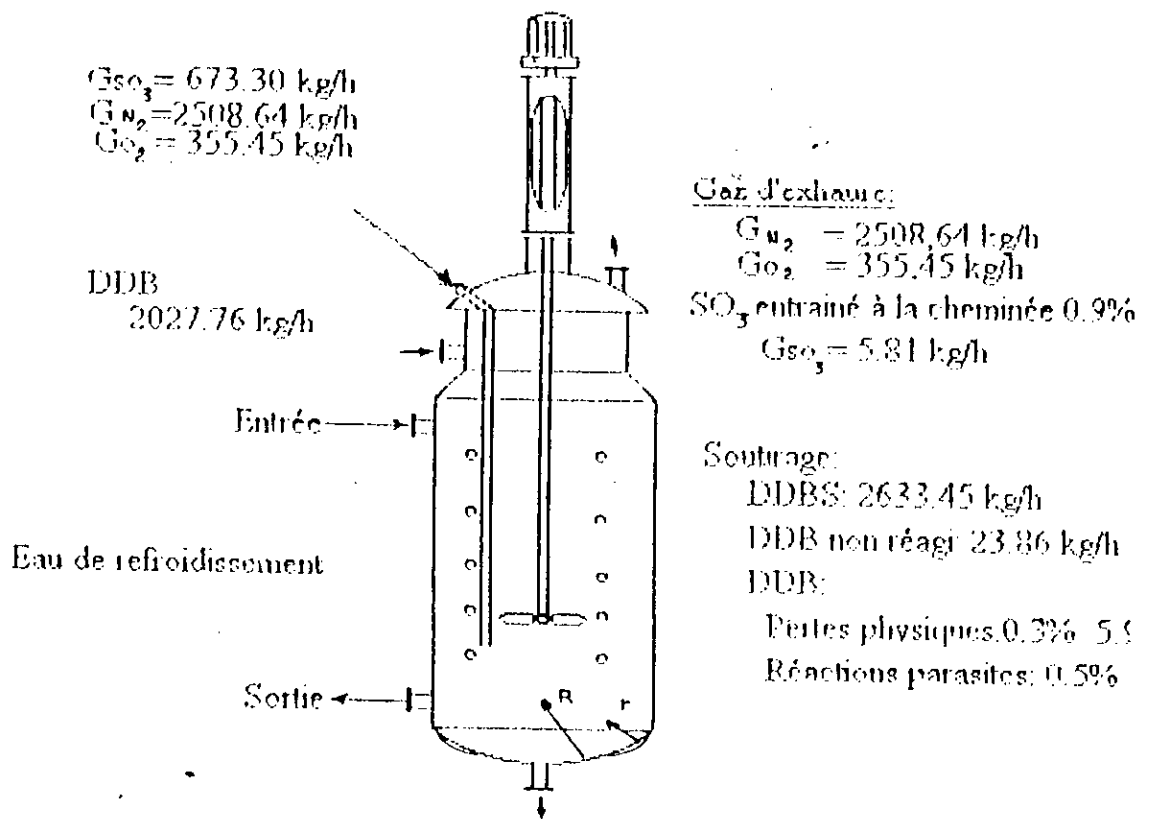


Figure II.43 Schéma de fonctionnement des réacteurs BALLESTRA.

$$V_{DDB} = G_{DDB} / \rho_{DDB}$$

Sachant que :

$$G_{DDB} = 2\,027,76 \text{ kg/h}$$

$$\tau_1 = 0,70 \text{ h}$$

$$\rho_{DDB} = 864,33 \text{ kg/m}^3$$

On trouve:

$$V_{DDB} = 1,642 \text{ m}^3$$

$$V'_{DDB} = 1,970 \text{ m}^3$$

$$D = 1,177 \text{ m}$$

On prend :

$$D = 1,2 \text{ m}$$

$$H = 1,8 \text{ m}$$

$$R = 1,2 \text{ m}$$

$$r = 0,072 \text{ m}$$

$$h = 0,200 \text{ m}$$

$$\Delta V = 1,40 \text{ m}^3$$

$$V_M = 0,407 \text{ m}^3$$

$$V_{\Gamma} = 2,583 \text{ m}^3$$

Pour le deuxième et le troisième réacteur, on prend les mêmes dimensions que celle du premier, car leur temps de séjour est presque le même ainsi que leur temps de conversion ( En négligeant la variation de la masse volumique des produits du premier et du deuxième réacteur.

**\* Calcul du volume du quatrième réacteur:**

En procédant de la même façon que précédemment, on trouve les résultats suivants:

$$V'_4 = 0,318 \text{ m}^3$$

$$D_4 = 0,65 \text{ m}$$

$$H_4 = 0,975 \text{ m}$$

$$R = 0,650 \text{ m}$$

$$r = 0,039 \text{ m}$$

$$h = 0,108 \text{ m}$$

$$\Delta V_4 = 0,022 \text{ m}^3$$

$$V_{M4} = 0,065 \text{ m}^3$$

En procédant de la même façon que précédemment, on trouve les résultats donnés dans le tableau II-17:

Tableau II-17. Dimensions des réacteur BALLESTRA de sulfonation

N° Réacteur	1	2	3	4	5	6
Caractéristiques						
Taux de conversion $\Delta X$ (%)	44,15	51,61	61,11	20,15	19,17	14,98
Temps de séjour $\tau$ (h)	0,700	0,670	0,660	0,113	0,113	0,112
Volume (m <sup>3</sup> )	2,583	2,583	2,583	0,410	0,410	0,410
Diamètre D=R (m)	1,20	1,20	1,20	0,65	0,65	0,65
Hauteur H (m)	1,80	1,80	1,80	0,97	0,97	0,97
r (m)	0,07	0,07	0,07	0,04	0,04	0,04
h (m)	0,20	0,20	0,20	0,11	0,11	0,11

**II-6-10 Calcul du stabilisateur de l'acide sulfonique :**

Le stabilisateur de l'acide sulfonique est de même conception que les réacteurs BALLESTRA .

Le temps de séjour :  $\tau = 0,3378$  h

Le débit volumique des réactifs :

$$v = v_{\text{DDBS}} + v_{\text{DDB}} + v_e$$

Avec :

$v_{\text{DDBS}}$  : Débit volumique de l'acide sulfonique produit de la sulfonation

$v_e$  : Débit volumique de l'eau de stabilisation

$v_{\text{DDB}}$  : Débit volumique du dodecylbenzène non réagi

Sachant que :

$$G_{\text{DDBS}} = 2633,45 \text{ kg/h}$$

$$G_{\text{DDB}} = 23,86 \text{ kg/h}$$

$$G_e = 6,74 \text{ kg/h}$$

$$\rho_{\text{DDBS}} = 1050 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{\text{DDB}} = 860 \text{ kg/m}^3$$

Ce qui donne :

$$V' = 1,31 \text{ m}^3$$

$$D = R = 0,96 \text{ m}$$

$$H = 1,44 \text{ m}$$

$$r = 0,058 \text{ m}$$

$$h = 0,16 \text{ m}$$

$$\Delta V = 0,071 \text{ m}^3$$

$$V_M = 0,206 \text{ m}^3$$

$$V_T = 1,308 \text{ m}^3$$

### III/ Calcul de l'investissement de l'installation :

L'élément essentiel ,dont dépend très souvent l'investissement concerne le gros matériel de l'installation de production.

Parmi les diverses techniques de calcul des investissements de base d'une installation, on distingue :

#### **III-1/ Les méthodes globales :**

Ces méthodes permettent , à partir d'investissements connus d'installations complètes ou de parties d'installations , de déterminer par extrapolation les investissements d'unités nouvelles.

Plusieurs auteurs ont donné différentes corrélations, dont on ne cite que la plus simple et la plus utilisée:

\* Méthode du facteur d'extrapolation :

$$I_1/I_2 = (C_1/C_2)^f \quad \text{[III-1]}$$

où :

$I_1$  et  $I_2$  sont les investissements des deux unités montés ;

$C_1$  et  $C_2$  sont les capacités;

$f$  : facteur d'extrapolation :  $0,5 < f < 0,7$ .

#### **III-2/ Les méthodes utilisant des facteurs multiplicatifs constants :**

Ces méthodes reposent sur des données statistiques et conduisent à des valeurs moyennes, obtenues à partir de l'analyse des investissements pour un grand nombre d'unités de natures différentes .

C'est J.J. LANG qui a montré le premier qu'il existe un rapport constant entre les investissements d'une installation et le coût du matériel principal .

Cette loi empirique résulte de l'analyse des capitaux investis dans la construction d'un certain nombre d'unités .le tableau III-1 donne les valeurs de facteur de LANG.

Il est nécessaire de souligner que , dans l'esprit de son auteur , le facteur de LANG fournit directement les investissements totaux y compris les services généraux et stockage .

**Tableau III-1 . Valeurs de facteur de LANG.**  
(ref.6)

Type de procédé	Facteur de LANG
Procédé traitant des produits solides	3,1
Procédé traitant des produits solides et fluides	3,63
Procédé traitant des produits fluides	4,74

N. G. BACH remarqua que ces facteurs sont faibles dans le cas des procédés traitant des fluides , d'où il proposa des facteurs dits " facteurs de LANG modifiés" qui permettent de calculer indépendamment les investissements en limites de fabrication pour l'unité elle-même et les coûts du matériel monté pour la production d'utilités et les stockages (tableau III-2) .

**Tableau III-2 . Facteurs de LANG modifiés.**  
(ref.6)

Type d'unité	Valeurs extrêmes du facteur de LANG modifié
Fabrication de produit	2,3 à 4,2
Production d'utilités	1,7 à 2,6
Implantation et stockage	2,8 à 4,8

### III-3/ La méthode utilisant des facteurs multiplicatifs variables :

Les méthodes cités ci-dessus ne tiennent pas compte de la réalité lorsqu'il s'agit d'installations dans lesquelles le coût du matériel principal est anormalement hauts ou bas , du fait de l'utilisation de technologie ou de matériaux spéciaux .

En vue d'adapter le facteur de LANG , J.E.HASELBARTH et J.M.BERK, H.E.BAUMAN , M.S.PETERS et K.D.TIMMERHAUS ont publié des coefficients valables dans des cas très variés.

Toutes ces raisons justifient notre choix de cette méthode pour l'évaluation de l'investissement de notre procédé .

#### III-3-1/ Devis du gros matériels de production :

##### III-3-1-1/ Le four d'oxydation :

La capacité de production du four :

$$0,85 \text{ T de S / j.m}^3 \text{ chambre ; } 60 \text{ T de S / j. four}$$

D'où le volume réactionnel :

$$V = 60 / 0,85 = 70,59 \text{ m}^3.$$

La puissance thermique :

$$P = 93 \cdot 70,59 = 6\,564,7 \text{ kW} = 391,85 \cdot 10^6 \text{ Btu/h.}$$

En se référant à la courbe de la figure A.1, on trouve :

$$\text{Prix du four } P = 1\,600 \cdot 10^3 \text{ \$}$$

Le diamètre étant compris entre 6 et 19 ft (  $6 < D < 19 \text{ ft}$  ), le facteur de correction matériel :

$$f_m = ( D(\text{ft}) / 6 )^{0,55} = ( 11,5 / 6 )^{0,55} = 1,41$$

D'où le prix corrigé du four:

$$P_c(1988) = p \cdot 1,41 = 2,256 \cdot 10^6 \$$$

III-3-1-2/ Devis de la tour d'atomisation :

Le volume de la tour :

$$V = 2\,271 \text{ m}^3 = 80\,197 \text{ ft}^3$$

En utilisant la figure A.2 , le prix de la tour:

$$P = 60\,000 \$$$

L'acier utilisé étant inoxydable , le prix corrigé :

$$P_c(1988) = p \cdot f = P \cdot 2,2 = 1\,320\,000 \$$$

III-3-1-3/ Devis des réacteurs BALLESTRA :

Le prix du premier réacteur :

Le volume:  $V = 2583 \text{ l}$

La figure A3 donne :  $P = 35\,000 \$$

Ce prix comprend le prix du mobile d'agitation et l'enveloppe de refroidissement.

Le prix des trois premiers réacteurs est donc :

$$P = 105\,000 \$$$

Le prix du 4 ème réacteur :

Le volume :  $V = 410 \text{ l}$

La figure A.3 donne :  $P = 20\,000 \$$

Le prix des trois derniers réacteurs :

$$P = 60\,000 \$$$

Ainsi le prix des six réacteurs :

$$P = 165\,000 \$$$



III-3-1-4/ Devis du générateur d'air chaud :

La puissance thermique du générateur = 6 495 kW .

En utilisant la figure A.4 , le prix du générateur:

$$P(1988) = 60\ 000 \$$$

III-3-1-5/ Devis du filtre de dépoussiérage :

La surface que doivent offrir les manches :

$$S = 956 \text{ m}^2$$

En utilisant la figure A.5 , le prix du filtre à manche:

$$P(1988) = 240\ 000 \$.$$

III-3-1-6/ Devis du convertisseur catalytique  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$  :

Le volume du réacteur :

$$V = 10,602 \text{ m}^3 = 2\ 801 \text{ gal.}$$

La figure A.6 donne :

$$P = 23\ 000 \$$$

L'acier utilisé étant inoxydable , le facteur de correction (figure A.6) :

$$f = 1,8$$

D'où le prix corrigé :

$$P_c (1988) = p.f = 41\ 400 \$.$$

III-3-1-7/ Devis du filtre des gaz d'exhaure après sulfonation :

Le diamètre :

$$D = 2 \text{ m} = 6,56 \text{ ft.}$$

La hauteur du filtre :

$$H' = 18 \text{ m} = 59,0544 \text{ ft}$$

La figure A.7 donne :

$$P_0 = 1200 \text{ \$/ft de la hauteur de la colonne.}$$

D'où le prix de la colonne :

$$P = P_0 \cdot H' = 70\,865 \text{ \$}$$

Le gaz étant corrosif , on utilise un métal INOX 304 et le facteur de correction (figure A.7) :

$$f = 1,7$$

Ainsi le prix corrigé :

$$P_c (1988) = p \cdot f = 120\,470 \text{ \$}$$

III-3-1-8/ Devis du stabilisateur de l'acide sulfonique :

Le volume :

$$V = 1\,308 \text{ l}$$

La figure A.3 donne :

$$P(1988) = 26\,000 \text{ \$.}$$

III-3-1-9/ Devis du malaxeur de la pâte SLURRY :

Le volume du malaxeur :

$$V = 37,93 \text{ m}^3 = 10\,021 \text{ gal.}$$

La figure A.8 donne :

Le prix avec mobile d'agitation :

$$P(1988) = 40\,000 \$$$

L'acier étant inoxydable :

$$P_c(1988) = P \cdot f = P \cdot 1,7 = 68\,000 \$.$$

#### III-3-1-10/ Devis de la cuve de vieillissement :

La cuve étant similaire au malaxeur , son prix :

$$P(1988) = 68\,000 \$.$$

Mis à part l'atomiseur , dont les dimensions sont très grandes , on prévoit un double pour chaque gros matériel et ce pour assurer le bon fonctionnement de l'usine en continu. D'où le prix du gros matériel :

$$P(1988) = 7\,409\,740 \$.$$

#### **III-3-2/ Devis des machines tournantes :**

Du fait que dans la spécification du matériel , nous n'avons pas pu tenir compte des machines tournantes , il n'est pas possible d'en établir le prix pièce par pièce dans cette évaluation . Ces machines représentent une part non négligeable de l'investissement à consentir pour le gros matériel . En se référant à la littérature , on considère que les machines tournantes représentent en investissement 8% du gros matériel de production, soit :

$$592\,779 \$$$

#### **III-3-3/ Devis de la section de production :**

C'est la somme du devis du gros matériel et celui des machines tournantes :

$$I = 8\,002\,519 \$$$

### III-3-4/ Devis de la section de stockage des matières premières :

Dans les installations de production , les matériels servant au stockage des matières premières , bien que de conception généralement simple, représentent un capital investi important . C'est du au fait que leurs tailles sont habituellement considérables , car la capacité de stockage de ces matières doit souvent être d'un à deux mois et même parfois plus.

Par estimation approchée , on sait que pour un procédé donné , l'investissement en matière de stockage des matières premières représente un pourcentage qui fluctue entre 15 et 20 % ,d'où l'investissement correspondant à :

$$0,2 \cdot I = 1\,600\,504 \$.$$

On prend une valeur maximum , car les matières premières sont presque toutes importées.

### III-3-5/ Devis de la section de stockage des produits finis :

De la même manière , on évalue ce devis sachant qu'il se situe entre 10 et 15 % du prix du matériel de production , soit :

$$0,15 \cdot I = 1\,200\,378 \$.$$

### III-3-6/ Devis total du gros matériel :

Section de production.....	8 002 520 \$
Section de stockage de matières premières.....	1 600 500 \$
Section de stockage de produits finis.....	1 200 380 \$
	-----
Total I' =	10 803 400 \$

### III-3-7/ Evaluation des autres postes du devis de l'installation :

Tous les autres appareils et travaux de l'installation seront estimés par rapport au devis du gros matériel , adoptant des coefficients de proportionnalité spécifiques de ces appareils et travaux :

Montage du gros matériel : 30 % I'.....	3 241 020 \$
Tuyauterie et robinetterie : 30 % I'.....	3 241 020 \$
Instrument de mesure et régulation : 25 % I'.....	2 700 850 \$
Calorifuge : 8 % I'.....	864 270 \$
Installation électrique : 20 % I'.....	2 160 680 \$
Génie civil (bâtiments) : 30 % I'.....	3 241 020 \$
Génie civil (aménagement de terrain) : 5 % I'.....	540 170 \$
Utilités : 30 %.....	3 241 020 \$

-----  
Total        S =19 230 050 \$

D'où le coût du matériel usine :

$$J = I' + S$$

Ce qui donne:

30 033 450 \$

### III-3-8/ Evaluation des frais auxiliaires :

Transport du matériel : 2 % J.....	600 670 \$
Frais d'étude et de chantier : 25 % J.....	7 508 360 \$
Commission de l'entrepreneur : 6 % J.....	1 802 007 \$
Frais de démarrage : 2 % J.....	600 670 \$
Imprévue : 15 % J.....	4 505 020 \$

Total                                J' = 15 016 720 \$

### III-3-9/ Devis total de l'installation de production :

Le devis total est la somme des évaluations partielles J et J'; ce qui donne un devis égal à :

45 050 170 \$

### III-4/ Actualisation des investissements :

Le terme "actualisation " désigne la manière de calculer la valeur actuelle d'une somme ; il s'agit de prendre en compte l'évolution au cours du temps des prix des matériaux , des coûts des équipements et de la main d'oeuvre qui interviennent dans la détermination des montants de l'investissement .

Ainsi , pour transposer les valeurs d'investissement d'une année à une autre , on utilise un facteur " indice de coût " (Cost Index) .

Soit  $A_n$  et  $I_n$  l'indice de coût et l'investissement relatifs à l'année  $n$  .

Le rapport du montant des investissements d'une unité entre deux années 1 et 2 sera égal à:

$$I_1/I_2 = A_1/A_2 \quad \text{[III-2]}$$

#### III-4-1 / Les indices de coûts :

Il existe plusieurs indices de coûts spécifiques aux pays industriels dont on ne cite que les plus importants.

a/ Indice de MARSCHALL & SWIFT (Base 100= 1926) :

Il repose sur la détermination périodique ,par les services d'estimation en matière d'engineering de la société MARSCHALL & STEVENS , des coûts détaillés d'équipements ainsi que les dépenses d'installation correspondantes .

Il est spécifiquement industriel et représente la moyenne pondérée d'indices de coûts d'unités dans douze domaines industriels particuliers du :

- ① Pétrole
- ② Caoutchouc
- ③ Argiles
- ④ Equipement électrique
- ⑤ Mines
- ⑥ Ciment
- ⑦ Broyage

- ⑧ Verre
- ⑨ Peinture
- ⑩ Papier
- ⑪ Froid et la production de vapeur.

b/ L'Indice de Chemical Engineering CE (Plant Cost Index) ,  
(Base 100=1956-59):

De création plus récente , il est publié dans chaque exemplaire de la revue Chemical Engineering .

C'est la moyenne pondérée de quatre composantes principales :

① Equipements, machines tournantes et structures.....	.61%
② Montage.....	22%
③ Bâtiment.....	7%
④ Engineering.....	10%

La première est elle-même constituée des éléments de calcul suivants:

① Equipements assemblés.....	37 %
② Pompes et compresseurs.....	7 %
③ Autres machines.....	14 %
④ Tuyauterie , vannes et raccords.....	20 %
⑤ Equipement électrique.....	5 %
⑥ Structure , isolation et peinture.....	10 %

Le tableau annexe donne l'évolution de ces deux indices depuis 1956 jusqu'à 1993 (Mars).

Il est clair que dans notre cas nous ne pouvons utiliser que le deuxième indice ; en l'occurrence CE , car l'industrie des détergents n'est pas concernée par l'indice de MARSCHALL .

Ainsi le devis de l'installation de production à l'année 1993 :

$$I(1993) = I(1988) . CE(1993) / CE(1988)$$

avec : CE(1988) = 342  
CE(1993) = 356  
I(1988) = 45 037 520 \$

Ce qui donne:

$$I(1993) = 47\,000\,000 \text{ \$}$$

### III.5/ Comparaison des resultats:

#### **III.5.1/ Comparaison des dimensions des appareils:**

##### III.5.1.1/ Le sechoir atomiseur:

Les dimensions obtenues par calcul:

$$D = 8.4 \text{ m}$$

$$H_t = 45 \text{ m}$$

Les dimensions du constructeur:

$$D = 8.5 \text{ m}$$

$$H_t = 42 \text{ m}$$

##### III.5.1.2/ Les réacteurs BALLESTRA

N° Réacteur	1	2	3	4	5	6
Dimensions						
Diamètre du constructeur D(m)	1.000	1.000	1.000	0.610	0.610	0.610
Diamètre calculé D(m)	1.200	1.200	1.200	0.650	0.650	0.650
Hauteur du constructeur H <sub>t</sub> (m)	1.565	1.565	1.565	1.150	1.150	1.150
Hauteur du constructeur H <sub>t</sub> (m)	2.000	2.000	2.000	1.078	1.078	1.078

##### III.5.1.3/ Le stabilisateur de l'acide sulfonique:

Les dimensions obtenues par calcul :

$$D = 0.660 \text{ m}$$

$$H_t = 1.870 \text{ m}$$

Les dimensions du constructeur :

$$D = 0.960 \text{ m}$$

$$H_t = 1.500 \text{ m}$$

##### III.5.1.4/ L'agitateur de la pate SLURRY :

Les dimensions obtenues par calcul

$$D = 2.940 \text{ m}$$

$$H_t = 4.900 \text{ m}$$

Les dimensions du constructeur

$$D = 1.900 \text{ m}$$

$$H_t = 2.460 \text{ m}$$



#### II.5.1.5/ La cuve de vieillissement:

Les dimensions calculées:

$$D = 2.900 \text{ m}$$

$$H_t = 4.900 \text{ m}$$

Les dimensions du constructeur

$$D = 0.810 \text{ m}$$

$$H_t = 1.870 \text{ m}$$

Nous constatons à travers cette comparaison que les écarts entre les valeurs du constructeur et celle calculées ne sont pas très importants, sauf pour l'agitateur et la cuve de vieillissement pour lesquelles nous avons proposé un temps de séjour supérieur à celui de l'installation et à cause de la fréquence importante des pannes de l'atomiseur ce qui permet la réparation sans l'arrêt de la chaîne de production (pour des pannes non durables).

#### **III.5.2/ Comparaison du devis :**

Nous comparons le devis d'investissement de notre installation par rapport à une installation de production du détergent en poudre utilisant le même procédé (ref 8) de capacité de production :  $C = 68\ 000\text{T}/\text{an}$  et dont le devis à l'année 1978 est :  $I = 4\ 043\ 000\ \$$ .

Le devis de cette installation pour une capacité de production:  $C' = 90\ 000\ \text{T}/\text{an}$  se calcule en utilisant l'équation (III.1), ce qui donne :

$$I'(1978) = 24\ 655\ 695\ \$$$

En actualisant ce devis et sachant que :

$$CE(1978) = 219$$

On trouve un devis :

$$I'(1993) = 41\ 000\ 000\ \$$$

En comparant ce résultat par rapport au devis d'investissement de notre installation, on trouve une erreur de :

$$12,76\%$$

Cette erreur est acceptable car l'erreur admise dans cette technique de calcul est de  $\pm 30\%$  (ref 6).

#### **IV/ Conclusion générale et perspectives :**

Nous espérons que ce modeste travail, dans lequel nous avons balayer le maximum de données physico-chimiques se rapportant à l'industrie du détergent en poudre et présenté une méthode de calcul simple et efficace que l'expérience industrielle nous offre à travers les corrélations remplaçant les équations différentielles et intégrales (très souvent difficiles à résoudre) , serve dans les travaux ultérieurs de faisabilité et d'optimisation .

Comme nous proposons , afin de parfaire ce travail , d'introduire le procédé de fabrication des alkylbenzènes à partir du benzène et ce pour assurer à la fois une indépendance des importations des matières premières et un gain important de la devise .

## BIBLIOGRAPHIE

1. IDIR (N)- Etude préliminaire des eaux résiduaires d'un complexe de détergent E.N.A.D de Sour El Ghozlane , PFE, ENP, 1991
2. LEENAERTS (R) - Séminaire de chimie industrielle, tome II , UCL 1980
3. LEENAERTS (R) - Séminaire de chimie industrielle , tome I , UCL 1977
4. LEENAERTS (R) - La fabrication industrielle de Zineb,UCL 1992
5. CHABOUNI (A) et MOUALEK (A) - Dimensionnement et estimation du devis des équipements de séchage du "SLURRY" et de récupération de la poudre fine du complexe E.N.A.D de Sour El Ghozlane , PFE, ENP, 1994
6. CHAUVEL (A)- Manuel d'évaluation économique des procédés-Avant projets en raffinage et pétrochimie. édition technip 1976
7. GARER et DONALD (E)- Chemical Engineering . Economics, Mac Graw Hill , 1989
8. PETERS(M.S) et TIMMERHAUS(K.D)-Plant design and economics for chemical engineers , 3ème Ed Mac Graw Hill , New York , 1979
- 9.DENBIGH-The principle of chemical equilibrium, Cambridge University , Sous Press , 1971
- 10.FORMEN et BISHOFF- Chemical reactor analysis design , JHON WILEY et Sons ,Ed 1975
- 11.LEVENSPIEL-~Chemical reaction engineering ,JHON WILEY et Sons , Ed 1962
- 12.NICKLESS- Inorganic sulfur chemistry , Elsevier Publishing Company , 1968
- 13.THOMAS- Catalytic process and proven catalysis , Academie Press , 1970
- 14.WALL- Chemical thermodynamics , FRESMAN et CY Ed , 1974
- 15.LEENAERTS(R)- Fondements de chimie industrielle , Tome 2, Les principes conceptuels, UCL ,1990
16. PERRY(J.H)- Chemical engineer's handbook , Ed MC Graw Hill , 1984

17. GLINKA(N)-Chimie générale , Tome 1, Ed Mir moscou ,1981
18. BARD- Chemical equilibrium ,NARPER , International Edition ,1966
19. BACHMANN(P) et PAUL TISSOT-Precis du génie chimique ,1981
20. WUTTIER(P)-Le pétrole .Raffinage et Genie chimique , Tome 2, Edition thecnip ,Paris 1972
21. Revues Chemical Engineering, de l'Année 1988 à l'Année 1993

# ***ANNEXES***

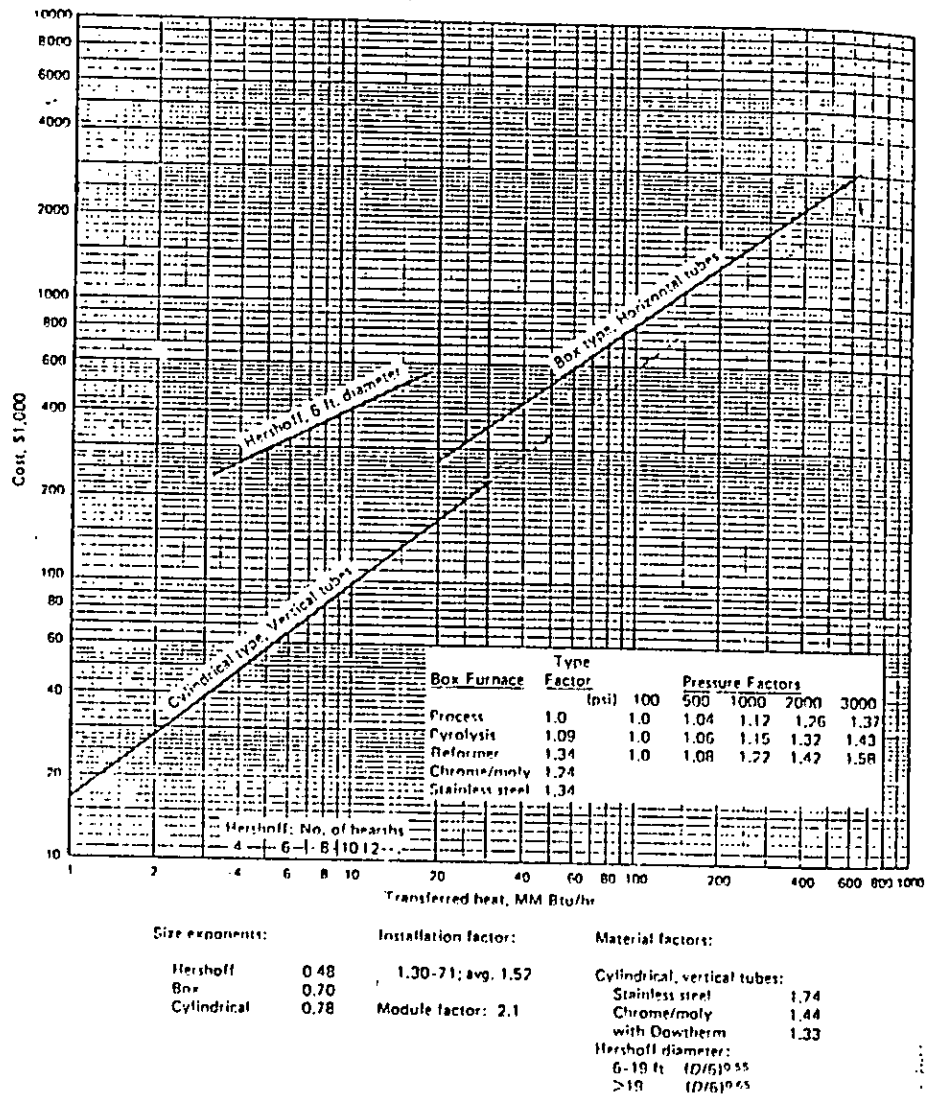


Fig A.1 Prix des fours en fonction de leur puissance thermique. (ref. 7)

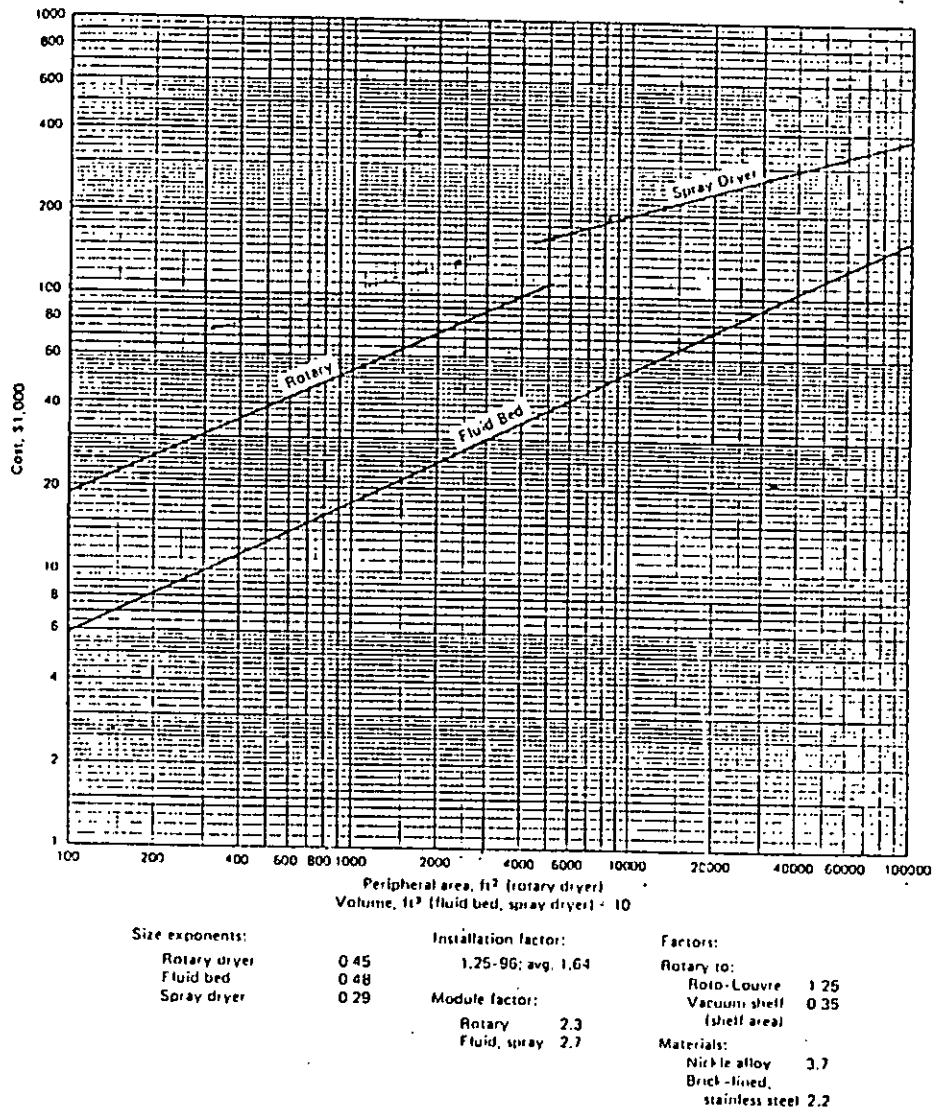


Fig.A.2 Prix des atomiseurs en fonction de leur volume.(ref.7)

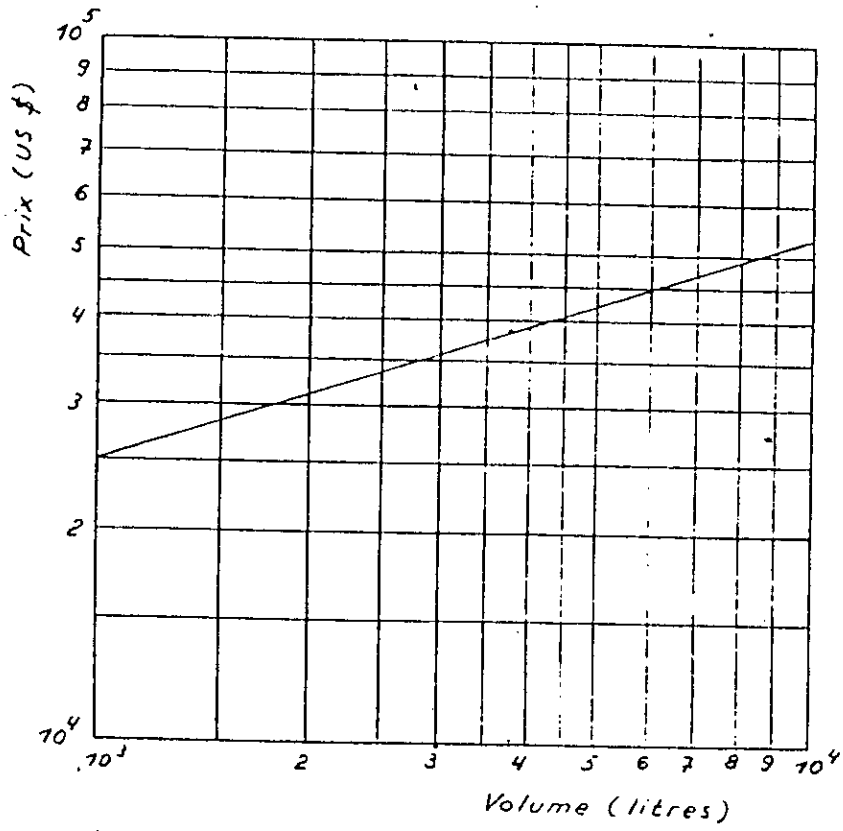


Fig.A.3 Prix des réacteurs agités avec enveloppe de refroidissement (ref.4)



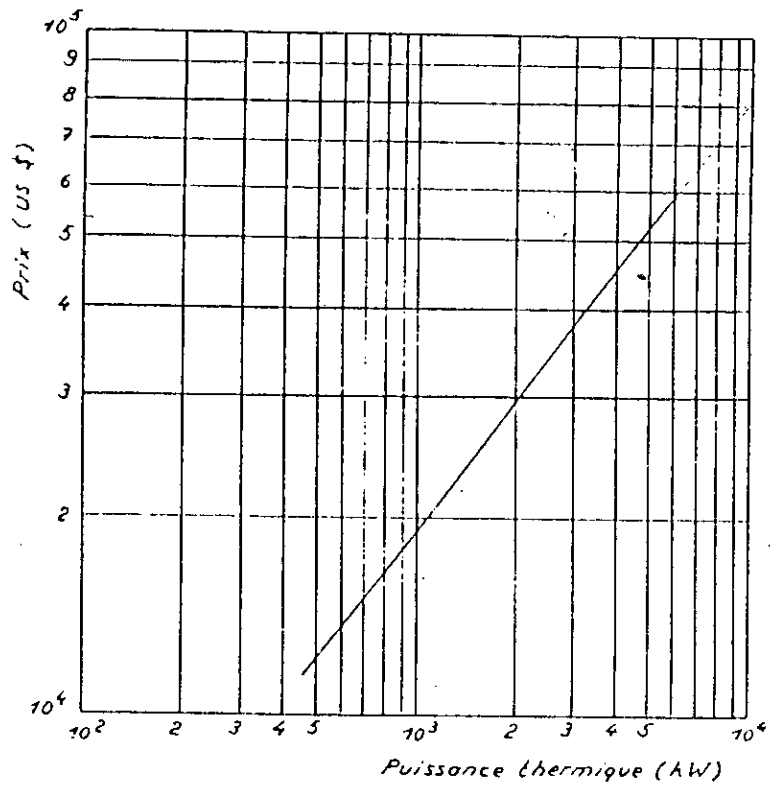


Fig.A.4 Prix des générateurs d'air chauds.(ref.4)

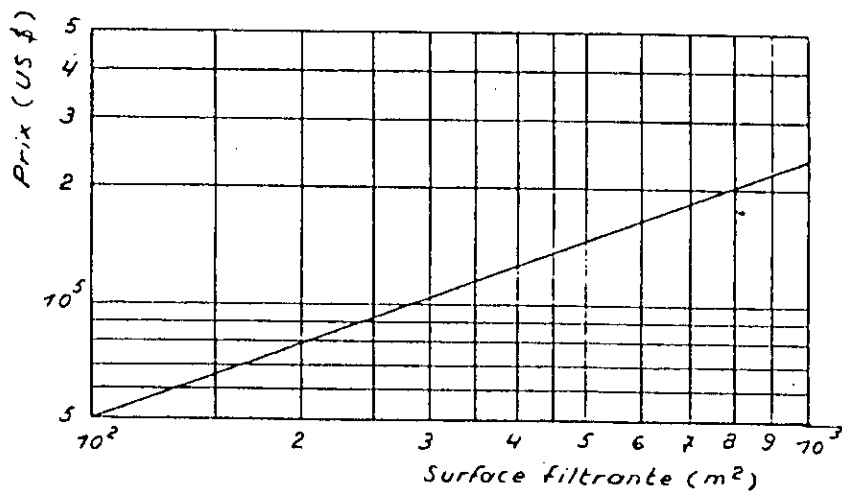
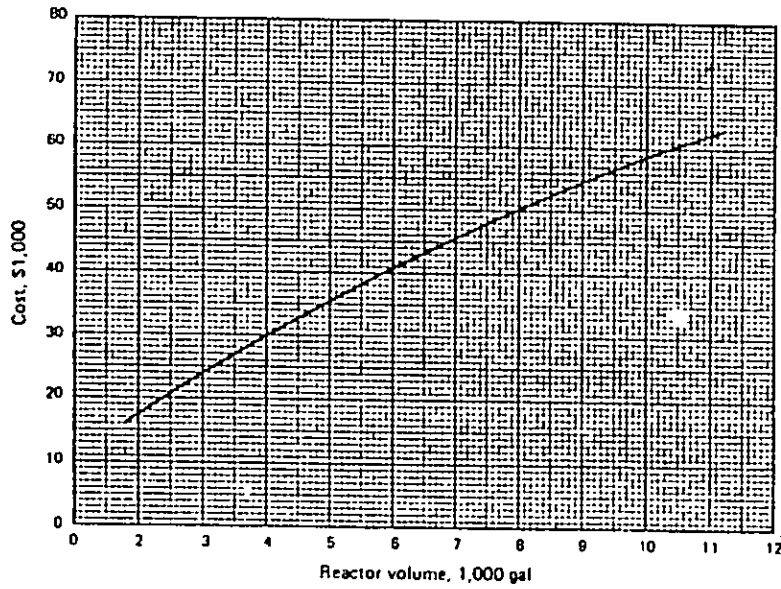


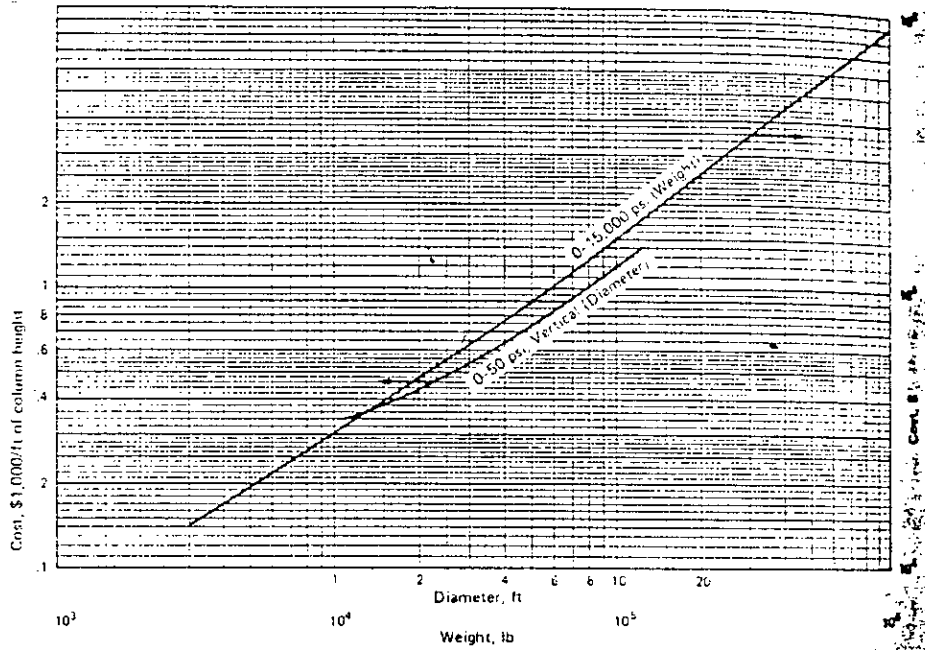
Fig A.5 Prix des filtres à manches a secouage automatique. (ref. 4)



<b>Module factors:</b>		<b>Installation factor:</b>		<b>Material factors:</b>	
Stainless	1.8	1.40 - 2.10; avg. 1.70		316 stainless	1.2
Glass lined	2.1			Glass lined	.8
Mild steel	2.3			Lead lined	.7
				Mild steel	.6

\*See agitated tanks.

Fig.A.6 Prix des réacteurs en fonction de leur volume.(ref.7)



Size exponent	$10^2 - 10^6$ lb 0.78	Material factors		Pressure factors (vertical)	
Installation cost.	1.29-2.03 avg. 1.72	Carbon steel	1.0	ps.	psi
Module factor		Stainless 304	1.7	50	1.00
Vertical	4.16	Stainless 316	2.1	100	1.25
Horizontal	3.05	Monel 400	3.6	200	1.55
		Titanium	7.7	300	2.00
		Carpenter 20 CB-3	3.2	400	2.40
		Nickel 200	5.4	500	2.80
		Inconel 600	3.6	600	3.00
		Incoloy 825	3.7	700	3.25
		Other factors			
		Horizontal vessel	0.6		
		Pressure	$\frac{P}{50}^{0.44}$	or see chart	

Fig.A.7 Prix des filtres à garnissage .(ref.7)

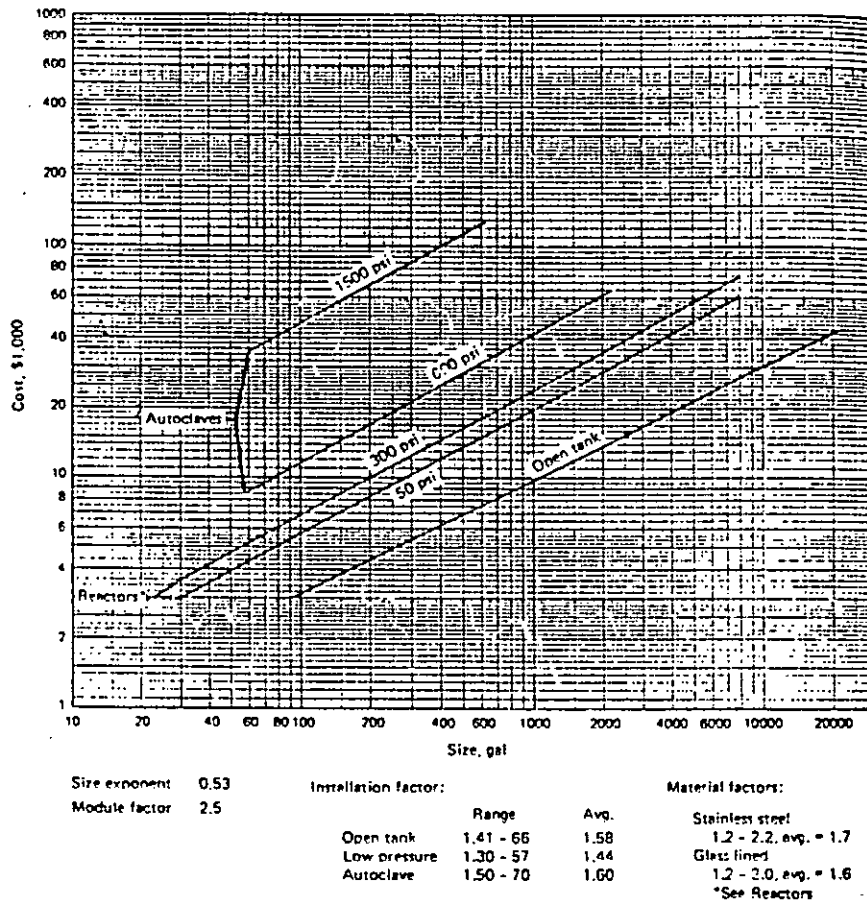


Fig.A.8 Prix des malaxeurs en fonction de leur volume.(ref.7)

Tableau A.1 VARIATION DES DIMENSIONS (HAUTEUR "H" ET DIAMETRE "D") EN FONCTION DU  
DEBIT VOLUMIQUE "Vp" A TEMPERATURE "Tm" CONSTANTE (ref 5)

Vp (m3/h)	Tm = 320°C		Tm = 340°C		Tm = 360°C	
	D (m)	Hl (m)	D (m)	Hl (m)	D (m)	Hl (m)
10	6.11	31.88	5.82	30.73	5.58	29.74
11	6.47	33.81	6.17	32.59	5.91	31.54
12	6.81	35.64	6.5	34.35	6.23	33.25
13	7.14	37.37	6.81	36.03	6.53	34.88
14	7.46	39.09	7.11	37.63	6.82	36.43
15	7.76	40.63	7.4	39.17	7.09	37.92
16	8.05	42.16	7.68	40.65	7.36	39.36
17	8.33	43.64	7.94	42.08	7.61	40.74
18	8.6	45.07	8.2	43.46	7.86	42.08
19	8.86	46.45	8.45	44.8	8.1	43.38
20	9.12	47.8	8.7	46.09	8.303	44.64
21	9.36	49.11	8.93	47.36	8.56	45.86
22	9.6	50.38	9.16	48.59	8.78	47.05
23	-	-	-	-	9	48.22

Année	(CE) cost index (base100:1957-1959)	indice de Marschall (base100:1926)
1956	94	209
1957	98	225
1958	100	229
1959	101	234
1960	102	238
1961	101	237
1962	102	238
1963	102	239
1964	103	232
1965	104	245
1966	107	252
1967	110	263
1968	114	273
1969	119	285
1970	126	303
1971	132	321
1972	137	332
1973	144	344
1974	165	398
1975	182	444
1976	192	472
1977	204	505
1978	219	545
1979	239	599
1980	261	660
1981	297	721
1982	314	746
1983	317	761
1984	323	780
1985	325	790
1986	318	798
1987	324	814
1988	342	852
1989	355	895
1990	358	915
1991	361	931
1992	358	943
1993	(Mars) 356	(Mars) 952

Tableau A 2 Variation des indices de Marshall et CE en fonction du temps.(ref. 21)

LISTES DES TABLEAUX	Page
Tableau II.1 Propriété des matières premières	4
Tableau II.2 Caractéristiques des fours de combustion	6
Tableau II.3 Enthalpies , entropies standards et chaleurs spécifiques de SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> et O <sub>2</sub>	15
Tableau II.4 Calculs thermodynamiques de la réaction SO <sub>2</sub> + 1/2 O <sub>2</sub> → SO <sub>3</sub>	17
Tableau II.5 Bilan de matière de la réaction SO <sub>2</sub> + 1/2 O <sub>2</sub> → SO <sub>3</sub>	20
Tableau II.6 Variation de la constante d'équilibre en fonction du taux de conversion et de la température.	24
Tableau II.7 Vitesses de la réaction SO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub>	29
Tableau II.8 Propriétés principales d'akylbenzène commerciaux (type détergent )	36
Tableau II.9 Propriété de SO <sub>3</sub> liquide stabilisé	36
Tableau II.10 Caractéristiques du four vertical	63
Tableau II.11 Bilan matière du séchoir atomiseur	68
Tableau II.12 Bilan du générateur d'air chaud	76
Tableau II.13 Débits molaires et capacités calorifiques des réactifs et produits de la réaction SO <sub>2</sub> → SO <sub>3</sub>	83
Tableau II.14 Taux de convesion , températures de sortie et masses catalytiques de chaque lit catalytique	84
Tableau II.15 Résultats du calcul graphique de la masse catalytique	86
Tableau II.16 Caractéristique du garnissage Selles Intalox	91
Tableau II.17 Taux de conversion et temps de séjour des réacteurs BALLESTRA	97
Tableau II.18 Dimensions des réacteurs BALLESTRA de sulfonation	100



Tableau III.1 Valeurs de facteur de LANG	103
Tableau III.2 Facteurs de LANG modifiés	103
Tableau III.3 Comparaison des dimensions des réacteurs BALLESTRA avec les valeurs du constructeur	113

LISTE DES FIGURES	PAGE
Figure II.1 Unité de production de l'anhydride sulfurique	3
Figure II.2 Viscosité dynamique du soufre, en fonction de la température	5
Figure II.3 Installation de stockage du soufre à l'état fondu	5
Figure II.4 Four vertical de combustion avec pulvérisation sous pression	7
Figure II.5 Canne d'injection du soufre liquide	8
Figure II.6 Four horizontal de combustion du soufre avec pulvérisateur sous pression.	10
Figure II.7 Formation des peroxydes d'azote en fonction de la température	11
Figure II.8 Température et débit d'air de combustion requis en fonction de la concentration en SO <sub>2</sub> des gaz produits	11
Figure II.9 Possibilités de transformations chimiques	12
Figure II.10 Variation de la constante d'équilibre en fonction de la température	19
Figure II.11 Variation de la constante d'équilibre dans l'intervalle de température industriellement exploité	19
Figure II.12 Variation du taux de conversion en fonction de la pression	20
Figure II.13 Variation du taux de conversion en fonction de la constante d'équilibre pour un gaz caractérisé par a=14 et b=7	25
Figure II.14 Variation du taux de conversion en fonction de la température pour un gaz caractérisé par a=14 et b=7	25
Figure II.15 Catalyseur utilisé pour la conversion industrielle SO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub>	26
Figure II.16 Viscosité de l'acide sulfonique du dodécylbenzène	39
Figure II.17 Viscosité de l'acide sulfonique en fonction de la conversion	40
Figure II.18 Schéma de principe du procédé BALLESTRA	40
Figure II.19 Schéma de principe du procédé SBA	41
Figure II.20 Schéma de principe du procédé à couche mince agité	42
Figure II.21 Courbe de neutralisation de l'acide sulfonique	45

Figure II.22 Eléments hélicoidaux de mélange en tuyauterie (construction Kenics)	45
Figure II.23 Eléments gaufrés de mélange en tuyauterie (construction Sulzer)	46
Figure II.24 Flow sheet de l'unité de sulfonation et de neutralisation de l'acide sulfonique	48
Figure II.25 Schéma de fabrication d'un détergent en poudre	51
Figure II.26 Schéma de principe d'un séchoir atomiseur	53
Figure II.27 Vue d'une écluse alvéolaire (a) et de son rotor (b)	54
Figure II.28 Pulvérisateur à orifice calibré	56
Figure II.29 Pulvérisateur à apport auxiliaire d'énergie	56
Figure II.30 Représentation symbolique des flux de séchoir atomiseur	65
Figure II.31 Schéma de fonctionnement du séchoir atomiseur	69
Figure II.32 Générateur de gaz chauds à combustion	72
Figure II.33 Schéma de fonctionnement du générateur de gaz chauds	76
Figure II.34 Schéma de principe d'un filtre de dépoussiérage à secouage des manches	78
Figure II.35 Schéma de fonctionnement du convertisseur catalytique	80
Figure II.36 Courbe d'équilibre $a=14$ $b=7$	83
Figure II.37 Calcul de la masse catalytique $1/r = f(x)$	85
Figure II.38 Calcul du temps de séjour $1/(r.w) = f(n \text{ so}_2)$	85
Figure II.39 Schéma de principe du convertisseur catalytique $\text{SO}_2/\text{SO}_3$	89
Figure II.40 Schéma du filtre des gaz d'exhaure après sulfonation	90
Figure II.41 Engorgement et perte de charge dans la colonne à garnissage	93
Figure II.42 Schéma de fonctionnement du mélangeur de la pâte SLURRY	94
Figure II.43 Schéma de fonctionnement des réacteurs BALLESTRA	98