

وزارة الجامعات  
Ministère aux Universités

15x

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : **GENIE CHIMIQUE**

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

**ETUDE TECHNIQUE D'UNE**

**UNITE DE PRODUCTION**

**DE FORMALDEHYDE**

Proposé par :

M. BOURKIZA

Etudié par :

R. BOUMAHDI

Dirigé par :

M. BOURKIZA

PROMOTION

90/91

## RESUME



Dans le but de valoriser autant que possible les ressources naturelles d'un pays en voie de développement à population importante et à climat chaud et sec, nous nous sommes proposés d'étudier et de concevoir un grand complexe pétrochimique. Notre étude sera technique, sur une unité de production de formaldéhyde d'une capacité de 8040 tonnes par an. On fera les bilans de matière et de chaleur de chaque appareil à savoir : réacteur, évaporateur, échangeur et colonne d'absorption. On fera aussi le dimensionnement technique du réacteur, échangeur et évaporateur.

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur

Mohamed BOURKIZA

Je voudrais lui témoigner ma profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il a apporté à ce travail pour ses encouragements permanents, ses conseils et surtout la patience dont il a fait preuve à mon égard. Qu'il trouve ici l'assurance de mes sentiments respectueux.

Qu'il me soit aussi permis de remercier tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner et de juger ce travail et qui sont :

- Monsieur BOURKIZA
- Monsieur BENDJAMA
- Madame YAGHOUB
- Monsieur CHAÏOUR
- Monsieur BENNIDIR

Je tiens à remercier tous ceux qui ont participé au bon déroulement de mon travail, notamment ma famille et tous mes amis (es).

Nous sommes également reconnaissants à tous les professeurs qui ont contribué à notre formation.

# DEDICACES

- 2 -

Mes chers parents

Ma grand-mère

Mes frères, Sofiane, Mohammed, Hamza

Mes deux sœurs

Tous ceux qui me sont chers, en particulier

Nabil et Djamel

Rachid...../

## S O M M A I R E

### Partie Théorique

I. Introduction . . . . .	1
II. propriétés Physico-chimiques du formaldéhyde . . . . .	2
II.1. Propriétés physiques . . . . .	2
II.2. Propriétés chimiques . . . . .	4
III. Procédés d'obtention de formaldéhyde . . . . .	7
III.1. Oxydation directe des hydrocarbures . . . . .	7
III.1.1. Oxydation du méthane . . . . .	7
III.1.2. Oxydation de l'éthylène . . . . .	8
III.2. Oxydation du méthanol . . . . .	8
a. Principe . . . . .	8
b. Composition de la charge . . . . .	9
c. les catalyseurs . . . . .	10
III.2.1. Procédé à l'argent . . . . .	12
III.2.1.1. Procédé BASF . . . . .	12
III.2.1.2. Procédé ICI . . . . .	16
III.2.1.3. Procédé DEGUSSA . . . . .	16
III.2.2. Procédé aux oxydes . . . . .	17
III.2.3. Oxydation de l'éther diméthylrique . . . . .	21
IV. Choix du procédé . . . . .	22

V. Données utilisées pour l'elaboration du projet . . . . . 23

V.1. Calcul de la production horaire et bilan de matière . . . . . 23

VI. Bilan de matière et de chaleur de l'installation . . . . . 24

VI.1 Calcul du réacteur . . . . . 26

VI.1.1. Bilan de matière . . . . . 27

VI.1.2. bilan de chaleur . . . . . 31

VI.1.3. Combustion . . . . . 33

VI.1.4. Calcul du volume du réacteur . . . . . 34

VI.2. Echangeur de chaleur . . . . . 35

VI.2.1. Bilan de chaleur de l'etage-1 . . . . . 36

VI.2.2. bilan de chaleur de l'etage-2 . . . . . 39

VI.2.3. Calcul des surfaces d'echange . . . . . 40

VI.3. Evaporateur . . . . . 42

VI.4. Colonne d'absorption . . . . . 45

VI.4.1. Bilan de matière . . . . . 46

V. CONCLUSION . . . . . 48

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIQUE

## Notations et symbols

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

A	Surface d'échange ( $m^2$ )
AF	Air frais
AR	Air recyclé
AT	Air total
AZ	Azote
C	Chaleur spécifique ( $kcal/kg$ degré)
c	Concentration ( $mols/m^3$ )
DC	Débit molaire ( $mols/s$ )
EA	Eau
F	Flux massique horaire ( $kg/h$ )
FA	Aci de formique
FO	Formaldehyde
k	Constante de vitesse ( $Nm^3/moles.s$ )
M	Masse molaire ( $g/moles$ )
MC	Monoxyde de carbone
ME	Méthanol
OX	Oxygène
P	Pression totale ( $mm$ hg)
Q	Quantité de chaleur échangée ( $kcal/h$ )
R	Résidus
r	Vitesse de la réaction ( $mols/Nm^3.s$ )
T	Temperature ( $^{\circ}c$ ou $k$ )
$\Delta T_m$	Moyenne logarithmique de la difference de deux temperatures
U	Coefficient d'échange ( $kcal/m^2$ h degré)
V	Flux volumique horaire aux condition normales de temperature et de pression ( $0^{\circ}c, 1atm$ ) ( $Nm^3/h$ )
X	Degré d'avancement de la réaction ( $mols/s$ )

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique



PARTIE

THEORIQUES

## I. Introduction

Le formaldéhyde qui est le premier de la série des aldéhydes aliphatiques a été découvert par BUTLEROV en 1859. La synthèse du formaldéhyde a commencée au début de ce siècle.

Par ce qu'il est relativement cher, de pureté élevée, et ayant une variété de réactions chimiques, le formaldéhyde est devenu l'un des plus importants produits chimiques dans l'industrie mondiale.

Historiquement, le formaldéhyde a été et continue d'être synthétisé à partir de l'oxydation du méthanol.

La synthèse directe du formaldéhyde à partir du monoxyde de carbone et d'hydrogène est défavorable à des températures et pressions pratiques.

Le Formaldéhyde sert dans l'industrie chimique pour la fabrication d'un certain nombre de matières plastiques, dans diverses synthèses organiques.

Ces applications sont :

- Detergents
- Déodorants
- Désinfectants
- Insecticides
- Produits pharmaceutiques
- Fluide de forage pétrolier

Il est aussi utilisé dans la synthèse de l'uracine, des bases chlorométhylés, comme réducteur en photographie et en teinture.

## II. Propriétés physico-chimiques

L'appellation formol (ou méthanal, formaldehyde, aldehyde formique) désigne en pratique aussi bien l'espèce chimique HCHO ou formaldehyde monomère que ses solutions dans l'eau.

### II.1. Propriétés physiques

L'aldehyde formique à la température ambiante est un gaz incolore, d'odeur très irritante. En effet par contacts répétés, les solutions de formol ont un effet irritant sur la peau, pouvant entraîner des lésions eczémateuses.

La valeur limite de concentration maximale admissible dans l'air a été fixée par les hygiénistes américains à  $3 \text{ mg/m}^3$ .

Le formaldehyde est un corps très réactif et cependant très stable, il ne se décompose sensiblement qu'au dessus de  $300^\circ\text{C}$ .

En raison de la toxicité de ce produit et de sa réactivité, un certain nombre de précautions de manipulation seront observées, en particulier :

- Port de gants, de masques et de bottes
- Douches et fontaines oculaires à proximité
- Aspiration des vapeurs, ventilation

De là, on dira que le stockage et le transport se feront dans des réservoirs en acier inoxydable.

Les solutions de formaldehyde sont classées matières dangereuses et nécessitent donc les précautions d'emploi appropriées.

L'aldehyde formique est un produit inflammable, très soluble dans l'eau. A l'état pur ou en solution concentrée, il se polymérise rapidement en trioxyméthylène ( $\text{CH}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> ; inversement, ce dernier est

2 n

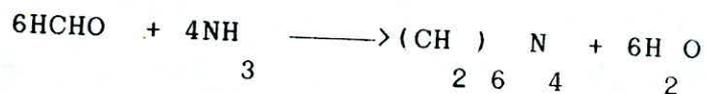
facilement dépolymérisé par l'action de la chaleur ou par l'action de certains réactifs comme les peroxydes alcalino-terreux.

Pour évaluer la teneur en aldehyde formique, deux méthodes ont utilisées :

- En milieu alcalin ; il suffit de mesurer l'alcalinité, avant et après addition d'une quantité connue de formol étudié :



- L'addition d'une quantité d'ammoniac provoque la formation d'héxaméthylène tétramine :



Les principales propriétés physiques du formaldéhyde monomère pur sont les suivantes : [ 4 ]

Propriété	Valeur
Densité, g/cm <sup>3</sup>	
à - 80°C	0,9151
à - 20°C	0,8153
point d'ébullition à 101,3KPa, °c	- 19
Point de congélation, °c	- 118
* Pression de vapeur, constante d'antoine, Pa	
A	9,28176
B	959,43
C	243,392
** Chaleur de vaporisation	
à 19°C, Kj/mole	23,3
de - 109 à - 22°C, J/mole	$27,384 + 14,56 \cdot T - 0,1207 \cdot T^2$
Chaleur de formation à 25°C, Kj/mol	- 115,9
Energie libre standard à 25°C, Kj/mol	- 109,9
Capacité calorifique, j/(mol.K)	35,4
Entropie, j/mol.k	218,8
Chaleur de combustion, Kj/mol	561 - 571

\*  $\log_{10} P = A - B/(C + T)$  , T (°c) et P(Pa)

\*\* T(K)

## II.2. Propriétés chimiques

Le formaldéhyde est remarquable par son activité, il est aussi un produit intermédiaire. Il est utilisé sous forme d'anhydride monomère, de solutions, de polymère, et dérivés.

Le formaldéhyde monomère anhydride n'est pas commercialisé. Le gaz pur, sec est relativement stable à 80 - 100°C mais il se polymérise lentement à des températures basses.

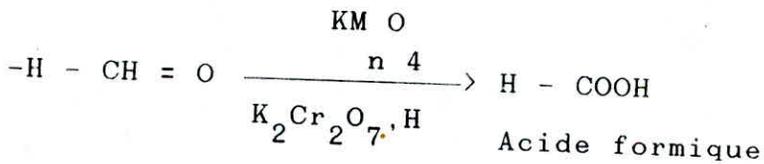
Les traces d'impuretés polaires comme les acides, les alkyles, et l'eau accélèrent la polymérisation.

La décomposition non catalytique est très lente au dessus de 300°C. A des températures ordinaires, le gaz formaldéhyde est facilement soluble dans l'eau, les alcools et d'autres solvants polaires.

La réaction du formaldéhyde anhydre avec l'eau est rapide, elle est du premier ordre ; la constante de vitesse est de  $9,8 \text{ s}^{-1}$  à 22°C.

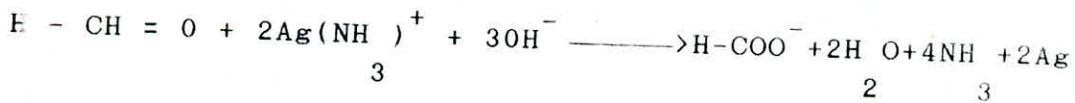
exemples de réactions du formaldéhyde :

- Oxydation



- Réactif de Tollens

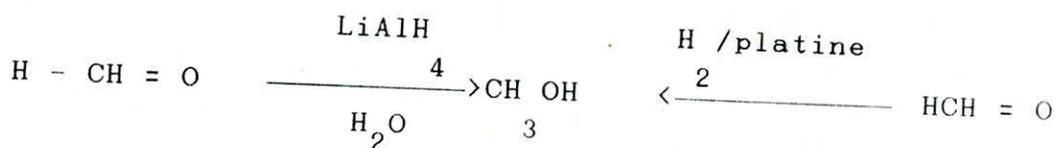
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  est un oxydant spécifique aux RCHO, en effet :



- Réduction

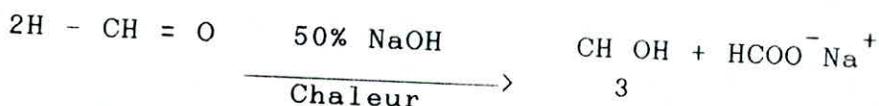
- En présence d'un hydrure métallique ( $\text{LiAlH}_4$ ) ou ( $\text{H}_2$ /platine)

Comme catalytiseur, on obtient du méthanol à partir du formaldéhyde :



- Dismutation : réaction de CANNIZZARO

Le formaldéhyde ne portant pas d'hydrogène sur le carbone en position alpha, subit une réaction d'auto-oxydo-réduction en milieu alcalin concentré et à chaud.



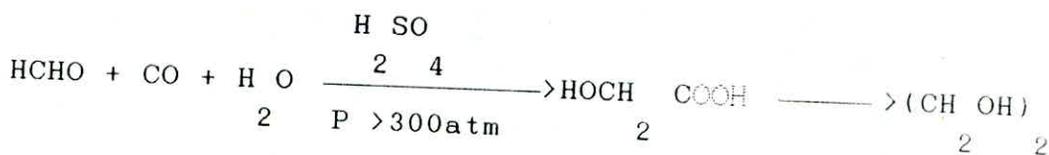
- Condensation aldolique

Le formaldéhyde condense avec lui même dans une réaction type d'aldol pour produire des aldehydes hydroxyles, cétones hydroxyles et d'autres éléments hydroxyles.

La réaction est autocatalytique, réversible et est favorisée dans un milieu alcalin.

La condensation avec des composants variés donne les dérivés de methylol ( $-\text{CH}(\text{OH})_2$ ) et méthylène ( $=\text{CH}_2$ ).

Les premiers sont généralement produits dans des conditions alcalines ou neutres, les seconds dans des conditions acides ou en phase vapeur.



Acide glycol

Avec un catalyseur acide en phase liquide :



Diméthoxyméthane

### III. Procédés d'obtention de formaldéhyde

Les procédés d'obtention du formaldéhyde peuvent être classés en deux catégories :

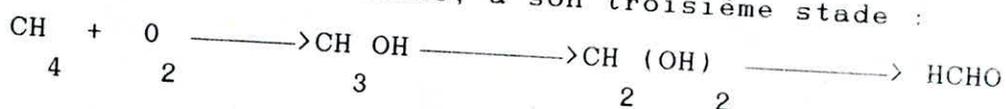
- L'oxydation d'hydrocarbures paraffiniques
- L'oxydation du méthanol, à laquelle on peut adjoindre celle d'un des sous produits de sa fabrication : ether diméthylique.

#### III.1. Oxydation directe des hydrocarbures

Parmi les hydrocarbures utilisés, on citera le méthane, l'éthylène et l'acétylène.

##### III.1.1. Oxydation du méthane

Suivant BON et WHEELER [1], on peut résumer ainsi le processus d'oxydation du méthane, à son troisième stade :



La vitesse d'oxydation du carbure  $\text{CH}_4$  demande une température minimum de  $700^\circ\text{C}$ , mais, la décomposition de l'aldehyde se produisant dès  $370^\circ\text{C}$ , il est indispensable non seulement de réduire si possible à une fraction de seconde le contact entre le mélange réactionnel et l'agent actif, mais encore de condenser l'aldehyde dès sa sortie de la chambre de catalyse.

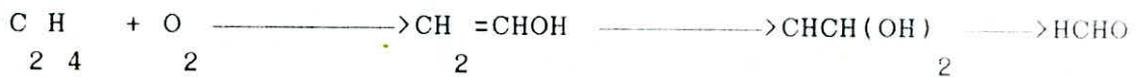
Pour BLAIR et WHEELER [1] aussi, la vitesse de réaction lente jusqu'à  $675^\circ\text{C}$ , augmente très rapidement dès  $700^\circ\text{C}$ , en particulier dans le cas d'un mélange équimolaire de méthane et d'oxygène, il reste de toute nécessité de travailler à température relativement basse ( $665^\circ\text{C}$ ) par exemple en limitant la durée de chaque chauffage.

Pour résoudre le problème industriel et arrêter l'oxydation de l'état avant le stade  $\text{CO} + \text{H}_2$  ou  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ , les catalyseurs les plus

variés ont été proposés depuis la pierre ponce, le cuivre et l'amiante retenus par GLOCK, en 1898.

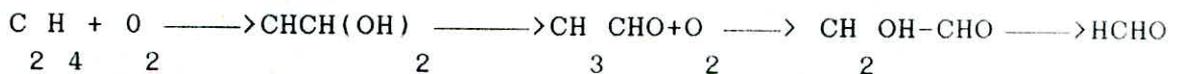
### II.1.2. Oxydation de l'éthylène

Dans ce cas, deux oxydations successives aboutiraient au formaldéhyde, suivant le schéma établi par BONE [1] qui fait état de l'alcool vinylique et du dihydroxyéthylène (OHCHCHOH) :



Alcoolvinylique

Pour BLAIR et WHEELER [1] dont les recherches sont postérieures, le processus d'oxydation comprend quatre stades :



Il y a intérêt à maintenir aussi constante que possible la composition centésimale du mélange en réaction :

CH	18 à 20
4	
O	15
2	
N	75 à 77,
2	

à opérer à 575°C, enfin à stabiliser le formaldéhyde par une faible quantité de vapeur d'eau, suivant une remarque faite en 1904 par J. WALTER [3].

### III.2. Oxydation du méthanol

#### a. Principe

Dans son principe, cette opération consiste à faire passer

aux environs de la pression atmosphérique, un mélange air-vapeur de méthanol sur un lit catalytique et à absorber le produit dans l'eau.

Il existe pour se faire deux voies principales qui, se différenciant essentiellement par la nature du catalyseur employé et la composition de la charge air-méthanol, conduisant soit à une deshydrogénation associée à une oxydation partielle, soit à une oxydation.

#### b. Composition de la charge

Comme le mélange air-méthanol est inflammable dans un domaine de concentrations en méthanol comprises entre 7-25 et 9-37% volume selon la température et la pression, on peut opérer de deux façons :

- Soit au dessus de la limite supérieure, c'est à dire avec un excès de méthanol ou un défaut d'air. C'est le cas des procédés *d'oxydation partielle* opérant avec des catalyseurs à base *d'argent*.

- Soit au dessous de la limite inférieure, c'est à dire avec un excès d'air ou d'oxygène. C'est alors le cas des procédés d'oxydation seule, opérant avec des catalyseurs à base *d'oxydes de fer* et de *molybdène*.

Le fait de travailler avec un excès d'alcool suppose sa séparation ultérieure et son recyclage. Cette attitude n'offre d'intérêt que si la conversion par passe du méthanol reste limitée. Or, les variantes industrielles les plus récentes assurent des niveaux de transformation élevés, en employant des systèmes catalytiques susceptibles de supporter de plus haute températures opératoires.

Dans ces conditions, pour dépasser la limite supérieure d'inflammabilité, on a recours à des constituants réputés inertes qui peuvent être de la vapeur d'eau ou des gaz tels que l'azote. L'injection d'eau a le mérite d'améliorer la durée de vie et les performances du

catalyseur en absorbant notamment une partie de la chaleur de réaction, mais elle est énergétiquement coûteuse lors de la vaporisation ; l'optimum est en effet atteint par un rapport méthanol-eau de 1.5 en poids. Celle de gaz inertes procure les mêmes effets mais est moins efficace ; par contre elle peut s'obtenir à moindre frais en recirculant une fraction des produits légers gazeux résiduels provenant notamment de la combustion [9].

Un compromis économique peut être trouvé entre ces deux solutions, comme le propose par exemple B.A.S.F [2] qui les pratique simultanément dans son nouveau procédé. Ce type de recirculation des effluents en gazeux est employé de façon plus systématique dans les techniques actuelles d'oxydation seule pour accroître la teneur en méthanol du milieu réactionnel et diminuer ainsi les débits traités.

### c. Les catalyseurs

#### - L'oxydation partielle

Le catalyseur à base *d'argent* se présente sous forme de toile métallique ou de cristaux déposés ou non sur un support ; il peut aussi être utilisé sous ces deux formes simultanément.

D'autres métaux tels que le cuivre ou le platine, employé à l'origine par HOFMANN en 1868 [3], catalysent également la transformation, mais ne sont pas utilisés industriellement.

La déshydrogénation intervient pour 45% environ dans l'obtention du formol et l'oxydation pour 55%. L'oxygène, qui brûle l'hydrogène au fur et à mesure de sa formation, maintient l'activité du catalyseur et déplace dans un sens favorable l'équilibre de la réaction ; on peut ainsi opérer à température plus basse, la combustion de l'hydrogène fournissant la chaleur nécessaire au maintien du niveau thermique.

ces systèmes catalytiques, opérant avec défaut d'air et mis

au point par SELDEN, DUPONT de NEMOURS, B.A.S.F, etc. ont donné lieu à trois générations de procédés : [10].

- Les premiers utilisant des fils ou des toiles d'argent avec un excès de méthanol à une température de 400 à 550°C, pour lesquels la conversion par passe va de 60 à 80% aux mieux.

- Les seconds, assurant une conversion par passe de 75 à 85% en présence de toiles ou de cristaux d'argent, à une température de 600 à 650°C.

- Les plus récents, opérant entre 680 et 720°C sur un lit multi-couches de faible épaisseur de cristaux d'argent, avec des conversions par passe de plus de 95% qui évitent la séparation du méthanol non transformé et son recyclage.

La sélectivité atteint 90% mole, ce qui, allié à l'absence de distillation au cours de laquelle l'oxydation du formol peut se poursuivre, permet d'obtenir un contenu en acide formique dans le produit final de l'ordre de 100 ppm, nettement inférieur aux spécifications commerciales (300 ppm). La durée de vie du catalyseur est d'environ 4 mois.

Le rendement molaire global des procédés employant l'argent se situe entre 85 et 91%.

#### - L'oxydation seule

Les catalyseurs utilisés dans ce cas sont à base de molybdate de fer (Fe-Mo-O) *dopés ou non*.

Les dopes proposés ont essentiellement pour buts d'augmenter l'activité et/ou la sélectivité, d'améliorer la résistance de vie, de permettre une meilleure évacuation de la chaleur de réaction en évitant les points chauds. En effet, la quantité d'énergie thermique dégagée par unité de volume n'est pas constante; elle est très importante dans les 15 premiers cm de la couche de catalyseur, où s'effectue 85% de la conversion du méthanol, d'où l'existence

d'un point chaud (l'isothermicité n'est donc pas parfaite); la limitation de ce point chaud est très importante car, au-dessus de 425°C, le catalyseur perd son activité par sublimation du molybdène.

Ces systèmes opèrent en général entre 300-400°C selon le promoteur utilisé, avec un large excès d'air qui, dans les technologies récentes est réduit par recirculation des gaz résiduels. Ils assurent une conversion quasi complète du méthanol, en une seule passe, de l'ordre de 95-99%, avec un rendement molaire global en formol de 90-95 %.

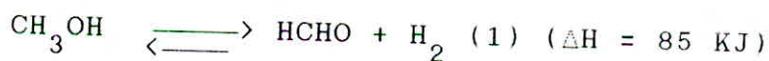
Bien qu'aucune distillation ne s'impose, les catalyseurs actuels, dont l'activité est accrue, permettent d'avoir une teneur en acide formique de l'ordre de 10 ppm; dans ce cas le temps de contact est d'environ 0.1-0.3 s. avec ces systèmes qui, par ailleurs, ont une résistance mécanique améliorée, la durée de vie atteint ou dépasse même un (1) an.

## II.2.1. Procédé à l'argent

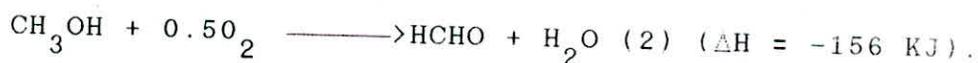
### II.2.1.1. Procédé B. A. S. F

La formation du formol s'effectue selon les deux réactions suivantes :

- Deshydrogénation endothermique du méthanol :



- Oxydation exothermique du méthanol :



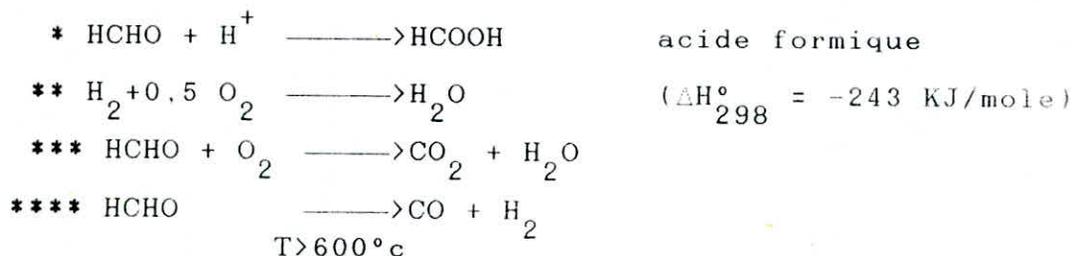
La réaction se passe à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 600 et 650°C.

Ces deux réactions sont mises en oeuvre dans un réacteur adiabatique, la réaction (2) fournissant l'énergie nécessaire à la réaction (1).

Entre 50 à 60% du formaldéhyde est produit par la réaction (2) qui est exothermique, et le reste par la réaction (1) qui est endothermique. En somme, la réaction globale est exothermique.

La réaction se passe sur un lit multicouches de faible épaisseur de cristaux d'argent (10 à 50 mm). La durée de vie du catalyseur est de 4 mois.

Des réactions secondaires d'oxydation du méthanol et du formol entraînent la formation de monoxyde et dioxyde de carbone, d'acide formique et d'eau, avec baisse du rendement en formol [6].



L'oxygène qui brûle l'hydrogène au fur et à mesure de sa formation (réaction \*\*), maintient l'activité du catalyseur et déplace dans un sens favorable l'équilibre de la réaction ; on peut ainsi opérer à température plus basse, la combustion de l'hydrogène fournissant la chaleur nécessaire au maintien du niveau thermique .

#### - Matière première

Le méthanol industriel de qualité courante convient habituellement ; ses spécifications sont les suivantes :

- \* Densité à 20°C : 0,7925 à 0,7930
- \* Pureté : 99,85% en masse
- \* Intervalle de distillation : 64,7 ± 0,5°C.

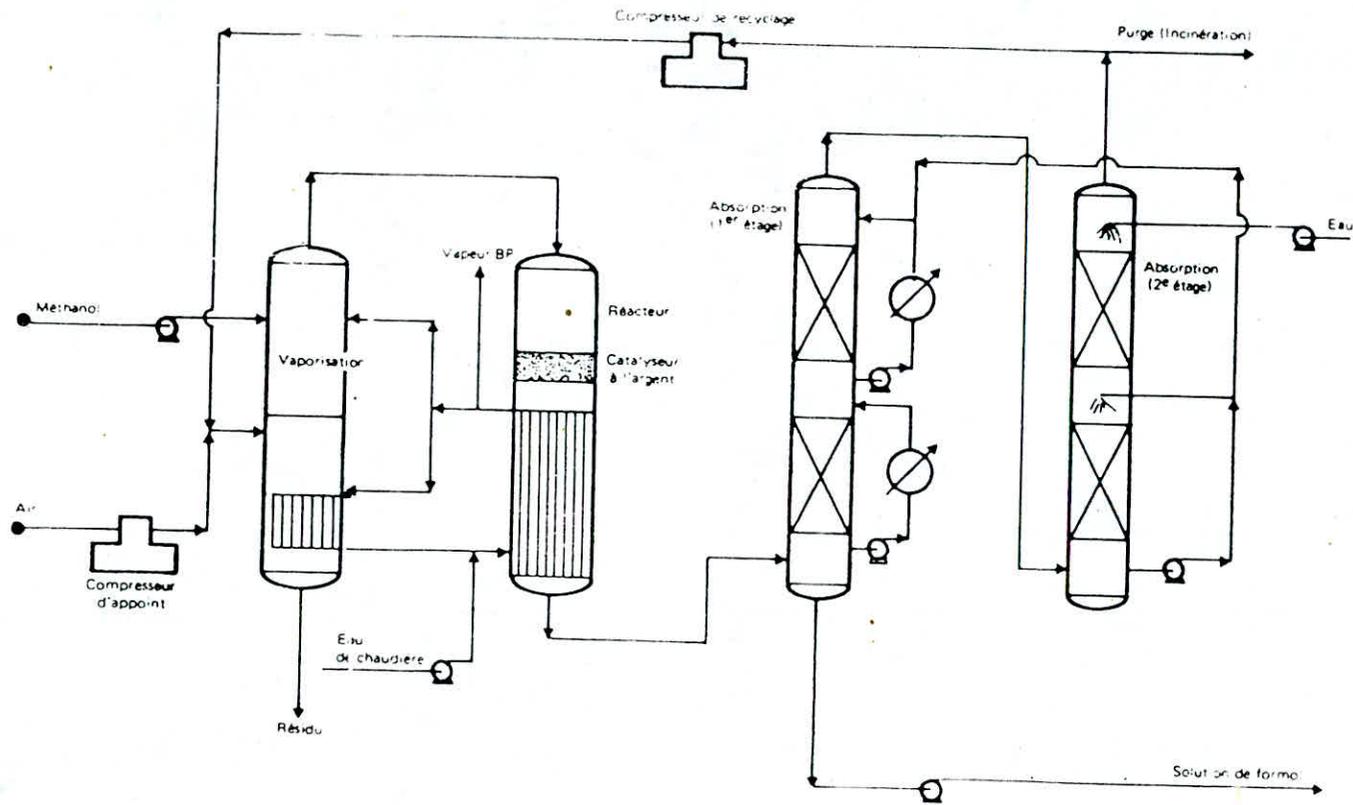
Les impuretés à éviter absolument sont les traces de métaux du groupe FER-NICKEL, sous forme de complexes volatils, qui empoisonnent le catalyseur à l'argent.

#### - Description de l'installation (fig.1)

L'installation peut être divisée en quatre (4) parties principales :

##### 1. Préparation du mélange gazeux

La production du mélange air-méthanol, le plus souvent additionné d'eau et éventuellement de gaz résiduels en provenance de



Procédé B.A.S.F. fig- 1-

l'absorption ultérieure est obtenu en effectuant la vaporisation du méthanol par détente ou échange thermique avec l'effluent du réacteur, suivie d'une addition d'air et de gaz de recyclage préalablement comprimé, ou encore par passage de ce mélange à travers l'alcool à température convenable.

En effet, le mélange air-méthanol est réalisé dans des appareils de type carburateur (vaporisation du liquide au sein du débit de gaz), qui permettent de vaporiser le méthanol à une température de 50 à 55°C et donc d'utiliser un fluide de chauffage à basse température produit par la récupération de l'énergie thermique dégagée.

Les réalisations de carburateurs peuvent être variées (échangeurs tubulaires, tours à garnissage, barbotteurs), mais leur caractéristique doit être de donner un mélange carburé de composition bien constante : le taux de carburation est voisin de 1,4 kg de méthanol par mètre cube d'air mesuré dans les conditions normales de pression (1,013 bar) et de température (0°C) : Nm<sup>3</sup>.

Le compresseur d'air A est général de type volumétrique à lobes : sa pression de refoulement est environ 1,4 bar.

Le surchauffeur E du mélange carburé a pour rôle d'éviter les condensations en ligne.

## 2. Dispositif réactionnel

Les vapeurs de charges préchauffées passent dans le réacteur (R) qui contient le catalyseur. Il faut installer une dizaine de kg de catalyseur pour une capacité de 1000t/an de formol 100%.

La température d'équilibre de fonctionnement du catalyseur est réglée en faisant varier la carburation du mélange réactionnel. Le mélange gazeux quittant le catalyseur est refroidi rapidement dans une chaudière (C) de production de vapeur basse pression (2 bar). Cette baisse rapide de la température prévient l'oxydation du formol en CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

Le fonctionnement du réacteur [5] est caractérisé par :

- Le taux de transformation globale (TTG) (nombre de moles de méthanol transformé rapporté au nombre de moles de méthanol alimenté au réacteur) : ce taux est voisin de 0,6.

- Le rendement (nombre de moles de méthanol transformé en formol rapporté au nombre de moles de méthanol transformé) : il se situe entre 90 et 92%.

Le (TTG) dépend de la température de fonctionnement choisie, le rendement dépend de la nature du catalyseur, de la température de fonctionnement et de l'appareillage lui même :

Il faut veiller, en particulier, à une bonne répartition du débit sur toute la surface du catalyseur et à refroidir très rapidement les gaz à leur sortie du catalyseur.

### 3. Absorption du formol

Peu soluble dans l'eau, le formol se combine avec l'eau pour donner des composés  $\text{OH}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  poly(oxyméthylène glycols) solubles tant que  $n$  reste petit ; cette dissolution-hydratation du formol est très exothermique (62kJ/mole). L'absorption est réalisée dans une tour (T) qui combine des zones à garnissage et à plateaux avec refroidissement internes et externes par recirculations.

La masse du méthanol, eau, et formaldéhyde est condensée en bas de la tour. La séparation complète du méthanol et formaldéhyde des gaz de recyclage se passe en haut de la tour par contact avec l'eau de procédé.

La présence de méthanol non transformé conduit au refroidissement du gaz le plus complètement possible (20°C) de façon à récupérer ce méthanol.

### 4. Distillation du formaldéhyde brut

Dans le but de récupérer en tête de colonne le méthanol non transformé (contenant environ 1% de formol et 1% d'eau) pour recyclage au réacteur, une distillation est effectuée sous pression réduite

(0,5bar en tête de colonne), de façon à limiter la teneur en acide formique. En pied de la colonne (D), on recueille une solution de formol à 1% environ de méthanol et dont la teneur en acide formique est de 0,1g/l.

#### - Variante du procédé

Une variante du procédé consiste à remplacer par de l'eau tout ou partie de l'excès de méthanol non transformé admis au réacteur ; cette eau constitue un volant thermique et déplace la limite d'explosivité ; le (TTG) est ainsi augmenté. On arrive donc avec un mélange à 40% d'eau, à une conversion totale (97 à 98%).

Le formol brut produit dans la colonne d'absorption n'a alors plus besoin d'être distillé, mais du fait de l'ajout d'eau, sa concentration est limitée à 40% en masse environ.

L'économie en énergie réalisée par la suppression de la distillation est en partie perdue, car la vaporisation du mélange méthanol-eau nécessite plus d'énergie et à un niveau de température plus élevé (85°C) qui ne permet plus d'utiliser l'énergie thermique de récupération.

#### III.2.1.2 Procédé I.C.I [2]

Le système catalytique, constitué de cristaux d'argent, forme à l'intérieur du réacteur une couche de 1cm d'épaisseur et de 1,70m de diamètre pour une production de 45000 t/an de formol à 37% poids. Ce réacteur est aussi monté directement sur le dispositif de récupération des calories de l'effluent du réacteur. La durée de vie du catalyseur est de 8 à 18 mois ; on peut le régénérer sur place. On procède au recyclage du méthanol non transformé.

#### III.2.1.3. Procédé DEGUSSA [2]

On utilise un excès de méthanol au lieu d'un appoint d'eau dans la charge pour faciliter les transferts de chaleur.

La température est de l'ordre de 515 à 550°C dans un réacteur comportant un lit de cristaux d'argent maintenus par des

toiles métalliques en argent.

La récupération des calories sur l'effluent du réacteur s'effectue immédiatement après. Une distillation assure le recyclage du méthanol en excès et la pureté désirée pour le formol.

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

### III.2.2. Procédé aux oxydes

#### a. Principe du procédé

La formation de formaldéhyde s'effectue selon la réaction d'oxydation totale du méthanol :



La réaction se passe à pression atmosphérique et à une température comprise entre 300 et 400°C. Elle est fortement exothermique : de plus, elle est complète.

cette réaction peut être réalisée à la température optimale pour assurer une haute sélectivité et une conversion élevée.

La réaction étant exothermique, il faudra éliminer la chaleur de réaction de façon à maintenir le lit catalytique à une température constante, moyennant circulation d'huile diathermique dans les réacteurs [7].

Cette réaction est mise en oeuvre dans deux réacteurs isothermes

#### b. Description du procédé fig 2

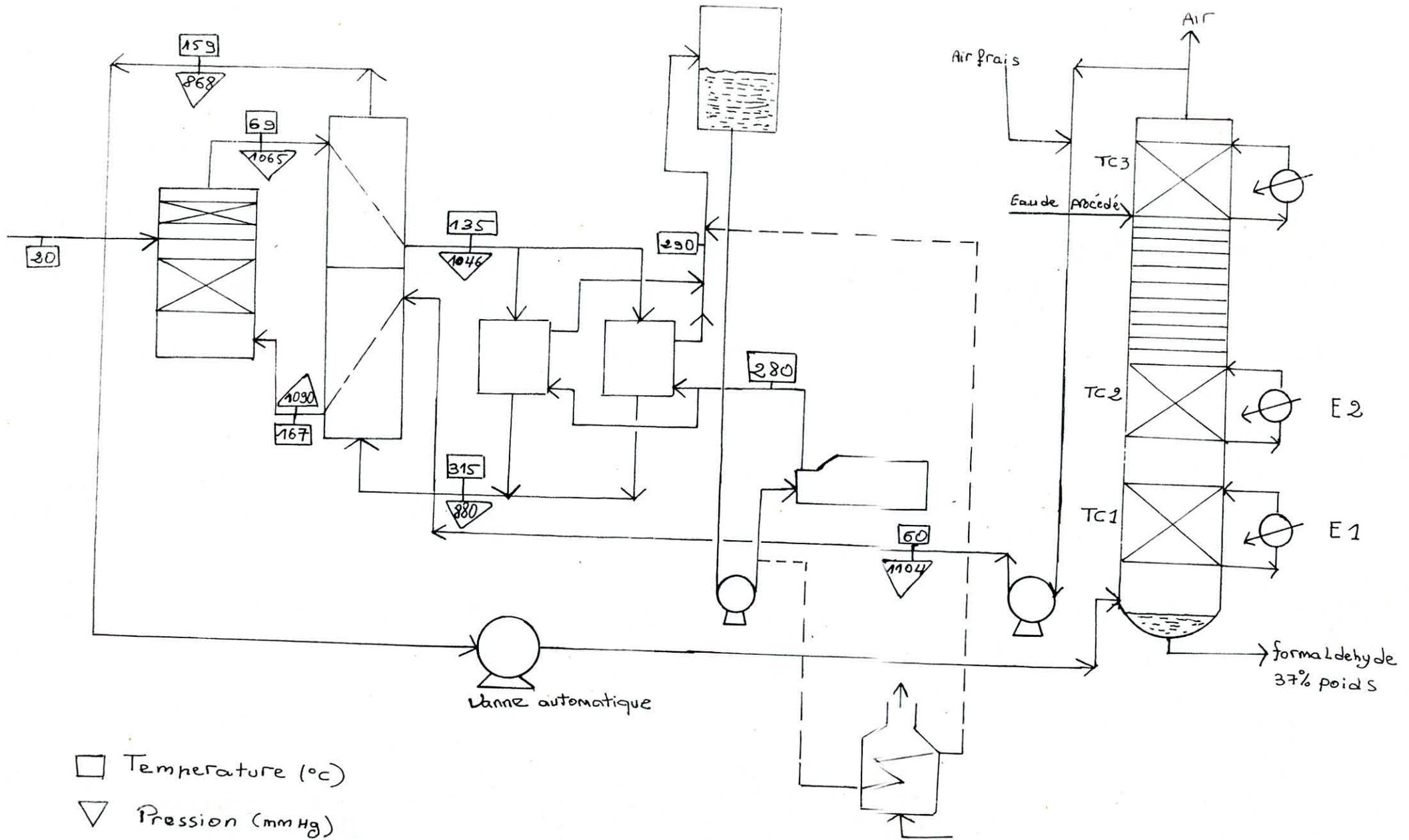
Le procédé pour la production de formaldéhyde se base sur l'oxydation catalytique de l'alcool méthylique.

La réaction est conduite en phase gazeuse.

L'agent d'oxydation est l'oxygène contenu dans l'air.

Le catalyseur est un mélange de molybdates de fer dont la valeur du coefficient d'oxydo-réduction est telle qu'elle permet de limiter l'oxydation au premier stade pour les alcools primaires.

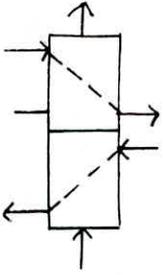
Le mélange méthanol-air frais (20,9% d'oxygène en volume) étant explosif aux concentrations de méthanol comprises entre 7,5



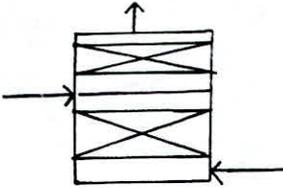
□ Temperature (°C)  
 ▽ Pression (mmHg)

fig-2-

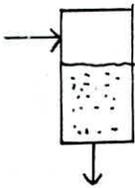
Formaldehyde



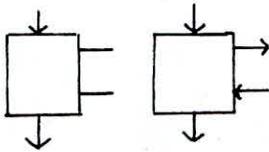
Echangeur de chaleur  
gaz - gaz



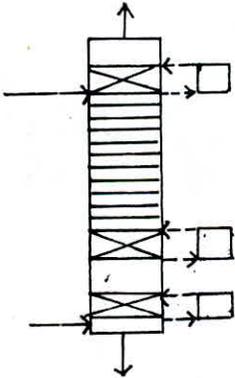
Evaporateur  
de methanol



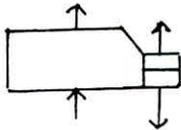
Bac d'exposition



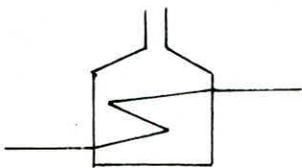
2 Réacteurs



Colonne d'absorption



Chaudière de récupération  
de chaleur



Four à méthane

Appareillage

et 36% en volume, l'air de réaction est mélangé avec les gaz de recyclage à basse teneur en oxygène, de manière à obtenir une concentration d'oxygène comprise entre 11,5 et 12,5% volume dans les gaz de réaction, et cela pour des raisons de sécurité.

Pour les mêmes raisons et dans le but de ne pas augmenter la charge du catalyseur, la concentration du méthanol dans les gaz de réaction est maintenue à 6,5% volume du gaz total.

### C. Phases du procédé

#### - Mélange air frais-gaz de recyclage

Pour des raisons de sécurité, l'air frais (20,9% d'oxygène volume) est mélangé avec les gaz de recyclage à basse teneur en oxygène jusqu'à l'obtention d'un mélange d'air total contenant de 11,5 à 12,5% volume d'oxygène.

#### - Chauffage

L'air doit être chauffé à 160 - 170°C de façon à permettre au méthanol de s'évaporer et au mélange de réaction de se former.

Le chauffage de l'air total a lieu dans l'échangeur de chaleur en employant les gaz de formoladehyde chauffés (315°C) sortant des réacteurs.

#### - Evaporation du méthanol et mélange

Le méthanol liquide est nébulisé dans la partie haute de cet appareil, grâce au tore se trouvant sur la masse de bagues de remplissage. Au cours de sa descente vers le bas, le méthanol rencontre l'air chauffé qui monte, ce qui détermine son évaporation et, par conséquent, son mélange avec l'air.

#### - Chauffage du mélange air-méthanol

Le mélange air-méthanol sortant de l'évaporateur à une température de 70°C environ, doit être chauffé jusqu'à 135°C. Le chauffage est nécessaire aussi bien pour faciliter la phase de pré-réaction que pour éviter l'entrée de méthanol en phase liquide dans les réacteurs. Pour cette phase de chauffage également, on emploie

la chaleur des gaz sortant des réacteurs dans l'échangeur de chaleur

- Réaction

Le méthanol mélangé à l'oxygène de l'air s'oxyde en aldehyde formique en passant à travers les tubes des deux réacteurs. La subdivision du gaz entre les deux réacteurs et (pour chaque réacteur) entre les tubes de catalyseurs individuels est simplement assurée par la symétrie du système.

Le coefficient d'oxydation et ses caractéristiques sélectives devraient éviter la formation de réactions secondaires : en effet dans les gaz de réaction se trouve une certaine quantité de monoxyde et dioxyde de carbone provenant de la rupture par oxydation de molécule d'acide formique HCOOH [8].



En outre la réaction n'est pas totale et une petite quantité de méthanol (1% volume) se trouve inaltérée.

Le méthanol passant inaltéré de la phase de réaction se trouve tel quel dans le produit fini.

La réaction d'oxydation du méthanol est fortement exothermique (38kcal/mole de CH<sub>3</sub>OH). Pour que le liti catalytique puisse conserver une température constante, il est donc nécessaire d'éliminer la chaleur développée. Cette opération a lieu par circulation d'huile diathermique dans les deux (2) réacteurs.

- Récupération de la chaleur (production de vapeur)

Une partie de l'huile qui a servi à éliminer la chaleur de réaction est envoyée à la chaudière de récupération de chaleur.

L'huile, en cédant de la chaleur à l'eau, permet d'obtenir de la vapeur.

- Refroidissement du gaz après la réaction

La température des gaz sortant des réacteurs est d'environ 315°C, il faut donc les refroidir à environ 160°C avant de les

envoyer dans la colonne d'absorption.

Cette baisse rapide de la température prévient l'oxydation du formaldéhyde en monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et l'eau.

Cette baisse de température est réalisée en envoyant les gaz sortants des deux réacteurs à l'intérieur des tubes de l'échangeur où ils cèdent de la chaleur dans la première zone à l'air total prévu pour l'évaporation du méthanol et, dans la deuxième, au gaz de réaction sortant de l'évaporateur.

#### - Colonne d'absorption

La colonne d'absorption comprend deux sections consécutives à bagues de remplissage TC1 et TC2, et une section à 11 plaques forées. Une troisième section TC3 à bagues de remplissage, située après la section à plaque, est prévue pour déshumidifier les gaz sortant des plaques de manière à en permettre le recyclage.

La chaleur d'absorption de formaldéhyde dans l'eau est éliminée dans les trois sections à bagues par refroidissement dans un réfrigérant à plaques.

La section à plaques est sans refroidissement et fonctionne par conséquent, de manière adiabatique.

La section inférieure TC1 de la colonne est refroidie en circulant la solution dans l'échangeur E1.

La section intermédiaire TC2, par contre est refroidie au moyen de l'échangeur E2.

La troisième section à bagues TC3 reste arrêtée puisque les gaz sortant de la section à plaques sont saturés d'eau à 28-30°C et sont donc à même d'être recyclés.

L'eau déionisée pour l'abattage des gaz de formaldéhyde est alimentée à la dernière plaque. Plus on va vers le fond de la colonne plus l'eau s'enrichit de formaldéhyde ; pour des raisons contraires les gaz riches en formaldéhyde entrant du fond de la colonne s'appauvrissent en formaldéhyde et montent vers le haut.

Pour le fonctionnement de l'absorption, la mise à régime se poursuit pendant environ 10 heures. L'opération consiste en un contrôle de la température des différentes sections ainsi qu'en un réglage du débit de l'eau d'abattage.

La densité du produit au fond de la colonne doit être de 1090-1095 g/l ; cette valeur n'est d'ailleurs significative que par rapport au pourcentage d'alcool résidu dans le produit qui doit être d'environ 1%.

Dans des conditions normales de fonctionnement, le débit d'eau est réglé par le méthanol : en d'autres termes, le débit de méthanol dans l'évaporateur constitue le débit pilote.

#### d. Matières premières, pourcentages et unités de mesure

- Les spécifications du méthanol sont :

\* Densité à 20°C : 0,7925 à 0,7930

\* Pureté : 99,85% en masse

- Air total (gaz de recyclage + air frais) = 93,5% volume en Nm<sup>3</sup>/h.

- gaz de recyclage = 75% volume de l'air total en Nm<sup>3</sup>/h.

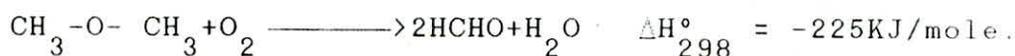
- Air frais (21% volume d'oxygène) = 25% de l'air total en Nm<sup>3</sup>/h.

- Méthanol dans les gaz de réaction (CH<sub>3</sub>OH 100% alimenté + CH<sub>3</sub>OH dans les gaz de recyclage) = 6,5% volume du gaz total (air total + méthanol) en Nm<sup>3</sup>/h.

- Oxygène dans l'air totale = 12% volume en Nm<sup>3</sup>/h.

### II.2.3. Oxydation de l'éther diméthylrique

Ce procédé a été développé par la société Japonaise AKITA [2] pétrochemicals ; il repose sur l'oxydation de l'éther diméthylrique qui est un sous produit de la synthèse du méthanol dans les procédés haute pression :



Le catalyseur est un mélange d'oxydes métalliques (oxydes de cuivre, oxydes de fer) disposé en lit fixe dans un réacteur multitubulaire et opérant en phase vapeur. La chaleur de réaction est évacuée par une circulation de sels fondus ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  chlorure d'ammonium).

La transformation a lieu à 450-500°C, sous une pression absolue de  $10^5$  Pa, à des vitesses volumiques horaires de 1000 à 4000h<sup>-1</sup>.

La conversion par passe va de 90 à 100% et le rendement de 70 à 80% mole.

#### IV. Choix du procédé

De nouveau, le choix finale sera basé sur les conséquences économiques du projet.

Dans un premier stade, il s'agira donc d'une étude purement technique, il faudra donc :

- Découvrir tous les procédés existants à l'heure actuelle
- Les étudier du point de vue :
  - \* Qualités des produits obtenus
  - \* De la taille maximum considérée comme rentable
  - \* Qualités des matières premières devant être utilisées, les matières sont elles approvisionnées directement en Algérie ou doivent elles être importées?
  - \* Les quantités utilisées (par unité de production) seront donc aussi nécessaire.
  - \* Le degré d'automatisme (personnel) nécessaire pour la taille minimum et des tailles supérieures; il s'agit ici d'un chiffre approximatif, le chiffre exacte étant obtenu à la fin de l'étude technique détaillée.
  - \* Matières consommables utilisées (eau, gaz, électricité, fuel, et vapeur) en quantité par unité de production.
  - \* Espace nécessaire pour l'implantation
  - \* L'importance des batiments de production
  - \* Type de main d'oeuvre nécessaire



PARTIE  
CALCULS

- \* Possibilité de rentabiliser les achats (vente combustible)
- \* Ordre de grandeur des investissements.

Cette première étude permettra de limiter éventuellement le nombre de procédés qui devront être étudiés en détail.

Après avoir cité les divers procédés d'obtention et de production de formol, on tire les conclusions suivantes :

- Le procédé PERSTORP (oxydation totale [2]) présente le rendement le plus élevé (93,3%) ainsi qu'un taux de conversion proche de 1 (0,98).

Ce bon rendement est dû au catalyseur (molybdate de fer) qui a une durée de vie acceptable.

- De plus ce procédé nécessite un complexe pétrochimique moins grand que les autres procédés. Il y a d'ailleurs moins d'appareils ce qui entraîne de faibles frais et par la même les besoins en utilités naturellement faibles.

On conclut que le procédé PERSTORP (oxydation totale) est mieux que le procédé B.A.S.F. De plus ce procédé est le plus utilisé dans l'industrie pétrochimique dans le monde.

#### V. Données utilisées pour l'élaboration du projet

L'Encyclopedia of chemical processing and design donne un avant-projet d'une unité de production de formol basée sur l'oxydation totale du méthanol. La capacité prévue pour cette installation est de 15000t/an de formol 100%.

On va donc se baser sur cet avant projet pour calculer l'unité de production de formol à raison 8040t/an de formol 100%.

#### V.1. Calcul de la production horaire et bilan de matière

Nous nous sommes fixés une production de formol de 8040t/an en continu, mais il faut prévoir quelques semaines d'arrêt de l'installation (deux ou trois semaines d'arrêt par an) pour des travaux d'entretien, de réparation et de contrôle.

L'installation de référence produit  $15.10^6 / 24.335 = 1866 \text{ kg/h}$ .

Le temps d'arrêt étant de 30 jours.

Pour notre installation, on fixera un débit de sortie de 1000kg/h de formol 100%.

Nous voyons que le rapport entre les débits de l'installation référence et de l'installation demandée est de  $1866/1000=1,866$ .

On arrive ainsi à une production horaire finale de formol-dehyde 100% de :  $8040 \cdot 10^3 / 1000 = 8040$  heures de production annuelle.

On récapitule le calcul précédent dans un tableau :

Production annuelle	8040 tonnes
Temps d'arrêt de l'installation	30 jours
Durée de production continue	8040 heures
Production finale	1000 kg/h

## VI. Bilan de matière et de chaleur de l'installation

Une fois établis les paramètres technologiques de base et avoir choisi les appareils dans lesquels vont avoir lieu les opérations physiques, on doit calculer les bilans de matière et de chaleur afin d'établir les dimensions et le nombre de chacun des appareils devant figurer pour chaque stade de fabrication.

Ces bilans doivent être établis aussi bien lors d'un calcul d'un nouveau projet que pour vérifier le bien fondé d'un procédé de fabrication déjà en cours.

### - Bilan de matière

Le calcul du bilan de matière se fait à la base de la réaction globale principale et les réactions secondaires suivant les principes de la conservation de la matière.

En fait, dans l'industrie, même les principaux constituants des matières premières peuvent réagir entre eux en dehors des réactions principales, en outre, les réactions secondaires se forment au

dépens des impuretés contenues dans les matières premières et, on ne peut connaître rigoureusement toutes les réactions qui se produisent au cours des processus industriels et les produits secondaires formés on ne tient compte généralement que des réactions essentielles et des produits, qui ont une certaine valeur pour l'industrie, autrement dit dans le bilan de matière on utilise pour ce régime permanent la formule

Ce qui entre = Ce qui sort

NB :

L'égalité citée ci haut ne peut être vérifiée à 100% vu qu'on ne peut connaître toutes les réactions secondaires qui peuvent avoir lieu.

#### - Bilan de chaleur

Le bilan de chaleur est calculé à la base de la loi de la conservation de l'énergie, il est calculé pour chaque appareil séparément selon les valeurs du bilan de matière du procédé de fabrication envisagé dans cet appareil.

Ce qui a été dit au sujet de l'établissement et de l'application du bilan de matière reste vrai en ce qui concerne le bilan de chaleur.

Pour le calcul du bilan de chaleur, on utilise les formules suivantes :

$$Q_i = F_i \cdot C_i \cdot T_i \text{ (pour chaque constituant)}$$

$$Q(\text{entrée}) = Q(\text{sortie}) \text{ (conservation de chaleur)}$$

où :

$Q_i$  : chaleur du constituant  $i$  (kcal/h)

$F_i$  : débit massique du constituant  $i$  (kg/h)

$C_i$  : chaleur spécifique du constituant  $i$  (kcal/kg.degré)

$T_i$  : température du constituant  $i$  (k ou °c)

NB :

On minimise les pertes de chaleur

### VI.1. Calcul de réacteur

Le réacteur en lit fixe multitubulaire est conçu à partir des résultats expérimentaux obtenus en pilote avec un seul tube. L'extrapolation est donc conduite en multipliant simplement les tubes disposés en parallèle.

Chaque réacteur contient 1000 tubes pour la réalisation de l'oxydation catalytique en phase gazeuse.

Pour une production annuelle de 8040 tonne/an de formaldéhyde 100%, la quantité de catalyseur est de 1600kg.

Le procédé utilise deux réacteurs, la quantité de catalyseur est divisée en deux. Par un calcul simple, chaque tube doit contenir 800g de catalyseur.

On fera remarquer que le chargement du catalyseur dans un réacteur multitubulaire doit être fait avec un plus grand soin. En effet, la perte de charge doit être rigoureusement la même pour chaque tube ; ce résultat est obtenu en pesant le catalyseur introduit dans chaque tube.

La phase d'activation du catalyseur commence aux conditions suivantes :

- Vitesse spatiale :  $8,6 \text{ Nm}^3/\text{h.kg}$  de catalyseur
- Concentration méthanol : 5% volume
- Température d'huile diathermique :  $265^\circ\text{c}$

Après trois (3) jours de marche, on atteint les valeurs désirées qui sont :

- Vitesse spatiale :  $11 \text{ Nm}^3/\text{h.kg}$  de catalyseur
- Concentration méthanol : 6,5% volume
- Température d'huile diathermique :  $270^\circ\text{c}$ .

On fera remarquer que si la concentration aux oxydes de carbone est élevée, il convient de réduire la température de l'huile diathermique. Par contre cette température doit être augmentée si la concentration du méthanol résiduaire est élevée.

La correction de la température d'huile est faite à base de l'analyse chromatographique des gaz sortants de la colonne d'absorption.

### VI.1.1. Bilan de matière

#### - Données de base

- Production horaire de l'installation : 1000kg/h de formaldéhyde 100%.

$$\text{- Rendement} = F_{\text{MTF}} / F_{\text{MPI}} = 0,933$$

où :

$F_{\text{MTF}}$  : flux massique de méthanol transformé en formaldéhyde (kg/h)

$F_{\text{MPI}}$  : flux massique de méthanol pur introduit (kg/h)

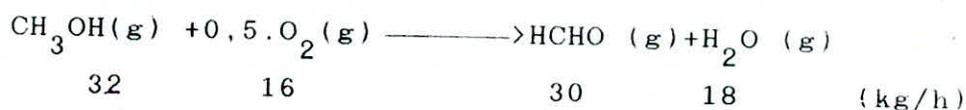
$$\text{- Taux de conversion} = F_{\text{MT}} / F_{\text{MPI}} = 0,98$$

où :

$F_{\text{MT}}$  : flux massique de méthanol transformé (kg/h)

- Pureté du méthanol : 99,85% massique

La réaction principale est :



#### - Calcul des flux massiques

$$* F_{\text{MTF}} = 1000 \cdot 32 / 32 = 1067 \text{kg/h}$$

$$* F_{\text{MPI}} = F_{\text{MTF}} / \text{rendement} = 1067 / 0,933 = 1144 \text{kg/h}$$

$$* F_{\text{MI}} = F_{\text{MPI}} / 0,9985 = 1146 \text{kg/h}$$

où :

$F_{\text{MI}}$  : flux massique du méthanol introduit (kg/h)

$$* F_{\text{MT}} = (\text{taux de conversion}) \cdot F_{\text{MPI}} = 0,98 \cdot 1144 = 1121 \text{ kg/h}$$

$$* F_{\text{MNTF}} = F_{\text{MT}} - F_{\text{MTF}} = 1121 - 1067 = 54 \text{ kg/h}$$

où :

$F_{MNTF}$  : flux massique de méthanol non transformé en formaldéhyde (kg/h).

$$* F_{MNT} = F_{MI} - F_{MT} = 1146 - 1121 = 25 \text{ kg/h}$$

où :

$F_{MNT}$  : flux massique de méthanol non transformé (kg/h)

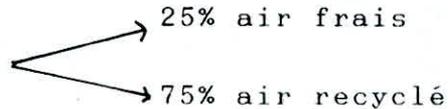
- Composition volumique du mélange air-méthanol

Aux conditions normales de températures et pressions

(0°C, 1atm) on a :

\* 6,5% méthanol

\* 93,5% air total



Le pourcentage volumique de l'oxygène dans le mélange air-méthanol est de 12.

- Calcul des flux volumiques normaux horaires (Nm<sup>3</sup>/h)

$$* V_{ME} = 22,4 \cdot 1146 / 32 = 802,2 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

où :

$V_{ME}$  : flux volumique du méthanol (Nm<sup>3</sup>/h).

$$* V_{MAN} = V_n / 0,065 = 12341,5 \text{ (Nm}^3/\text{h)}$$

où :

$V_{MAN}$  : flux volumique du mélange air-méthanol (Nm<sup>3</sup>/h)

$$* V_{AT} = V_{MAM} \cdot 0,935 = 11539,3 \text{ (Nm}^3/\text{h)}$$

où :

$V_{AT}$  : flux volumique d'air total (Nm<sup>3</sup>/h)

$$* V_{AF} = V_{AT} \cdot 0,25 = 2884,8 \text{ (Nm}^3/\text{h)}$$

où :

$V_{AF}$  : flux volumique d'air frais (Nm<sup>3</sup>/h)

$$* V_{AR} = V_{AT} \cdot 0,75 = 8654,5 \text{ (Nm}^3/\text{h)}$$

où :

$V_{AR}$  : flux volumique d'air recyclé ( $Nm^3/h$ )

- Composition d'air frais :  $2884,8 Nm^3/h$

21% volume d'oxygène —————>  $605,8 Nm^3/h$

79% volume d'azote —————>  $2279 Nm^3/h$

- Composition d'air recyclé :  $8654,5 Nm^3/h$

Composants	Débit volumique ( $Nm^3/h$ )
Ox	875
Az	7749,2
MC	25,97
DC	4,33
	8654,5

NB :

Voir calcul de colonne d'absorption pour les valeurs données ci dessus.

- Détermination des flux massiques à l'entrée

Les flux volumiques étant aux conditions normales de température et de pression ( $0^\circ C, 1atm$ ) et en supposant que les gaz en presence sont parfait, le flux massique  $F_i$  d'un constituant  $i$  est donné à partir du flux volumique normale  $V_i$  par :

$$10^5 \cdot V_i \cdot M_i \cdot 10^{-3} = F_i \cdot 8,314.273$$

d'où :

$$F_i = 0,044 \cdot M_i \cdot V_i$$

où :

$M_i$  : masse molaire de  $i$  (g)

$F_i$  : (kg/h)

$V_i$  : ( $Nm^3/h$ )

Composants	M(g)	V(Nm <sup>3</sup> /h)	F(kg/h)
Ox	32	1480,80	2087,73
AZ	28	10028,20	12371,10
MC	28	25,97	32,04
DC	44	4,33	8,39
ME	32	802,20	1146,00
T O T A L	-	12341,50	15645,26

- Détermination des flux massiques à la sortie

\* Réaction principale

- La quantité d'oxygène consommée pour la production de 1000kg/h de formaldéhyde 100% est :

$$F_{OX} = 1000.16/30 = 533,3\text{kg/h}$$

- la quantité d'eau obtenue est :

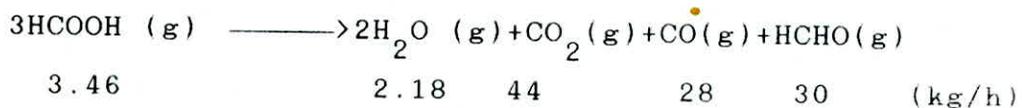
$$F_{EA} = 1000.18/30 = 600,0\text{kg/h}$$

- la quantité de méthanol consommée pour la production de 1000kg/h de formaldéhyde 100% est de 1067kg/h.

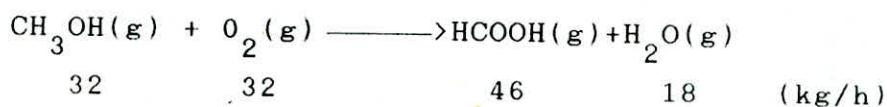
\* Réaction secondaire

La réaction secondaire principale consiste à l'obtention d'acide formique HCOOH et de sa décomposition en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO et HCHO(résidus).

La réaction secondaire principale est :



Obtenue à partir de :



Sachant que 54 kg/h de méthanol est transformée en acide formique, on a :

\*  $F_{OX}$  (consommée) =  $54.32/32 = 54 \text{ kg/h}$

\*  $F_{FA}$  (produit) =  $54.46/32 = 77,825 \text{ kg/h}$

\* Sachant que le rendement est de 0,9974, on a :

$$F_{FA} \text{ (transformé)} = F_{FA} \text{ (produit)} \cdot 0,9974 = 77,625 \text{ kg/h}$$

\*  $F_{FA}$  (non transformé) =  $F_{FA}$  (produit) -  $F_{FA}$  (transformé) =  $0,21 \text{ kg/h}$

\*  $F_{DC}$  (produit) =  $F_{FA}$  (transformé)  $\cdot 44/3.46 = 24,75 \text{ kg/h}$

\*  $F_{MC}$  (produit) =  $F_{FA}$  (transformé)  $\cdot 28/3.46 = 15,75 \text{ kg/h}$

\*  $F_R$  (produit) =  $F_{FA}$  (transformé)  $\cdot 30/3.46 = 16,875 \text{ kg/h}$

$$F_{EA} \text{ (produit)} = 77,625 \cdot 2.18/3.46 + 54.18/32 = 50,625 \text{ kg/h}$$

= Bilan de sortie

\*  $F_{ME}$  (sortie) =  $F_{ME}$  (entrée) -  $F_{ME}$  (transformé) =  $25 \text{ kg/h}$

\*  $F_{OX}$  (sortie) =  $F_{OX}$  (entrée) -  $F_{OX}$  (transformé)

où :

$$F_{OX} \text{ (transformé)} = 533,3 \text{ (réaction principale)} + 54,0 \text{ (réaction secondaire)} = 587,30 \text{ kg/h}$$

d'où :

$$F_{OX} \text{ (sortie)} = 2087,73 - 587,30 = 1500,43 \text{ kg/h}$$

\*  $F_{EA}$  (sortie) =  $600 \text{ (réaction principale)} + 50,625 \text{ (réaction secondaire)} = 650,25 \text{ kg/h}$

\*  $F_{MC}$  (sortie) =  $32,04 \text{ (entrée)} + 15,75 \text{ (réaction secondaire)} = 47,79 \text{ kg/h}$

\*  $F_{DC}$  (sortie) =  $8,39 \text{ (entrée)} + 24,75 \text{ (réaction secondaire)} = 33,14 \text{ kg/h}$

\*  $F_{FA}$  (sortie) =  $77,825 - 77,625 = 0,2 \text{ kg/h}$

\*  $F_{FO}$  (sortie) =  $1000 \text{ kg/h}$

\*  $F_R$  (sortie) =  $16,875 \text{ kg/h}$

VI.1.2. Bilan de chaleur du réacteur

La réaction principale étant exothermique, l'huile diathermique utilisée est un sel fondu : chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$

Le bilan de chaleur donne :

$$Q_1 + Q_3 = Q_2 + Q_4 \text{ (kcal/h)}$$

où :

$Q_1$  : chaleur à l'entrée du réacteur

$Q_2$  : chaleur à la sortie du réacteur

$Q_3$  : chaleur dégagée par la réaction

$Q_4$  : chaleur d'huile

Calculons ces différentes chaleurs :

\*  $Q_1$

La température d'entrée du réacteur est 408 k

$$Q_1 = F_1 \cdot C_1 \cdot 408 \quad \text{avec } F_1 = 15645,26 \text{ kg/h}$$

$$C_1 = \varepsilon F_i \cdot C_i / F_1$$

Composants	$F_i$ (kg/h)	$C_i$ (kcal/kg.degré)	$F_i \cdot C_i$
OX	2087,73	0,226	471,827
AZ	12371,10	0,378	4676,276
MC	32,04	0,253	8,106
DC	8,39	0,234	1,963
ME	1146,00	0,402	460,692
$\varepsilon$	$F_1$	-	5618,864

$$C_1 = 5618,864 / 15645,26 = 0,359 \text{ kcal/kg degré}$$

donc :

$$Q_1 = 15645,26 \cdot 0,359 \cdot 408$$

$$Q_1 = 2292496,512 \text{ kcal/h}$$

\*  $Q_2$

$$Q_2 = F_2 \cdot C_2 \cdot 588 \quad (T_{\text{sortie}} = 315^\circ\text{c})$$

où :

$$F_2 = 15595,76 \text{ kg/h}$$

$$C_2 = 0,411 \text{ kcal/kg degré} \quad (\text{voir page } 38)$$

d'où :

$$Q_2 = 15595,76 \cdot 0,411 \cdot 588$$

$$Q_2 = 3768996,128 \text{ kcal/h}$$

\*  $Q_3$

Sachant que pour une mole de methanol, il se dégage 38 kcal, donc pour 1146.1000/32 moles on a :

$$Q_3 = 38 \cdot 1146 \cdot 1000 / 32$$

$$Q_3 = 1360875,000 \text{ kcal/h}$$

\*  $Q_4$

$$Q_4 = F_4 \cdot C_4 \cdot (T_e - T_s)$$

où :

$T_e$ : température d'entrée de l'huile 280°C

$T_s$ : Temperature de sortie de l'huile 290°C

Sachant que  $Q_4 = Q_1 + Q_3 - Q_2$ , déterminons le flux massique d'huile nécessaire  $M_4$  :

$$Q_4 = 2292496,512 + 1360875,000 - 3768996,128$$

$$Q_4 = -115624,616 \text{ kcal/h}$$

A  $T_e + T_s / 2 = 280 + 290 / 2 = 285^\circ\text{C}$ , la chaleur spécifique de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est

$C_4 = 0,567 \text{ kcal/kg.degré}$

Donc:

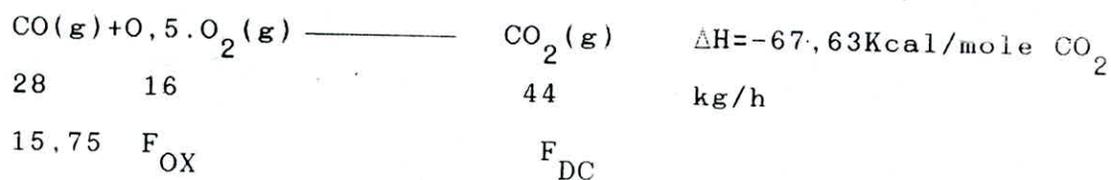
$$-115624,616 = F_4 \cdot 0,567 \cdot (280 - 290)$$

$$F_4 = 20392,35 \text{ kg/h}$$

D'où la quantité d'huile nécessaire pour les deux réacteurs est de 20392,35 kg/h; pour chaque réacteur, la quantité est de moitié, c'est à dire 10196,2 kg/h

### VI.1.3. Combution

La réaction principale de combustion est la suivante:



On a :

$$* F_{\text{OX}} = 15,75 \cdot 16 / 28 = 9 \text{kg/h}$$

$$* F_{\text{DC}} = 15,75 \cdot 44 / 28 = 24,75 \text{ kg/h}$$

Sachant qu'il se dégage 24,75 kg/h de CO<sub>2</sub> gaz provenant de la réaction secondaire, la quantité totale de CO<sub>2</sub> qui se dégage est de 24,75 + 24,75, soit 49,5kg/h.

\* La quantité de chaleur mise en jeu est :

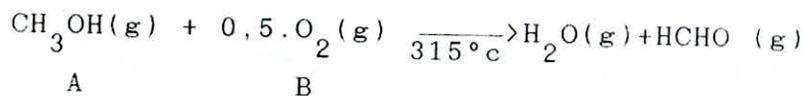
$$Q = 67,63 \cdot 24,75 / 44 \cdot 10^{-3}$$

Soit  $Q = 38041,875 \text{ kcal/h}$

Cette chaleur sert à la production de vapeur à basse pression

#### VI.1.4. Calcul du volume du réacteur

La réaction de combustion du méthanol par de l'oxygène est une réaction d'ordre 2, d'ordre 1 par rapport à l'oxygène et au méthanol ; la réaction est irréversible.



La vitesse de réaction s'écrira donc :

$$r = K \cdot C_A \cdot C_B \quad (\text{mole/Nm}^3 \cdot \text{s})$$

où :

K : constante de vitesse à 315°C (Nm<sup>3</sup>/mole s)

C<sub>A</sub> : Concentration de A (mole/m<sup>3</sup>)

C<sub>B</sub> : Concentration de B (mole/m<sup>3</sup>)

La réaction se passe dans un réacteur tubulaire, le bilan de matière donne :

$$- dD_A - r_A \cdot dV = 0$$

où :

D<sub>A</sub> : débit molaire de A (moles/s)

Composants	T(°C)	P(mmHg)	Kmole/h	%mol	kg/h	%Massique
OX	135	1046	65,24	11,99	2087,73	13,34
AZ	"	"	441,83	81,19	18371,10	79,07
MC	"	"	1,14	0,21	32,04	0,205
DC	"	"	0,19	0,035	8,39	0,054
ME	"	"	35,81	6,575	1146,00	7,33
Total	-	-	544,21	100	15645,26	100

Échan-  
geur étage - 2

Réacteur

Échangeur étage - 1

composants	T(°C)	P(mmHg)	Mole/h	%mol	kg/h	%massique
OX	25	760	281,25	20	9	18,18
MC	"	"	562,50	40	15,75	31,82
DC	"	"	562,50	40	24,75	50,00
Total	-	-	1406,25	100	49,50	100

g  
C

Composants	T(°C)	P(mmHg)	Kmole/h	%mol	kg/h	%massique
OX	315	880	46,61	8,31	1491,43	9,56
AZ	"	"	441,83	78,81	18371,10	79,32
MC	"	"	1,14	0,2	32,04	0,20
DC	"	"	0,19	0,03	8,39	0,05
ME	"	"	0,781	0,14	25,00	0,16
EA	"	"	36,146	6,45	650,625	4,17
FO	"	"	33,33	5,95	1000,00	6,41
FA	"	"	0,0043	0,00077	0,20	0,001
R	"	"	0,1565	0,10	16,975	0,11
Total	-	-	560,6	100	15595,76	100

Échangeur étage - 2

Tableau récapitulatif - 1.

$r_A$  : vitesse de disparition du constituant A (mole/Nm<sup>3</sup>.s)

or :

$$r_A = r$$

donc :

$$-dD_A = r.dV = k.C_A.C_B.dV$$

$$C_A = (D_{A0} - X)/v$$

$$C_B = (D_{B0} - X)/v$$

où :

$X = D_A - D_{A0} / -1$  (mole/s) degré d'avancement de la réaction

$D_{A0}, D_{B0}$  : débits molaires initiaux (moles/s)

$v$  : débit volumique totale (Nm<sup>3</sup>/s)

de là on a :

$$dX = -dD_A$$

d'où :

$$\int_0^{X_s} dX / (D_{A0} - X) (D_{B0} - X) = k/v^2 \int_0^V dV$$

$$V = v^2 \cdot ((\ln(D_{A0}/D_{A0} - X_s)) + \ln(1 - X_s/D_{B0})) / k \cdot (F_{B0} - F_{A0})$$

### Application numérique

$$D_{A0} = 1146.1000/32.3600 = 9,95 \text{ mole/s}$$

$$D_{B0} = 2087,73.1000/32.3600 = 18,12 \text{ mole/s}$$

$$D_A = 25.1000/32.3600 = 0,217 \text{ mole/s}$$

$$X_s = F_A - F_{A0} / -1 = 9,733 \text{ mole/s}$$

$$k = 0,512 \text{ Nm}^3/\text{mole.s}$$

$$v = 12341,5/3600 = 3,43 \text{ Nm}^3/\text{s}$$

d'où :

$$V = 8,6 \text{ m}^3$$

### VI.2. Echangeur de chaleur

Il est constitué de deux étapes, le premier pour le

chauffage de l'air total et le second pour le chauffage du mélange air-méthanol.

L'échangeur de chaleur est du type faisceaux de tubes - calandre. Il est arrangé à contre courant (1 pass côté tube ; 1 pass côté calandre). Dans le côté tube, on trouve le fluide à chauffer et dans le côté calandre le fluide qui cède de la chaleur.

NB :

Pour le calcul de C à T, voir annexe

#### VI.2.1. Bilan de chaleur de l'étage -1

	Te(°c)	Ts(°c)
Air total	60	167
Produits	315	Ts?

En partant du principe de conservation de chaleur, on a :

$$Q_{\text{air total}} = Q_{\text{produits}} \quad (\text{kcal/h})$$

où :

$$Q_{\text{air total}} = F.C.(167-60)$$

$$Q_{\text{produits}} = F_1.C_1(315.Ts)$$

$$F = 14499,26 \text{ kg/h}$$

$$F_1 = 15595,76 \text{ kg/h}$$

C : chaleur spécifique moyenne prise à  $(167+60/2=113,5^\circ\text{c})$

C<sub>1</sub> : chaleur spécifique moyenne prise à  $(315^\circ\text{c})$

Calculon C

$$C = (\sum F_i \cdot C_i) / F$$

Composants	F <sub>i</sub> (kg/h)	C <sub>i</sub> (kcal/kg.degré)	F <sub>i</sub> . C <sub>i</sub>
OX	2087,730	0,222	463.476
AZ	12371,100	0,370	4577.307
MC	32,040	0.252	8.074
DC	8,390	0,229	1.291
Total	14499,260	-	5050,148

$$C = 5050,148 / 14499,260 = 0,348 \text{ kcal/kg degré.}$$

Calculons  $C_1$

$$C_1 = \frac{\sum F_i C_i}{F_1}$$

Composants	$F_i$ (kg/h)	$C_i$ (kcal/kg.degré)	$F_i C_i$
ME	25,000	0,500	12.500
OX	1491,430	0,246	366.892
AZ	12371,100	0,442	5468.026
MC	32,040	0,261	8.362
DC	8,390	0,259	2.173
FO	1000,000	0,378	378.000
EA	650,625	0,267	173.717
FA	0,200	0,719	0.144
R	16,975	0,380	6.4505
Total	15595,760	-	6416.265

$$C_1 = \frac{6416.265}{15595.760} = 0.411 \text{ Kcal/kg.degré}$$

Determinons  $T_s$

$$F.C.(167 - 60) = F_1.C_1.(315 - T_s)$$

$$T_s = \frac{-F.C.107}{F_1.C_1} + 315 \quad (^\circ\text{C})$$

$T_s = 231 \text{ } ^\circ\text{C}$

Calculons la chaleur échangée:

$$Q_{1\text{-échangée}} = F.C.(167 - 60) = 14499,26.0,348.(167 - 60)$$

$$Q_{1\text{-echangee}} = 539894.43 \text{ kcal/h}$$

VI.2.2. Bilan de chaleur de l'étage -2

	Te (°C)	Ts (°C)
Mélange air-methanol	69	135
Produits de réactions	231	159

En partant du principe de conservation de chaleur, on a :

$$Q_{\text{mélange}} = Q_{\text{Produits}}$$

$$Q_{\text{mélange}} = F_2 \cdot C_2 \cdot (135 - 69) = 15645.26 \text{ kg/h}$$

où :

$C_2$  : Chaleur spécifique moyenne prise à  
(135 + 69/2 = 102 °C) en kcal/kg.degré

Calculons  $C_2$

$$C_2 = \frac{\sum F_i \cdot C_i}{F_2}$$

Composants	$F_i$ (kg/h)	$C_i$ (kcal/kg.degré)	$F_i \cdot C_i$
ME	1146,000	0,382	437,772
OX	2087,730	0,220	459,301
AZ	12371,100	0,366	4527,823
MC	32,040	0,252	8,074
DC	8,390	0,227	1,905
Total	15645,260	-	5434,875

$$C_2 = 5434,875/15645,26 = 0,347 \text{ kcal/kg.degré}$$

Calculons la chaleur échangée

$$Q_{2\text{-échangée}} = F_2 \cdot C_2 \cdot (135-69)$$

$$Q_{2\text{-échangée}} = 358307,74 \text{ kcal/h}$$

VI.2.3. Calcul des surfaces d'échange

Le calcul de la surface d'échange A est basé sur l'équation suivante :

$$Q_{\text{échangée}} = U \cdot A \cdot \Delta T_m \quad \text{où}$$

U: coefficient propre d'échange kcal/hm<sup>2</sup>.degré °F

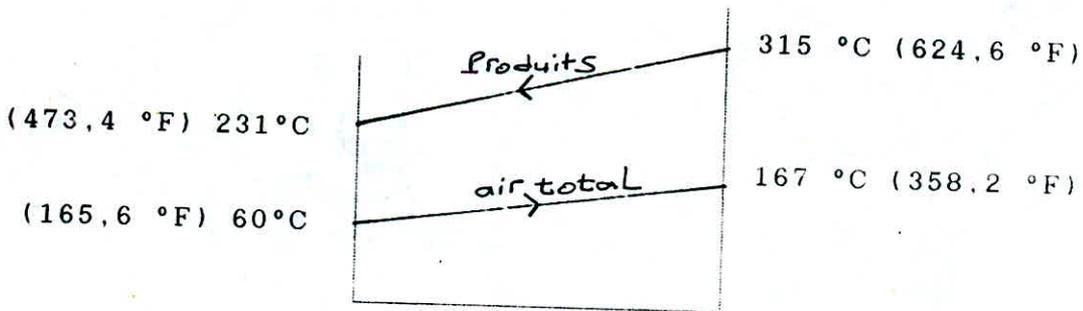
A: surface d'échange m<sup>2</sup>

$\Delta T_m$  : température moyenne logarithmique degré °F

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}}$$

Etage-1

\* Détermination de  $\Delta T_m$



$$\Delta T_1 = 473,4 - 165,6 = 307,8 \text{ °F}$$

$$\Delta T_2 = 624,6 - 358,2 = 266,4 \text{ °F}$$

$$\Delta T_m = \frac{307,8 - 266,4}{\ln \frac{307,8}{266,4}}$$

$$\Delta T_m = 287,1 \text{ } ^\circ\text{F}$$

\* Coefficient propre d'échange  $U_1$

La valeur de  $U_1$  est prise dans la littérature [12]

$$U_1 = 33,94 \text{ kcal/h.m}^2 \text{ (} ^\circ\text{F)}$$

\* Détermination de  $A_1$

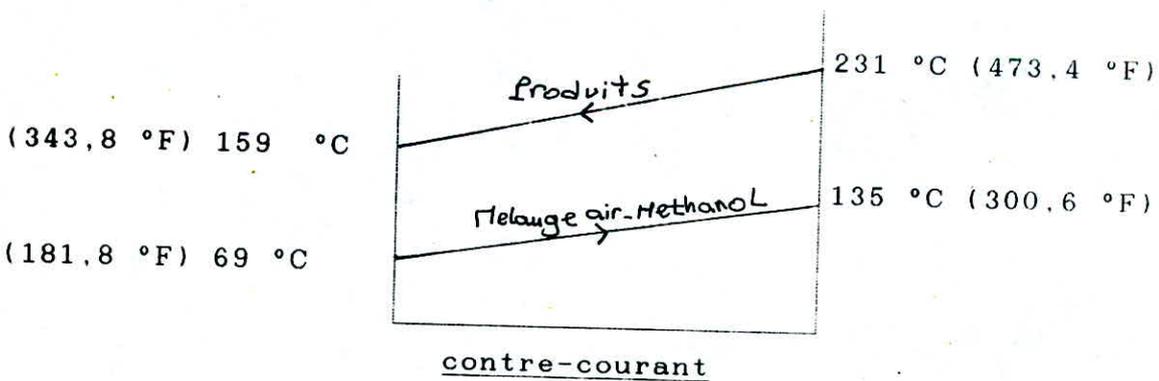
$$Q_{1\text{-échangée}} = 539894,43 \text{ kcal/h}$$

$$A_1 = Q_{1\text{-échangée}} / U_1 \cdot \Delta T_m = 539894,43 / 33,94 \cdot 287,1$$

$$A_1 = 56 \text{ m}^2$$

Etage-2

\* Détermination de  $\Delta T_m$



$$\Delta T_1 = 343,8 - 181,8 = 162 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$\Delta T_2 = 473,4 - 300,6 = 172,8 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$\Delta T = \frac{162 - 172.8}{\ln \frac{162}{172.8}}$$

$$\Delta T_m = 167.9 \text{ } ^\circ\text{F}$$

\* Coefficient propre d'échange  $U_2$

La valeur de  $U_2$  est prise dans la littérature [12];

$$U_2 = 40,69 \text{ kcal/h.m}^2 \text{ (} ^\circ\text{F)}$$

\* Détermination de  $A_2$

$$Q_{2\text{-échangée}} = 358307.74 \text{ kcal/h}$$

$$A_2 = \frac{Q_{2\text{-échangée}}}{U_2 \cdot \Delta T_m} = \frac{358307.74}{40,69 \cdot 167.9}$$

$$A_2 = 53 \text{ m}^2$$

NB:

Les coefficients propres d'échanges  $U_1$  et  $U_2$  sont valables pendant certaine durée, le coefficient dont on tiendra compte dans l'industrie est le facteur globale de conception  $U_c$  qui est défini par:

$$1/U_c = 1/U + R$$

où :  $R$  est la résistance à l'encrasement (  $\text{hm}^2 \text{ (} ^\circ\text{F)/kcal}$  )

### VI.3. Evaporateur

L'évaporateur utilisé est du type "évaporateur à descentage" de PAUL-KESTNER [5] .

Il a un fonctionnement très stable même si l'écart de température est très faible.

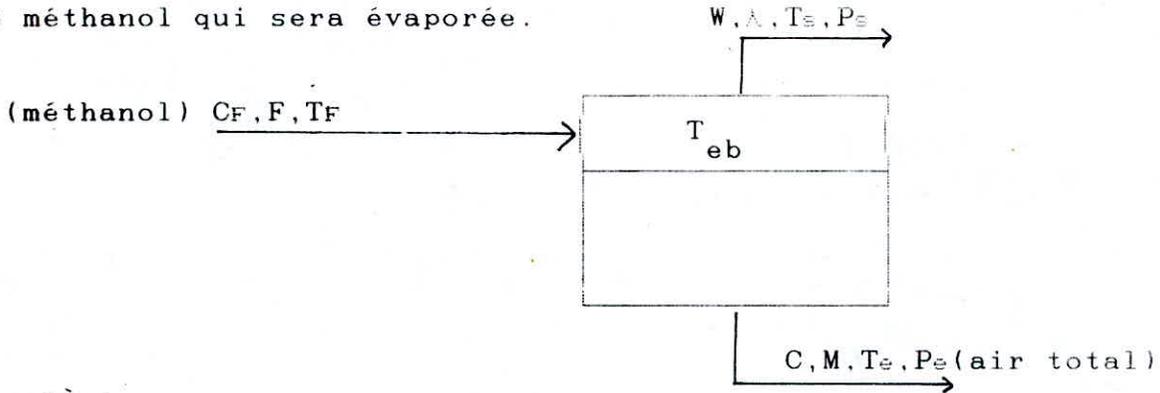
C'est un évaporateur à un seul effet, on fera remarquer que le choix du nombre d'effets est un problème économique.

Calculs

\*Détermination de la quantité de méthanol pouvant être évaporée

On utilisera le bilan de chaleur pour déterminer la quantité

de méthanol qui sera évaporée.



où :

C : chaleur spécifique de l'air total à  $(T_e + T_s)/2$  kcal/kg.degré

$C_F$  : chaleur spécifique du méthanol à  $T_F$

$T_F$  : température d'alimentation (K)

$T_{eb}$  : température d'ébullition du méthanol (K)

F : flux massique du méthanol (kg/h)

M : flux massique de l'air total (kg/h)

W : quantité de méthanol pouvant être évaporée (kg/h)

$\lambda$  : chaleur latente de vaporisation du méthanol (kcal/kg)

$T_e$  : température d'entrée d'air total (k)

$T_s$  : température de sortie du mélange (k)

$P_e$  : pression d'entrée d'air total (mm.Hg)

$P_s$  : pression de sortie du mélange ( mm.Hg)

Le bilan de chaleur donne :

$$F.C_F.(T_{eb} - T_F) + W.\lambda = M.C.(T_e - T_s)$$

Les données sont :

F = 1146,00 kg/h  $C_F = 0.333$  kcal/kg.degré

M = 14499,26 kg/h  $\lambda = 278$  kcal/kg

$T_{eb} = 337,5$  K  $T_e = 440$  K

Etage 1			Etage 2	
Fluide	chaud	froid	chaud	froid
Nature	produits de réaction	air total	produit de réaction	Melange air-methanol
Debit(kglh)	15595,76	14499,26	15595,76	15645,26
Tentrée(°F)	$T_1=624,6$	$t_1=165,6$	$T_1=473,4$	$t_1=181,8$
Tsortie(°F)	$T_2=473,4$	$t_2=358,2$	$T_2=343,8$	$t_2=300,6$
$\Delta T_1 = T_2 - t_1$	307,8		126	
$\Delta T_2 = T_1 - t_2$	266,4		172,8	
$\Delta T_m$ (°F)	287,1		167,9	
Nombre de pass	1		1	
Qechangée (kcal/h)	539894,43		358307,74	
Coefficient d'echange U (kcal/hm <sup>2</sup> F)	135,63		162,76	
Surface d'echange A(m <sup>2</sup> )	56		53	

Tableau d'echange de chaleur

$$T_F = 293,00 \text{ K} \qquad T = 342 \text{ K}$$
$$P_e = 1090,00 \text{ mm Hg} \qquad P = 1065 \text{ mm Hg}$$

Calculons  $C$  moyenne à  $(T_e + T_s)/2 = 391 \text{ K}$

composants	$M_i$ (kg/h)	$C_i$ (kcal/kg.degré)	$F_i C_i$
OX	1233,63	0,223	465,564
AZ	12371,10	0,372	4602,049
MC	32,04	0,230	1,930
Total	14499,26	-	5077,617

$$C = \sum M_i \cdot C_i / M \Rightarrow C = 5077,617 / 14499,26$$

$$C = 0350 \text{ kcal/kg.degré}$$

On a :

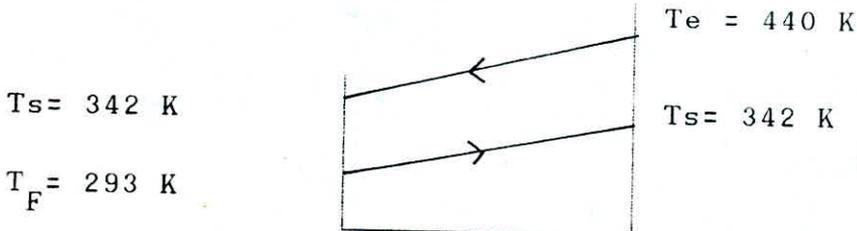
$$1146,0333 \cdot (337,5 - 293) + W \cdot 278 = 14499,26 \cdot 0350 \cdot (440 - 342)$$

$$W = 1734 \text{ kg/h}$$

D'après le résultat obtenu, on peut conclure que tout le méthanol a été évaporé (1146 kg/h) puisque la chaleur d'air total peut évaporer 1734 kg/h de méthanol.

\* Calcul de la surface d'échange A

- L'échange est à contre courant



- Le coefficient d'échange propre  $U$  est donné par la

littérature [5] pour un évaporateur à descendage.

$$U = 5200 \text{ J/sm}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

- Sachant que la chaleur échangée est donnée par :

$$Q = U.A.\Delta T_m \quad \text{on a:}$$

$$\Delta T_m = \frac{(440 - 342) - (342 - 293)}{\text{Ln} \frac{(440 - 342)}{(342 - 293)}} = \frac{48}{\text{Ln}2}$$

$$\Delta T_m = 69,25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$Q = M.C.(T_e - T_s)$$

où :

$$M = 14499,26 \text{ kg/h}$$

$$C = 0,350 \text{ kcal/kg.degré}$$

$$T_e = 167 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_s = 69 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$Q = 14499,26.0,350.(167 - 69)$$

$$Q = 497324,62 \text{ kcal/h}$$

La surface d'échange est par conséquent :

$$A = \frac{497324,62.10^3.4,185}{3600.5200.69,25}$$

$$A = 1,6 \text{ m}^2$$

#### VI.4. Colonne d'absorption

On désire produire une solution de formaldéhyde à 37% massique

composants	T(°C)	P(mmHg)	Kmol/h	% mol	kg/h	% massique
OX	167	1090	65,24	12,83	2087,73	14,40
AZ	"	"	441,83	86,90	12371,10	85,32
MC	"	"	1,14	0,22	32,04	0,22
DC	"	"	0,19	0,05	8,39	0,06
Total	-	-	508,4	100	14499,26	100

Échangeur eur. étage - 1

Evaporateur

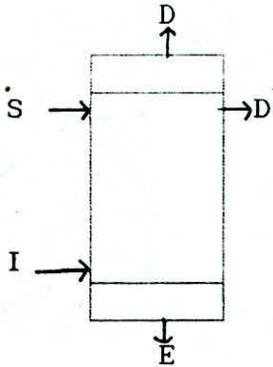
Échangeur eur. étage - 2

composants	T(°C)	P(mmHg)	Kmol/h	% mol	kg/h	% massique
OX	69	1065	65,24	11,99	2087,73	13,34
AZ	"	"	441,83	81,19	12371,1	79,07
MC	"	"	1,14	0,21	32,04	0,205
DC	"	"	0,19	0,035	8,39	0,054
ME	"	"	35,81	6,575	1146	7,33
Total	-	-	544,21	100	15645,26	100

Refluxeur

Tableau récapitulatif - 2 -

VI.4.1. Bilan de matière



- D : gaz insolubles
- D : eau déionisée de recyclage
- S : eau déionisée
- E : solvant chargé
- I : Alimentation

La conservation de matière donne :

$$S + I = D + D + E \quad (\text{kg/h})$$

entrée            sortie

\* Alimentation I (kg/h)

composants	débit massique (kg/h)
ME	25
OX	1233,630
AZ	12371,100
MC	32,040
DC	8,390
FO	1000,000
EA	650,625
FA	0,200
R	16,975
<b>Total=I</b>	<b>15337,96</b>

NB:

LE débit massique d'oxygene dans le mélange est contrôlé par une vanne automatique avant l'entrée des produits dans la colonne d'absorption de telle manière à ce que les gaz de

recyclage contiennent une quantité déterminée d'oxygène afin d'avoir dans le mélange réactionnel 12% en volume d'oxygène.

La quantité d'oxygène à enlever est de:

1491,93 - 1233,63 = 257,8 kg/h  
 provenant du réacteur      sortant de la colonne      sera alimentée à l'air frais

\* Gaz insolubles D (kg/h)

Les gaz insolubles sont l'oxygène, l'azote, monoxyde de carbone et dioxyde de carbone; par conséquent on a :

composants	debit massique	debit volumique	%volume
OX	1233,63	875,00	10,10
AZ	12371,10	7749,20	89,54
MC	32,04	25,97	0,31
DC	8,39	4,33	0,05
Total=D	13645,16	8654,5	100

\* Eau déionisée de recyclage D (kg/h)

Pour un effluent gazeux de 8654,5 N.m<sup>3</sup>/h, l'effluent en eau est de 456 N.m<sup>3</sup>/h, ainsi :

$$P \cdot 456 \cdot M_{EA} = D \cdot R \cdot T$$

où:

$$P = 10^5 \text{ Pa}$$

$$T = 273 \text{ K}$$

$$R = 8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mole} \cdot \text{degré}$$

$$M_{EA} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$$

$$D = 361,63 \text{ kg/h}$$

\* Eau déionisée S(kg/h)

Sachant qu'on désire produire une solution de formaldéhyde 37% massique, et que la quantité de formaldéhyde 100% massique



Échouage pur - échouage - 2  
 Vanne automatique

composants	T(°C)	P(gmmHg)	Kmole/h	%mole	Kg/h	%Massique
OX	15,9	868	38,55	6,98	1233,63	8,04
AZ	"	"	441,83	79,97	12371,10	80,66
MC	"	"	1,14	0,206	32,04	0,21
DC	"	"	0,19	0,034	8,39	0,054
ME	"	"	0,78	0,14	2,5	0,16
EA	"	"	36,15	6,54	650,625	4,24
FO	"	"	33,33	6,03	1000,00	6,52
FA	"	"	0,0043	0,00077	0,2	0,001
R	"	"	0,57	0,103	16,975	0,11
Total	-	-	552,5	100	15337,96	100

Colonne d'absorption

Recyclage  
 Stockage

composants	T(°C)	Kg/h	Nm <sup>3</sup> /h	%Volumique
OX	18	1233,63	875,0	10,1
AZ	"	12371,10	7749,2	89,54
MC	"	32,04	25,97	0,31
DC	"	8,39	4,33	0,05
Total	-	13645,16	8654,5	100

composants	Tstockage(°C)	Kg/h	%Massique
FO (37%)	32	2072,7	75,51
ME	"	25,0	0,91
FA	"	0,2	0,0073
R	"	16,975	0,62
Total	-	2744,88	100

Tableau récapitulatif - 3 -

## V. CONCLUSION

Au début de notre travail, nous nous sommes fixés comme objectif l'étude technique de l'unité de production de formaldelyde c'est à dire l'établissement des bilans de matière et de chaleur de chaque appareil constituant l'unité ainsi que le dimensionnement de ces appareils.

Cependant le manque de données pour tous les calculs en particulier la colonne d'absorption nous a amené à limiter les calculs

Nous avons ainsi pu mettre en oeuvre nos connaissances acquises les années précédantes surtout en ce qui concerne les opérations unitaires de génie chimique.

Enfin, on dira qu'une évaluation économique du complexe petrochimique complètera le projet et pourra par la suite être adopté par un pays en voie de développement ayant des ressources naturelles considérables.

## ANNEXE

La chaleur spécifique  $C_p$  à pression constante est donnée par :

$$C_p = (a + bT + cT^2 + dT^3 + E/T^2) / M \quad (\text{kcal/kg degré}) \quad [13]$$

ou  $M$ : masse moléculaire du constituant (g/mole)

$T$ : Temperature (k)

Constituants	a	$b10^2$	$c10^5$	$d10^9$	E	m
O <sub>2</sub>	8,270	0,0258	0	0	-187700	32
N <sub>2</sub>	6,500	1,0000	0	0	0	28
CO	6,600	0,1200	0	0	0	28
CO <sub>2</sub>	10,340	0,2740	0	0	-195500	44
CH <sub>3</sub> OH	4,550	2,1860	-0,291	-1,920	0	32
HCHO	5,447	0,9739	0,1703	-2,078	0	30
HCOOH	0,496	0,0709	0	0	0	46
NH <sub>4</sub> CL	9,8	3,68	0	0	0	54

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] P CARRE. Precis de technologie de chimie industrielle
- [2] CHAUVEL (A). Manuel d'évaluation économique des procédés, 1986  
Ed technip IFP.
- [3] I MOUKHLENOV. Principes de technologie chimique
- [4] KIRK-OTHMER. Encyclopedia of chemical technology T11, 3<sup>rd</sup> edition
- [5] DARGAS(c). Technique de l'ingénieur
- [6] Hydrocarbon process 52, 179 (sept 1973)
- [7] hydrocarbon process 50, 161 (nov, 1971)
- [8] H GUERIN. Bases techniques et économiques de la chimie industrielle
- [9] P BAUD. Traité de chimie industrielle
- [10] SMITH, Chemical engineering scientifics, 3<sup>rd</sup> Ed, Mc GRAWHILL
- [11] GIVAUDON, MASSOT, BENSIMON, Précis de genie chimique, 1969, Ed Gicper
- [12] ECKERT, DRAKE, Analysis of heat and mass transfer
- [13] PERRY, CHILTON, PERRY's chemical engineer's hand book, Mc Graw hill

