

12/83

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
« HOUARI BOUMEDIENNE »

lex

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

»O«

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

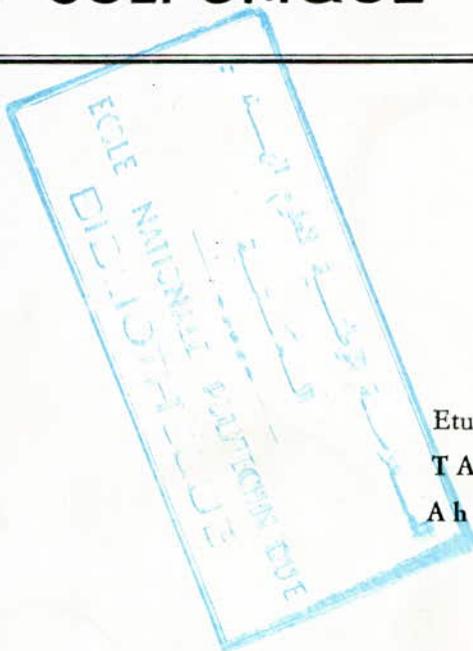
»O«

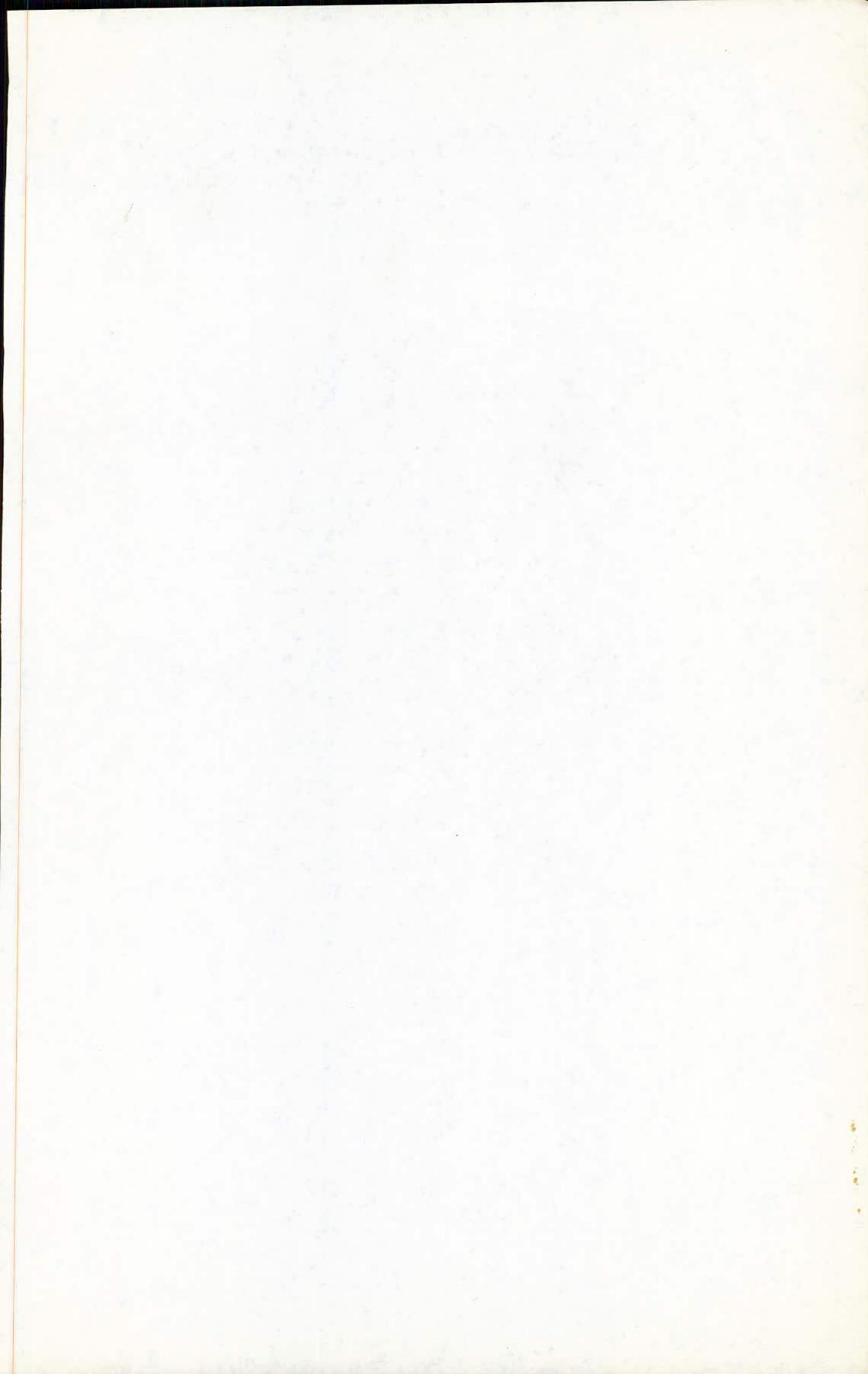
THEME

**PROJET D'UNE INSTALLATION
DE FABRICATION DE L'ACIDE
SULFURIQUE**

Proposé par
VANTCHOURINE

Etudié par :
TAFARANITSE
Ah - Pan Jean - Baptiste





REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
« HOUARI BOUMEDIENNE »

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

—»O«—

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

—»O«—

THEME

**PROJET D'UNE INSTALLATION
DE FABRICATION DE L'ACIDE
SULFURIQUE**

Proposé par
VANTCHOURINE

Etudié par :
TAFARANITSE
Ah - Pan Jean - Baptiste

PROMOTION JUIN 1983

MEMBRES DU JURY

PRESIDENT :

M^r A .BENDJAMMA , Maître assistant à l'ENPA

EXAMINATEURS :

M^r Z. OBREPENOV , Professeur à l'ENPA

M^r M.K.BOUAMOUD , Maître assistant stagiaire

M^r M. BENIDIR , Maître assistant stagiaire

M^r VANPCOURINE , Professeur à l'ENPA

-oOo- REMERCIEMENTS et DEDICACES -oOo-

Je tiens à exprimer ma vive reconnaissance à monsieur Vantchourine qui a su me diriger et me donner des conseils au cours de l'élaboration de ce projet de fin d'étude .

Je tiens aussi à remercier :

- Monsieur le Président ainsi que les membres de mon jury qui ont bien voulu le constituer.

- Son Excellence Jean Jacques Maurice pour son aide matériel .

- Le collègue Solonirabety et Jacqueline Gillieron qui m'ont aidé dans la dactylographie .

- Ainsi que tous les amis qui ont contribué, de près ou de loin , à l'élaboration de ce projet .

Enfin je dédie ce modeste travail :

- A mes parents.

- A mes frères : Boyer, Royet et Jean Claude

- A tous mes amis et amies

En témoignage de ma profonde affection .

-o .. S O M M A I R E -o-

PAGES

INTRODUCTION	01
CHAPITRE I : Propriétés physico-chimiques de l'acide sulfurique	03
CHAPITRE II : Procédés industriels de fabrication de l'acide sulfurique	09
II-1 : Procédé nitrosé dit "Chambre de plomb"	09
II-2 : Procédé de contact	10
II-3 : Description d'une installation de fabrication de l'acide sulfurique	11
CHAPITRE III : Obtention de gaz SO ₂	13
III-1 : Choix des matières premières	13
III-2 : Méthodes d'obtention de SO ₂	13
III-3 : Etudes des fours de grillage	14
III-3-1 : Bilan de matière du four	18
III-4-2 : Bilan de chaleur du four	25
III-3-3 : Dimensionnement du four	30
CHAPITRE IV : Oxydation par contact	31
IV-1 : Théorie du procédé	31
IV-2 : Types de catalyseurs	31
IV-3 : Aspect technique du procédé	34
IV-4 : Recherche et calcul d'optimisation du convertisseur à contact	34
IV-5 : Calcul des échangeurs de chaleur	55
CONCLUSION	70
BIBLIOGRAPHIE	
ANNEXES	

L'augmentation de la production mondiale d'acide sulfurique a été considérable depuis la première guerre mondiale, et dépasse actuellement plus de 100 millions de tonnes par an. En 1975 les Etats Unis en produisent 29,5 millions de tonnes, l'URSS 18,6 millions, le Japon 7,1 millions et la RFA 5,1 millions. L'acide sulfurique est utilisé dans de si nombreuses industries chimiques qu'on peut considérer sa préparation comme l'industrie de base de la chimie minérale.

La fabrication des engrais (superphosphates et sulfates d'ammonium) est le premier consommateur avec une demande égale au tiers de la production. L'industrie chimique en général en fait un large usage qu'on peut évaluer à 20% de la production. Dans cette rubrique, l'industrie de l'acide phosphorique tient une place importante et depuis quelques années, la préparation de l'uranium en exige des quantités croissantes; l'industrie du pétrole en est le troisième grand consommateur avec les besoins de raffinage et la fabrication de certains antidétonants. Une importante fraction est consommée par les industries diverses. Ceci pour dire l'intérêt qu'on a à l'augmentation de sa production dans un minimum de dépense afin de maintenir son prix compétitif.

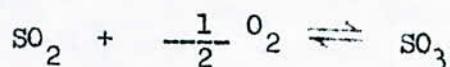
Des deux méthodes de fabrication de l'acide sulfurique actuellement existantes dans le monde: méthode nitrosée et méthode de contact, on choisira le deuxième en ne manquant pas de présenter un aperçu sur chacun de ces deux méthodes.

Les principales tendances que l'on constate aujourd'hui par le procédé de contact sont :

1) L'augmentation de rendement des installations. On emploie à l'heure actuelle des installations dont le rendement atteint 1000-1500 tonnes par jour de l'acide sulfurique et on mène des recherches afin de mettre en jeu des installations dont le rendement fait 2000 et même 3000 tonnes/jour. Puisqu'on sait que les dépenses d'installations spécifiques diminuent en fonction du rendement selon

la formule $D = 8,2 \cdot 10^3 \cdot M^{-0,4}$ (Ameline-Technologie de H_2SO_4) alors l'augmentation du rendement deux ou trois fois plus permettra d'abaisser les dépenses d'installation de 25-30% et le prix de revient de 15-20%. L'augmentation des rendements peut être atteinte en accroissant les dimensions des appareils et en particulier le diamètre des appareils de contact. (Il existe des appareils de contact de 12 m de diamètre et plus). Mais cela pose un problème du point de vue encombrement au sol. Ce qui constitue un grave obstacle et en plus donne une mauvaise distribution de gaz à travers les couches et nécessite des appareils de distribution et des supports. Tels appareils sont difficiles à transporter sur le lieu d'implantation.

2) L'augmentation de pression. Etant que la réaction est réversible:



elle s'effectue avec une diminution de volume et elle est favorisée par l'augmentation de pression d'après le principe de Le Châtelier.

3) Le remplacement de l'air par l'oxygène. Dans l'installation existante, le transport de l'air s'accompagne d'une augmentation de dépense d'énergie électrique étant donné que l'air ne contient que 21% d'oxygène.

Les deux dernières tendances sont difficiles à réaliser puisque l'une engendre l'augmentation de frais d'électricité et pour l'autre la production de l'oxygène reste assez chère. Donc de ces considérations on peut dire que l'augmentation de rendement peut être retenue en disposant des couches verticales au lieu des couches horizontales pour éviter l'encombrement au sol.

Chapitre I: PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES
DE L'ACIDE SULFURIQUE

I-1-PROPRIETES PHYSIQUES

L'acide sulfurique pur répond à la formule H_2SO_4 et son poids moléculaire est de 98,082. Il correspond à la combinaison d'une molécule d'anhydride sulfurique avec une molécule d'eau. Des combinaisons en d'autres proportions existent. L'acide sulfurique se présente en général comme un mélange de ces diverses combinaisons entre elles et avec l'eau. Les solutions dont la teneur en SO_3 est égale ou inférieure à la formule H_2SO_4 rentrent sous la dénomination d'acide ordinaire. Les solutions dont la teneur en SO_3 est supérieure, sont appelées oléums ou acides fumants. L'acide sulfurique est un liquide clair, inodore, lourd de consistance huileuse, bouillant à température élevée et possédant les propriétés suivantes:

I-1-1-Densité

La densité de l'acide sulfurique est en fonction de sa température et de sa concentration. On peut à 75°C adopter pour les densités de l'acide sulfurique de divers titres, les valeurs suivantes:

$\% H_2SO_4$	d
5,00	1,025
9,39	1,045
13,42	1,065
17,42	1,098
20,34	1,109
24,10	1,136
29,80	1,178
39,70	1,262
51,20	1,467

$\% H_2SO_4$	d
62,50	1,481
70,00	1,574
78,20	1,654
81,40	1,689
83,50	1,709
87,50	1,744
90,30	1,764
94,75	1,782
98,30	1,788

I-1-2-Chaleur spécifique

Pour un acide à 100% H_2SO_4 , la variation de la chaleur spécifique avec la température est indiquée dans les résultats de Pickering.

t °C	-30	0	20	50
c	0,2349	0,2721	0,345	0,358

I-1-3-Tension de vapeur

Le point d'ébullition des solutions d'acide sulfurique varie avec la concentration, et la distillation tend à amener le liquide à la composition pour laquelle le point d'ébullition est le plus élevé. Il existe donc un azéotrope.

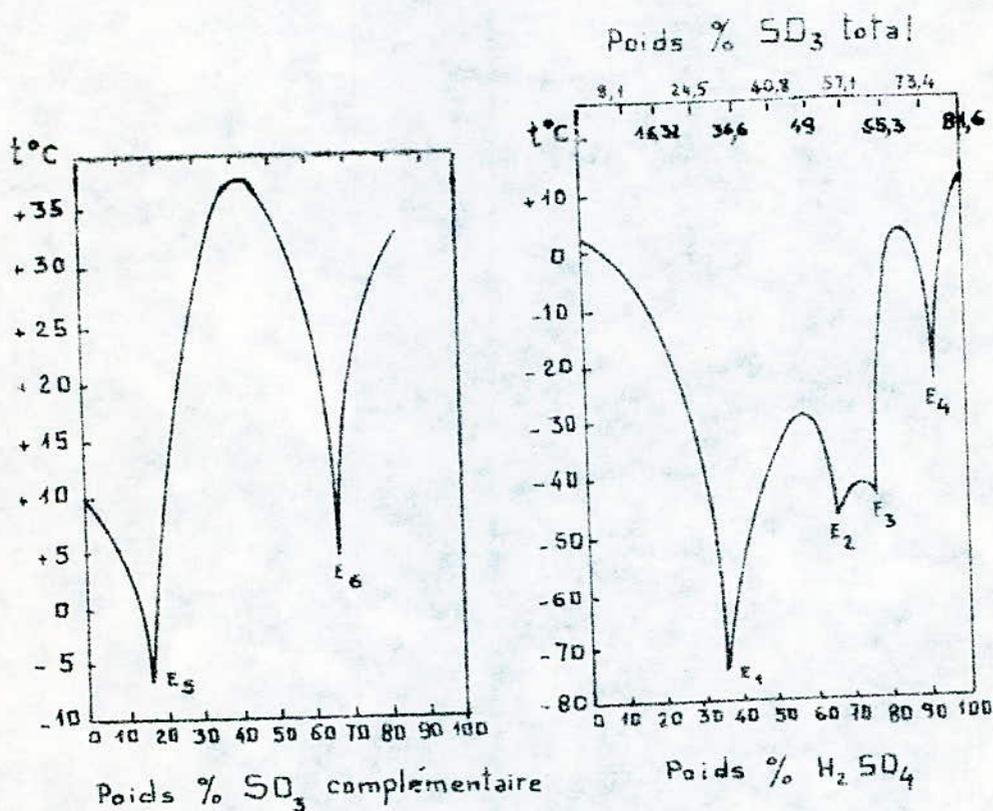
Sous 750mm de mercure, ce point d'ébullition est de 317°C. La solution contient alors 98,54% de H_2SO_4 selon Knietzsch, et 98,3% selon J.H. Perry.

Knietzsch a déterminé sous des pressions voisines de la valeur normale les températures du début d'ébullition pour diverses concentrations:

Concentrations			t °C	Pression mm Hg
% SO_3 totale	% H_2SO_4	% SO_3 libre		
50,36	61,69	0	140	750
66,44	81,49	0	202	-
72,84	89,23	0	240	-
80,44	98,54	0	317	-
81,56	99,91	0	277	753
86,45	73,77	26,23	125	759
89,50	57,16	42,84	92	-
93,24	36,80	63,20	60	-
93,50	1,80	99,20	43	-

I-1-4) Courbes de congélation

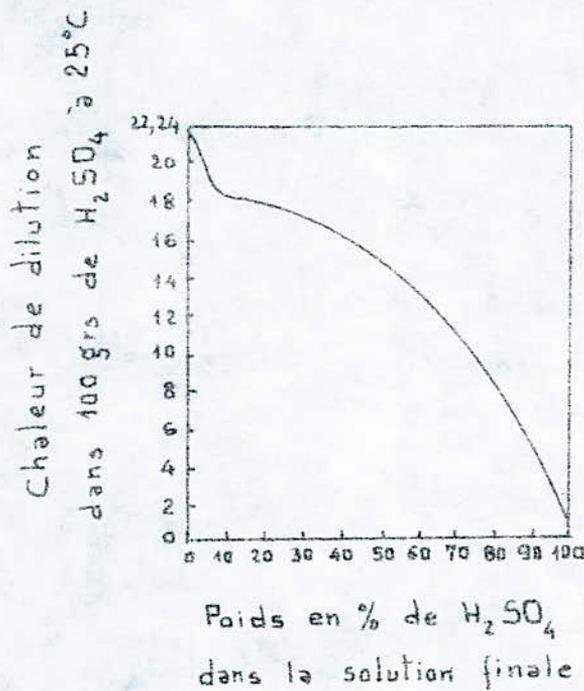
L'allure générale du phénomène est nettement représentée par les deux courbes suivantes qui sont adoptées par les fabricants d'acide et d'oléums. Elles mettent en évidence les variations énormes, importantes pratiquement, du point de congélation avec la composition de l'acide. L'acide usuel à 92% correspond sensiblement à l'eutectique E_4 et ne se congèle pas dans nos régions tandis que l'acide 100%, résidu de la distillation des oléums en vue de la préparation de l'anhydride est un liquide peu maniable, qui se solidifie à $10,35^\circ\text{C}$.



I. 4. 5) . Chaleur de dilution :

L'acide sulfurique possède la propriété remarquable de se mélanger à l'eau en toute proportion et avec un grand dégagement de chaleur et une contraction de volume totale .

On donne dans la figure suivante , la chaleur dégagée en kilocalorie dans la dilution de 100 grammes de H_2SO_4 à $25^\circ C$.



I-1-6-Viscosité

D'une façon plus précise, on adopte souvent, dans l'industrie, les valeurs du tableau suivant, exprimées en centipoises:

% H ₂ SO ₄	0°C	25°C	50°C	75°C
0,00	1,80	0,94	0,56	0,40
5,00	1,90	0,98	0,60	0,43
9,39	1,97	1,05	0,64	0,46
13,42	2,05	1,05	0,67	0,48
29,80	2,75	1,55	0,94	0,65
39,70	3,40	1,90	1,25	0,85
51,20	4,50	2,48	1,63	1,18
62,50	7,50	3,90	2,40	1,70
78,20	25,00	9,10	4,50	2,70
87,50	30,00	10,80	5,20	3,03
90,30	25,50	10,00	5,05	3,03
94,75	24,20	9,60	5,00	3,00
98,30	28,75	11,00	5,55	3,20
99,60		13,20	6,00	4,30

I-2-PROPRIETES CHIMIQUES

I-2-1-Stabilité

A l'état de vapeur, l'acide sulfurique est dissocié en anhydride sulfurique et en eau:



On trouve expérimentalement que la dissociation atteint 50% à la température de 623°K-599°K d'après Bodenstein et Katayama. A température plus élevée, l'anhydride sulfurique se décompose réversiblement en anhydride sulfureux et en oxygène. On sait que l'équilibre s'établit relativement lent, il est accéléré par les mêmes catalyseurs que l'on utilise pour la réaction inverse. On peut observer ainsi la formation de gaz sulfureux au cours de la distillation de l'acide sulfurique dans un récipient en platine.

I-2-2-Fonction acide

L'acide sulfurique est un diacide.

En solution aqueuse il se comporte comme un acide fort quant à sa première acidité.

La première ionisation : $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ est presque complète pour une concentration modérée et les mesures de la constante d'équilibre correspondante sont assez illusoire. On peut admettre que la fraction d'ionisation est égale à un.

La deuxième ionisation : $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ est assez faible. La deuxième acidité est donc faible et le sulfate n'est pas neutre.

Il est préférable au cours d'une neutralisation de l'acide sulfurique d'employer du rouge de méthyle plutôt que du méthylorange dont le pH de virage est moins élevé.

L'activité de l'acide en présence des sels alcalins a été étudiée par des physico-chimistes américains, ils déduisent de leurs observations que l'acide sulfurique est un électrolyte moyennement fort. Le degré apparent de dissociation est de 51% pour une solution normale et de 59% pour une solution décimale.

L'acide sulfurique permet la préparation de plusieurs acides moins volatils que lui. Il faut se méfier cependant des réactions bromhydriques ou iodhydriques et à chaud pour l'acide nitrique. A température élevée, l'acide sulfurique devenu volatil, ou étant décomposé, peut être chassé de ces sels par des acides plus fixes tels que les acides siliciques, boriques, phosphoriques ou par l'alumine.

L'acide sulfurique et l'oléum sont des agents de sulfonation très puissants, en général sur les aromatiques.

L'acide sulfurique est un déshydratant très énergétique à réaction exothermique.

En raison de sécurité, il est nécessaire de toujours verser l'acide dans l'eau et non l'inverse, car plus dense il se répartit uniformément dans l'eau et ainsi le dégagement de chaleur se fait d'une façon plus uniforme au sein du liquide.

Chapitre II: PROCEDES INDUSTRIELS DE FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

On distingue en industrie deux types de procédé pour la production de l'acide sulfurique:

1) Procédé nitrosé dit chambre de plomb déjà connu depuis plus de deux siècles.

2) Procédé de contact dont la mise au point en industrie ne remonte qu'à la fin du 19ème siècle et au début du 20ème siècle .

Actuellement ce dernier procédé tend à supplanter le procédé nitrosé.

II-1-PROCEDE NITROSE DIT CHAMBRE DE PLOMB (2)

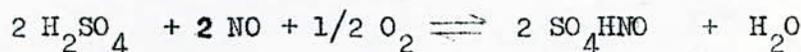
En principe une installation pour l'acide sulfurique par ce procédé comprend: une tour de Glover dont le rôle principal est de mélanger les oxydes d'azote aux gaz provenant des fours; plusieurs chambres de plomb qui sont les organes producteurs de l'acide sulfurique ; une tour de Gay-Lussac destinée à récupérer les oxydes d'azote entraîné par les gaz résiduaux (voir schéma).

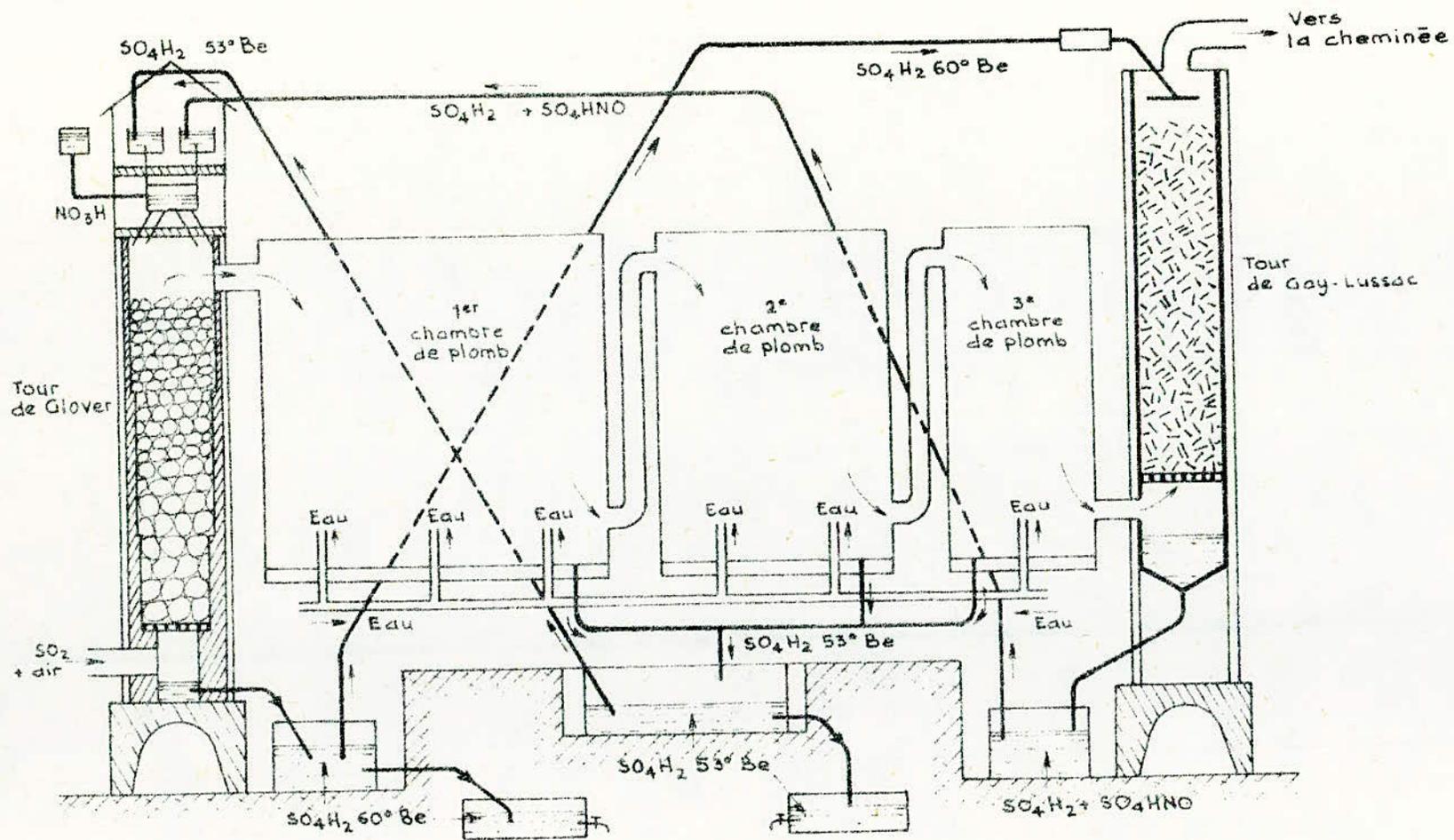
Le mélange gazeux arrivant du Glover dans les chambres de plomb contient outre l'anhydride sulfureux, un excès d'oxygène et de l'azote, des oxydes d'azote que l'on peut considérer comme formés d'anhydride azoteux N_2O_3 . Dans les chambres de plomb l'eau est introduite à l'état vapeur. A l'intérieur de ces chambres s'établissent des différences de température provoquées par l'échauffement dû aux réactions et par le refroidissement au contact des parois.

Dans les régions chaudes, on assiste d'une part à la formation directe d'acide sulfurique avec libération de bioxyde d'azote.



D'autre part à la formation de sulfate acide de nitrosyle en présence du brouillard sulfurique.





— SCHEMA DE PRINCIPE DU PROCÉDE DES CHAMBRES DE PLOMB —

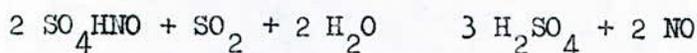
Le sulfate de nitrosyle dissous dans l'acide sulfurique est entraîné vers les régions froides où s'effectue l'hydratation régénérant l'acide sulfurique et l'anhydride azoteux.



A la suite des chambres, le gaz est lavé dans la tour de Gay-Lussac par de l'acide concentré et froid qui retient l'anhydride azoteux en formant des sulfates acide de nitrosyle qui se dissolvent dans l'acide.



Cette dissolution est envoyée au Glover où elle cède du bioxyde d'azote aux gaz provenant des fours:



II-2-PROCÉDE DE CONTACT

Il consiste à l'oxydation de l'anhydride sulfureux par catalyse en présence d'un excès d'air.



Le principe de fabrication comporte quatre parties:

- 1) Préparation du mélange réactionnel SO_2 et O_2
- 2) Purification du gaz de grillage
- 3) Oxydation par catalyse de SO_2 en SO_3
- 4) Absorption de l'anhydride sulfurique

L'oxydation catalytique se faisait avant dans un réacteur de contact tubulaire dans lequel la masse de contact se trouve placée dans des tubes, créés par Knietzsch. Ce type de four contenant 300 à 500 tubes n'est plus construite parce que, en exploitation, elle donne des rendements inférieures et de plus grandes pertes de charge que le four de catalyse à couche. Le réacteur de catalyse à couche est un appareil dans lequel la masse de contact se trouve répartie en larges couches sur la section libre de l'appareil. Ces couches sont placées verticalement les unes au-dessus des autres. Les gaz passent soit directement d'une couche à l'autre, soit sont

auparavant amenés à un échangeur de chaleur ou un réfrigérant, puis amenés à la prochaine couche de contact.

Description d'une installation de fabrication (4)

Pour avoir une idée générale du processus de fabrication de l'acide dans une installation à procédé de contact, on essayera de décrire le fonctionnement d'une installation représentée par le schéma ci-contre.

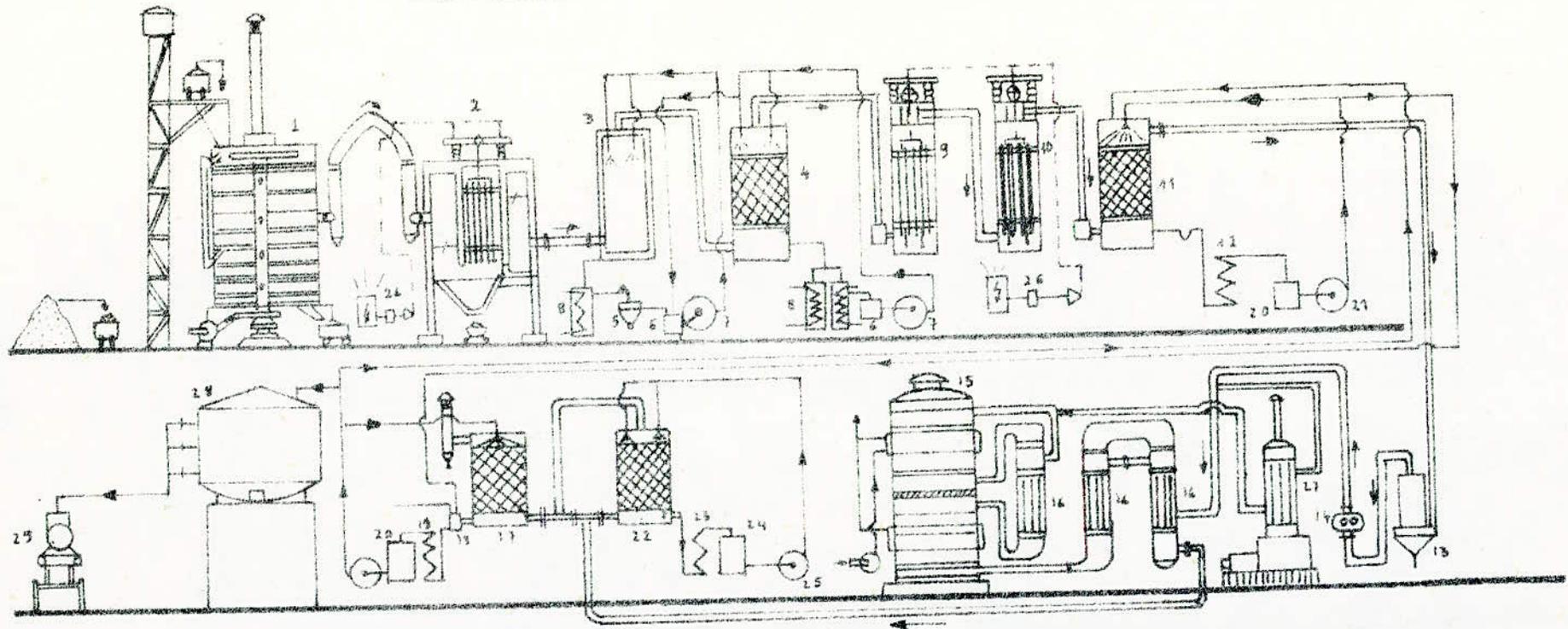
C'est une installation de type Chemiabau.

La pyrite est introduite dans un four à étages d'après un procédé breveté, en même temps sur plusieurs étages pour diminuer la température des étages les plus chauds.

A la sortie du four, le gaz du grillage contenant SO_2 est purifié grossièrement sur un électrofiltre qui retient une partie de poussière. Le dépeussièrement se fait à $400^\circ C$ et à une tension d'environ 40000 volts. Le gaz de grillage est envoyé à la température voisine de $300^\circ C$ dans une tour creuse de lavage dans laquelle on pulvérise de l'acide sulfurique froid à 75% sous l'effet de refroidissement, l'anhydride sulfurique et la vapeur d'eau contenu dans ce gaz se condense : sous forme de très fines gouttelettes. Ces gouttelettes dissolvent l'oxyde d'arsenic et le brouillard d'acide arsenique ainsi formé est retenu en partie dans la tour de remplissage.

Ces tours retiennent également le restant des poussières : le selenium et les autres impuretés. Au bas des tours on recueille l'acide sulfurique impur livré comme acide ne répondant pas aux normes imposées. La purification définitive du mélange gazeux du brouillard d'acide arsenique qui se prête difficilement au captage est réalisée sur les électrofiltres humides (9) et (10) montés en série. Leur principe d'action est identique à celui des électrofiltres secs. Ces gouttelettes de brouillard se condensent sur les électrodes de l'électrofiltre et se déposent au bas de l'appareil. La purification du mélange gazeux se termine par un séchage en vue de l'élimination des vapeurs d'eau à l'aide de l'acide sulfurique à 95% dans la tour en fonte (12). Les gaz sont ensuite aspirés par la soufflante (14) à travers le filtre (13)

SCHEMA D'UNE INSTALLATION



- 1) four à étages
- 2) dépoussiérage électrique
- 3) tour vide de refroidissement
- 4) tour de lavage avec corps de rem-plissage
- 5) bac de décantation pour l'acide de lavage
- 6) allonges pour les acides de lavage
- 7) pompes pour les acides de lavage
- 8) réfrigérants pour les acides de lavage
- 9) désarseniage électrique
- 10) désarseniage électrique
- 11) tour de séchage
- 12) réfrigérant à ruissellement pour l'acide de séchage
- 13) filtres à gravier (retenue des gouttes)
- 14) soufflante Roots

- 15) convertisseur à plateaux
- 16) échangeurs de chaleur du convertisseur 15
- 17) absorbeurs p. l'acide sulfurique
- 18) mise au degré
- 19) réfrigérant à ruissellement pour l'acide des absorbeurs
- 20) bacs des pompes
- 21) pompes
- 22) absorbeur de l'oléum
- 23) réfrigérants pour l'oléum
- 24) bacs des pompes à oléum
- 25) pompes à oléum
- 26) redresseur à HT pour les électro-filtres
- 27) réchauffeur pour le démarrage du convertisseur
- 28) réservoirs de stockage
- 29) wagon-citerne

rempli de coke, qui retient les gouttelettes d'acide sulfurique. Ils sont ensuite envoyés à travers l'échangeur de chaleur (16) dans le convertisseur à catalyse (15). La chaleur de réaction est en partie cédée à l'air sur la chemise de (15) mais pour la plus grande partie cédée au gaz de grillage frais dans l'échangeur de chaleur tubulaire (16).

L'appareil (22) est l'absorbeur pour l'oléum, l'appareil (17) pour l'acide sulfurique. Les gaz restant quittent l'atelier dans l'atmosphère.

Chapitre III: OBTENTION DU GAZ SO₂

Tout procédé de fabrication de l'acide sulfurique commence par l'obtention du gaz SO₂. Il est nécessaire de savoir comment l'obtenir dans des conditions optimales et en fonction de la structure économique du pays. C'est pourquoi on est d'abord amené à étudier les matières premières pouvant donner le gaz SO₂ et de voir lesquelles existent dans le pays.

III-1-CHOIX DES MATIERES PREMIERES

Toutes matières contenant du soufre : matière naturelle ou déchets de fabrication peuvent servir pour obtenir de l'anhydride sulfureux.

A l'état naturel, le soufre se présente sous trois aspects:

-Etat moléculaire: soufre(S) mélangé à des impuretés telles que argile, calcaire, etc...

-Etat de sulfure de métaux: pyrites(FeS₂), chalcopyrites (FeCuS₂), blende ZnS etc...

-Etat de sulfate: gypse CaSO₄, FeSO₄, etc...

Comme le pays possède de bonnes ressources en minerai sulfuré, on a considéré une installation travaillant à base de pyrites(6).

III-2-METHODES D'OBTENTION DE SO₂

Suivant la nature des matières premières, on prépare le gaz d'anhydride sulfureux de différentes façons:

-Combustion du soufre.

-Grillage des minerais sulfurés.

-Décomposition ou réduction des sulfates.

III-2-1-Combustion du soufre (1)

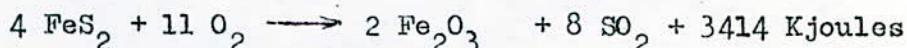
Le soufre élémentaire, la matière première la plus simple pour la fabrication de H₂SO₄ est utilisé partout où son prix le permet. Il a l'avantage de pouvoir être facilement purifié. Sa réaction d'oxydation est la suivante:



III-2-2-Grillage des minerais sulfurés

Parmi les minerais sulfurés pour la fabrication de l'acide sulfurique, la pyrite vient en tête avec une teneur théorique de 53,4% de soufre et 46,6% de fer. On trouve des pyrites dans toutes les parties du monde(1).

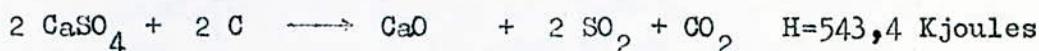
La réaction de grillage de pyrites peut être représentée de la manière suivante:



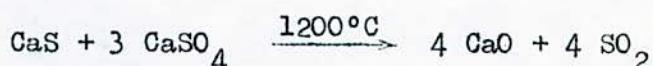
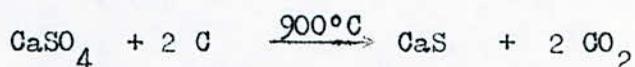
III-2-3-Réduction des sulfates

Exemple: Sulfate de calcium (CaSO_4)

Le sulfate de calcium est dissocié par voie thermique vers 1400°C en atmosphère neutre, en mélangeant avec de l'argile, du sable et d'autres additions.



A 900°C, il se forme d'abord du CaS puis à 1200°C du SO_2 et CaO:



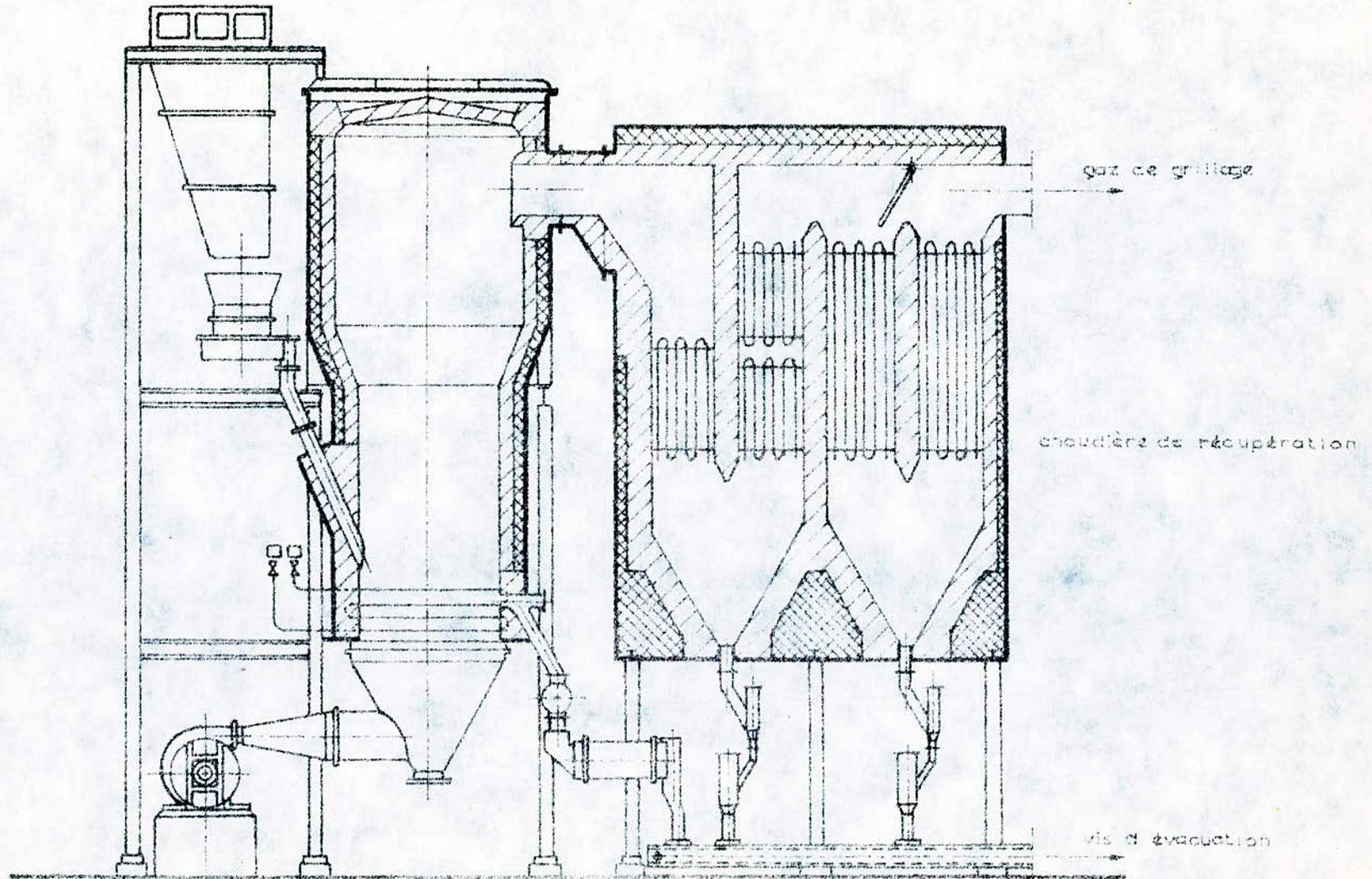
III-3-ETUDE DU FOUR DE GRILLAGE

Etant donné qu'on a choisi comme matière première la pyrite, ce serait donc la méthode de grillage qu'on optera pour l'obtention du gaz SO_2 .

Il existe cinq types de four :

- 1-Four à roches(manuel) actuellement inexistant
- 2-Four mécanique à plateaux (ou à étages).
- 3-Four à tube tournant .
- 4-Four de grillage de pyrite réduite en fine poussière.
- 5-Four de grillage à lit turbulent.

SCHEMA DU FOUR A LIT TURBULENT



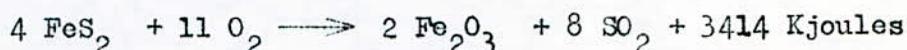
Dans les deux derniers fours, la surface de contact entre la pyrite et l'air est maximale.

Le grillage en turbulent plus simple, est la forme la plus économique de grillage de minerais sulfurés et des substances contenant du soufre en unités de plus de 25 tonnes/jour de pyrites(1).

On choisira ce type de four dans l'installation.

-Four à lit turbulent (voir schéma ci-contre)

Le grillage de pyrite d'après la réaction:



se fait dans une couche turbulente qui consiste essentiellement en résidus à une température de 700-900 °C.

L'air entre par le bas à travers une grille métallique dans une couche de résidus avec une vitesse telle que la couche de résidus en suspension turbulente. La pyrite est introduite en quantité dosée à l'aide d'un disque de repartition et les résidus sont évacués de même par un déversoir. La chaleur de réaction considérable de grillage est cédée pour plus de la moitié aux tubes de refroidissement qui se trouvent dans la zone de réaction de la couche turbulente et contiennent de l'eau. Les gaz de grillage cèdent une partie de leur chaleur aux tubes de la chaudière de récupération qui est **annexé** à la suite du four.

A la différence des fours de grillage de pyrites réduites en poussières, le matériau à griller peut être alimenté en grains de 6mm et moins, sec ou humide. La dimension des grains est donc la même que pour les fours mécaniques et les fours à tubes tournant. On évite ainsi le broyage à moins de 0,1mm très coûteux, mais inévitable pour le four à lit fluidisé.

En raison des conditions favorables dans lesquelles la chaleur de réaction est évacuée hors de la couche en turbulence, ces fours de grillage donnent des concentrations particulièrement élevées en SO_2 avec des pyrites à 48% de soufre, on obtient des gaz de grillage contenant 14-16% de SO_2 . Les concentrations de gaz provenant d'autres fours de grillage sont de 6-10% de SO_2 .

Une partie des résidus s'écoule par débordement d'un déversoir de la couche de turbulence, elle représente environ 50% quand il s'agit de pyrites fines normales de grandeur de grains inférieures à 6mm. Le reste est récupéré dans la chaudière de récupération et dans l'épuration électrostatique. Pendant le grillage, la grandeur des grains diminue. Elle tombe de 6mm à 4mm par suite du décrépiment et de l'usure réciproque. La diminution de taille des grains est d'autant plus grande que la charge en matériau et en air de grillage par unité de section du four est plus grande.

La teneur de résidus en soufre non brûlé est plus faible que dans les autres types de four. On trouve habituellement des résidus de 1,5 à 0,5% de S.

Pour la mise en marche, il ne faut que deux à trois heures au lieu de plusieurs jours pour le four tubulaire et de trois à quatre semaines pour le four à étages. On démarre les fours à lit turbulent au gaz ou au mazout. La charge en pyrite peut varier dans les limites relativement larges et être rapidement adaptés aux besoins de l'exploitation.

Les fours à lit turbulent présentent de tels avantages par rapport aux autres fours du point de vue de l'emplacement nécessaire, des frais d'installation, de la disponibilité du service et de l'énergie obtenue (vapeur et courant électrique).

Pour bien illustrer les avantages de ce type de four, on a dressé ci-contre un tableau de comparaison de la capacité des fours de différents procédés de grillage.

Tableau de comparaison de la capacité des différents fours:

Type	Minerais	Dimension des grains en mm	Soufre brûlé par jour		m ³ de volume de four pour 1t/j de pyrites
			Kg/m ² de surface de grille	Kg/m ³ de volume du four	
Four à roches	Pyrites	25	30-40	-	16,00
Four mécanique à étages (25t/j)	Pyrites (48%)	6	80 (surface totale)	130	8,00
Four à tube rotatif (70t/j)	Pyrites (48%)	6	100 (surface de l'enve- loppe)	120	6,5
Four à lit fluidisé (20t/j)	Pyrites	0,15	1100 (section libre de la cuve)	120	4,00
Four à lit turbulent (30 à 200t/j)	Pyrites (48%)	6	9600 (section libre de la cuve)	2300	0,56

Ayant choisi le four à lit turbulent, procédons au calcul de bilan de matières et de chaleur ainsi qu'à son dimensionnement si on se propose de produire 1000 tonnes/jour d'acide sulfurique à 100%.

III-3-1-Bilan de matière du four

Pour réaliser une production de $M_{H_2SO_4} = 1000$ tonnes par jour d'acide sulfurique à 100% à un rendement opératoire en soufre de $\rho = 0,885$, il est nécessaire de connaître la quantité de pyrite à griller et de faire le bilan de matière du four. Pour cela, on calcule:

1-La quantité de soufre nécessaire à la production:

$$M_S = \frac{M_{H_2SO_4} \cdot m_S}{m_{H_2SO_4} \cdot \rho} \quad (\text{éq.1})$$

où $M_{H_2SO_4}$ = Débit massique de H_2SO_4 à 100% produite

m_S = masse moléculaire du soufre

$m_{H_2SO_4}$ = masse moléculaire de H_2SO_4

2-La quantité de pyrites sèches nécessaires, connaissant le pourcentage du soufre dans la pyrite sèche:

$$M_{ps} = \frac{M_S \cdot 100}{c_{sps}} \quad (\text{éq.2})$$

où c_{sps} = pourcentage massique de soufre dans la pyrite sèche.

3-La quantité d'eau dans la pyrite

$$M_{ep} = \frac{M_{ps} \cdot c_e}{100 - c_e} \quad (\text{éq.3})$$

où c_e = pourcentage massique d'eau dans la pyrite

4-La quantité de pyrites à griller:

$$M_p = M_{ps} + M_{ep} \quad (\text{éq.4})$$

Cette quantité M_p sera la capacité du four en pyrite.

5-La quantité de cendre produite par le grillage de la pyrite est donnée par l'équation suivante:

$$M_c = M_{ps} \cdot X \quad (\text{éq. 5})$$

où X est le rendement encendre déterminé par

$$X = \frac{160 - c_{sp}}{160 - c_{sc}} \quad (\text{éq.5-1})$$

avec c_{sp} = pourcentage massique du soufre dans la pyrite

c_{sc} = pourcentage massique du soufre dans les cendres

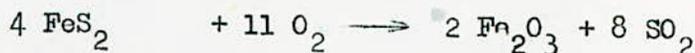
6-La quantité de soufre restant dans les cendres:

$$M_{sc} = M_c \cdot c_{sc} \quad (\text{éq.6})$$

7-La quantité de soufre oxydé sera la différence de la quantité de soufre provenant de la pyrite à l'entrée du four et celle se trouvant dans les résidus(cendres).

$$M_{s,ox} = M_s - M_{sc} \quad (\text{éq.7})$$

8-L'oxydation de la pyrite donne un gaz contenant de SO_2 et SO_3 obtenus par la réaction suivante (7):



La quantité en volume de SO_2 et SO_3 dans le gaz de grillage est exprimée par:

$$G_{SO_2} = \frac{G_{SO_2+SO_3} \cdot 22,4}{m} \quad (\text{éq.8})$$

9-En connaissant les pourcentages volumiques de SO_2 et de SO_3 dans le gaz de grillage sec: c_{SO_2} et c_{SO_3} , on peut déterminer la quantité de SO_2 dans ce gaz:

$$G_{SO_2} = \frac{G_{SO_2+SO_3} \cdot c_{SO_2}}{c_{SO_2} + c_{SO_3}} \quad (\text{éq.9-1})$$

ainsi que celle de SO_3 :

$$G_{SO_3} = \frac{G_{SO_2+SO_3} \cdot c_{SO_3}}{c_{SO_2} + c_{SO_3}} \quad (\text{éq.9-2})$$

10-Le débit volumique occupé par le gaz de grillage:

$$G_g = \frac{G_{SO_2} \cdot 100}{c_{SO_2}} \quad (\text{éq.10})$$

11-La concentration d'oxygène dans ce gaz de grillage est donné par la relation empirique suivante(4):

$$c_{O_2} = 21 - 1,296 c_{SO_2} - 1,692 c_{SO_3} \quad (\text{éq.11})$$

Par suite le débit volumique en oxygène sortant sera:

$$G_{O_2} = \frac{G_g \cdot c_{O_2}}{100} \quad (\text{éq.12})$$

12-Le soufre étant oxydé par l'oxygène de l'air, il faudra déterminer le volume d'air nécessaire à cela:

Comme l'air contient de l'azote à 79%, on peut savoir sa quantité en déterminant d'abord celle de l'azote dans le gaz de grillage:

$$G_{N_2} = G_g - (G_{O_2} + G_{SO_2} + G_{SO_3}) \quad (\text{éq.13})$$

La quantité d'air sec nécessaire au grillage sera:

$$G_{\text{air sec}} = \frac{G_{N_2} \cdot 100}{79} \quad (\text{éq.14})$$

13-Quantité volumique d'eau dans l'air

L'humidité relative Ψ est le rapport de la pression partielle de la vapeur d'eau P_{H_2O} à la pression de saturation (P^0) à la température de l'air humide tel que:

$$P_{H_2O} = \Psi \cdot P^0 \quad (\text{éq.15})$$

A 20°C, l'humidité relative de l'air est = 60% avec une pression partielle P_{H_2O}

La quantité d'eau sera:

$$G_{ea} = \frac{G_{\text{air sec}} \cdot P_{H_2O}}{P_{\text{atm}} - P_{H_2O}} \quad (\text{éq.15-1})$$

14-La quantité d'humidité totale entrant dans le four:

$$G_{H_2O} = G_{ea} + G_e \quad (\text{éq. 16})$$

DONNEES NUMERIQUES (4)

A la base des données suivantes ,on fera le calcul numérique pour le bilan du four.

- Pourcentage massique de soufre dans la pyrite humide $c_{sp} = 41\%$
- Pourcentage massique de l'eau dans la pyrite humide $c_{ep} = 6\%$
- Pourcentage massique de soufre dans les cendres $c_{sc} = 1\%$
- Pourcentage volumique de SO_2 dans le gaz de grillage sec $c_{SO_2} = 14\%$
- Pourcentage volumique de SO_3 dans le gaz de grillage sec $c_{SO_3} = 0,1\%$
- Rendement opératoire en soufre de la production $= 0,885$
- Température de l'air et de la pyrite à l'entrée du four $T_e = 20^\circ C$
- Humidité relative de l'air : $\psi = 60\%$
- Pourcentage d'azote dans l'air sec $c_{N_2} = 76\%$
- Masse moléculaire du soufre $m_s = 32,06$
- Masse moléculaire de l'acide sulfurique $m_{H_2SO_4} = 98,08$
- Production de l'installation $M_{H_2SO_4} = 1000$ tonnes/j d'acide sulfurique à 100%

CALCUL NUMERIQUE

1-Quantité de soufre dans la pyrite à griller:

$$(eq.1) \Rightarrow M_s = \frac{1000 \cdot 10^3}{24} \cdot \frac{32,06}{98,08 \cdot 0,885}$$

2-Débit massique de pyrite humide:

$$M_p = \frac{M_s \cdot 100}{c_{sp}} = \frac{15389,643 \cdot 100}{41} = 37535,715 \text{ kg/h}$$

3-Quantité d'eau dans la pyrite:

$$M_{ep} = \frac{M_p \cdot c_{ep}}{100}$$

$$M_{ep} = \frac{37535,715 \cdot 6}{100} = 2252,143 \text{ kg/h}$$

soit en volume: $G_{ep} = \frac{2252,143 \cdot 22,4}{18} = 2802,667 \text{ m}^3/\text{h}$ de vapeur d'eau

4-Quantité de pyrite sèche:

$$M_{ps} = 37535,715 - 2252,143 = 35283,572 \text{ kg/h}$$

5-Débit de cendres lors du grillage:

(éq.5 et éq.5-1) $\Rightarrow M_c = 35283,572 \cdot \frac{160-41}{160-1} = 26407,202 \text{ kg/h}$

6-Quantité de soufre dans les cendres:

(éq.6) $\Rightarrow M_s = \frac{26407,202 \cdot 1}{100} = 264,072 \text{ kg/h}$

7-Quantité de soufre oxydé:

(éq.7) $\Rightarrow M_{s.ox} = 15389,643 - 264,072 = 15125,564 \text{ kg/h}$

8-Quantité en volume de SO_2 et SO_3 dans le gaz de grillage

(éq.8) $\Rightarrow G_{\text{SO}_2 + \text{SO}_3} = \frac{15125,564 \cdot 22,4}{32,06} = 10568,08 \text{ m}^3/\text{h}$

9-Débit volumique du gaz de grillage sec sortant du four:

$$G_{gs} = \frac{G_{\text{SO}_2 + \text{SO}_3} \cdot 100}{c_{\text{SO}_2} + c_{\text{SO}_3}} = \frac{10568,09 \cdot 100}{14,5 + 0,1} = 72384,107 \text{ m}^3/\text{h}$$

10-Quantité de SO_2 dans ce gaz:

$$G_{\text{SO}_2} = \frac{72384,107 \cdot 14,5}{100} = 10495,696 \text{ m}^3/\text{h}$$

soit en masse

$$M_{\text{SO}_2} = \frac{10495,696 \cdot 64,06}{22,4} = 30015,815 \text{ kg/h}$$

11- Quantité de SO_3 dans ce gaz :

$$G_{SO_3} = \frac{72384,107 \cdot 0,1}{100} = 72,384 \text{ m}^3/\text{h}$$

soit en masse $M_{SO_3} = \frac{72,384 \cdot 80,06}{22,4} = 258,708 \text{ kg/h}$

12- Concentration d'oxygène dans le gaz de grillage sec :

$$\begin{aligned} (\text{éq.11}) \Rightarrow c_{O_2} &= 21 - (1,296 \cdot 14,5) - (1,692 \cdot 0,1) \\ &= 2,039 \end{aligned}$$

13- Quantité d'oxygène se trouvant dans le gaz sortant

$$\begin{aligned} G_{O_2} &= \frac{G \cdot c_{O_2}}{100} = \frac{72384,107 \cdot 2,039}{100} \\ &= 1475,912 \text{ m}^3/\text{h} \end{aligned}$$

soit en masse

$$M_{O_2} = \frac{1475,912 \cdot 32}{22,4} = 2108,445 \text{ kg/h}$$

14- Quantité d'azote dans le gaz de grillage :

$$\begin{aligned} (\text{éq.13}) \Rightarrow G_{N_2} &= 72384,107 - (1475,912 + 10495,696 + 72,384) \\ &= 60340,178 \text{ m}^3/\text{h} \end{aligned}$$

15- Quantité d'air sec nécessaire au grillage :

$$(\text{éq.14}) \Rightarrow G_{\text{air sec}} = \frac{60340,178 \cdot 100}{79} = 76379,972 \text{ m}^3/\text{h}$$

soit en masse

$$M_{\text{air sec}} = \frac{76379,972 \cdot 29}{22,4} = 98884,785 \text{ kg/h}$$

16- Quantité d'humidité dans l'air :

En assimilant l'air humide à un mélange de gaz parfait, on peut appliquer les lois de Raoult et de Dalton tel que :

$$P_t = P_{ev} + P_{as}$$

où P_t = Pression total = Pression atmosphérique

P_{ev} = Pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air humide

P_{as} = Pression partielle de l'air sec

La pression partielle de la vapeur d'eau peut être obtenue par :

$$P_{ev} = \psi \cdot P^o$$

où P^o est la pression saturante de vapeur d'eau à 20°C qui est égale à 2340 Pascals

ψ est l'humidité relative de l'air = 0,60

$$P_{ev} = 2340 \cdot 0,60 = 1404 \text{ Pascal}$$

Le volume de vapeur d'eau dans l'air sera :

$$G_{ev} = \frac{76379,972 \cdot 1404}{101325 - 1404} = 1073,223 \text{ m}^3/\text{h}$$

soit en masse $M_{ev} = \frac{1073,223 \cdot 18}{22,4} = 862,411 \text{ kg/h}$

17- Débit d'air humide nécessaire au grillage :

$$G_{air} = G_{air \text{ sec}} + G_{ev}$$

$$= 76379,972 + 1073,223 = 77453,195 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$M_{air} = M_{air \text{ sec}} + M_{ev}$$

$$98884,785 + 862,411 = 99747,196 \text{ kg/h}$$

18- Quantité de vapeur d'eau se trouvant dans le gaz de grillage :

$$G_{\text{eau}} = 1073,223 + 2802,667 = 3875,89 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$M_{\text{eau}} = 862,411 + 2252,143 = 3114,554 \text{ kg/h}$$

Entrée			Sortie		
Nature	m ³ /h	kg/h	Nature	m ³ /h	kg/h
Pyrite sèche		35283,572	Cendres		26407,202
Eau dans la pyrite		2252,143	SO ₂	10495,696	30015,815
Air sec	76379,9	98884,785	SO ₃	72,384	258,708
Vapeur d'eau	1073,22	862,411	O ₂	1475,9	2108,445
			N ₂	60340,178	75425,223
			H ₂ O	3875,89	3114,554
Total		137282,91			137329,95

Bilan de chaleur du four

Notons par Q_i la quantité de chaleur fournie ou dégagée par le constituant i .

Pour calculer cette quantité, on se base sur la formule suivante:

$$Q_i = M_i \cdot C_{pi} \cdot \Delta t_i$$

où M_i = masse du constituant i

C_{pi} = chaleur spécifique du constituant i

Δt_i = variation de température du constituant i

et à l'aide du tableau suivant, donnant les valeurs de chaleur spécifique des constituants, on fera le calcul du bilan thermique du four :

Constituants	C_{pi} : Chaleur spécifique	
Pyrite sèche	0,13 kcal/kg.°C	0,543 kJ/kg.°C
Air sec	0,31 kcal/m ³ .°C	1,296 kJ/m ³ .°C
H ₂ O	1,00 kcal/kg.°C	4,18 kJ/kg.°C
Gaz de grillage sec	0,34 kcal/m ³ .°C	1,421 kJ/m ³ .°C
Vapeurs d'eau du gaz de grillage et de l'air	0,36 kcal/m ³ .°C	1,50 kJ/m ³ .°C
Cendres	0,19 kcal/kg.°C	0,794 kJ/kg.°C

A l'entrée du four

1- Quantité de chaleur de pyrite sèche entrant :

$$Q_{ps} = M_{ps} \cdot C_{pp} \cdot \Delta t_p$$

avec $M_{ps} = 35283,572 \text{ kg/h}$
 $C_{pp} = 0,543 \text{ kJ/h}$
 $\Delta t_p = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

$$\Rightarrow Q_{ps} = 383179,59 \text{ kJ/h}$$

2- Quantité de chaleur fournie par l'eau de la pyrite

$$Q_{ep} = M_{ep} \cdot C_{pep} \cdot \Delta t_{ep}$$

$$= 2252,143 \cdot 4,18 \cdot 20 = 45042,86 \text{ kcal/h}$$

soit $Q_{ep} = 188279,15 \text{ kJ/h}$

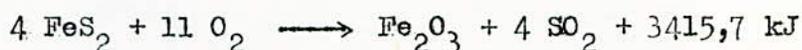
3- Quantité de chaleur fournie par l'air sec :

$$Q_{\text{air sec}} = M_{\text{air sec}} \cdot C_{\text{pas}} \cdot \Delta t_{\text{air sec}}$$
$$= 76379,972 \cdot 1,296 \cdot 20 = 1979768,9 \text{ kJ/h}$$

4- Quantité de chaleur de la vapeur d'eau dans l'air :

$$Q_{\text{ev}} = 1073,223 \cdot 1,50 \cdot 20 = 32196,69 \text{ kJ/h}$$

5- Quantité de chaleur produite par la réaction de grillage de pyrite : (4-8)



Cette réaction montre que pour 4 moles de FeS_2 pur ; il se **dégage** une chaleur de réaction de 3415,7 kJ et pour 1 kg de FeS_2

il y aura : $\frac{3415,7}{4 \cdot 119,97 \cdot 10^{-3}} = 7119 \text{ kJ/kg}$ de chaleur dégagée

Or la quantité de chaleur produite par la réaction dépend de la quantité de soufre réellement oxydée :

$$Q_r = \frac{7119 \cdot c_{\text{S ox}} \cdot M_{\text{ps}}}{53,2}$$

où $c_{\text{S ox}}$ est la concentration de soufre oxydé dans la pyrite

53,2 est le pourcentage de soufre dans la pyrite pure

En calculant la quantité A de soufre se trouvant dans les résidus , qui est de 1% :

$$A = \frac{M_{\text{a}} \cdot 1}{100} = 264,072 \text{ kg/h}$$

La quantité de soufre non oxydé représentant

$$\frac{A \cdot 100}{M_{\text{ps}}} = \frac{264,072 \cdot 100}{35283,572} = 0,748 \% \text{ dans la pyrite sèche}$$

La concentration de soufre dans la pyrite sèche :

$$\frac{15389,643 \cdot 100}{35283,572} = 43,62 \%$$

On obtient la concentration de soufre oxydé :

$$^{\circ}\text{S}_{\text{ox}} = 43,62 - 0,748 = 42,87 \%$$

par suite on peut déterminer la quantité de chaleur produite par le grillage :

$$Q_r = \frac{7119 \cdot 42,872 \cdot 35283,572}{53,2} \\ = 20242 \cdot 10^4 \text{ kJ/h}$$

A la sortie du four

Température de sortie = 850 °C

1- Quantité de chaleur provenant des cendres

$$Q_c = M_c \cdot C_{pc} \cdot \Delta t \\ 26407,202 \cdot 0,794 \cdot 850 = 17822221 \text{ KJ/h}$$

2-Quantité de chaleur de gaz de grillage sec:

$$Q_{gs} = M_{gs} \cdot C_{pg} \cdot \Delta t \\ = 87429220 \text{ KJ/h}$$

3-Quantité de chaleur nécessaire à l'évaporation de l'eau de la pyrite:

$$Q_{ev} = M_{ep} \cdot 2265 = 5101103,9 \text{ KJ/h}$$

où 2265 représente la chaleur latente de l'eau à 100°C en KJ/kg

4-Quantité de chaleur de la vapeur d'eau dans le gaz de grillage

$$Q_{eg} = M_{eau} \cdot C_{pev} \cdot \Delta t \\ = 4941759,8 \text{ KJ/h}$$

5-Quantité de chaleur perdue dans l'espace ambiant est estimée à 1% de la quantité d'entrée.

$$\text{Soit } Q_{\text{perte}} = 205003420 \cdot 0,01 = 2050034,2 \text{ KJ/h}$$

6-La somme de ces quantités de chaleur

$$Q_i = 1173443339 \text{ KJ/h}$$

7-Quantité de chaleur reçue par les refroidisseurs nécessaires au réglage de la température à l'intérieure du four

$$Q_f = Q_E - Q_i = 87659081 \text{ KJ/h}$$

Tableau récapitulatif du bilan thermique:

ENTREE		SORTIE	
Nature	Quantité de chaleur en KJ/h	Nature	Quantité de chaleur en KJ/h
Pyrite sèche	383179,59	Cendres	17822221
Eau dans la pyrite	188279,15	Gaz de grillage sec	87429220
Air sec	1979768,9	Evaporation de l'eau de la pyrite	5101103,9
Vapeur d'eau dans l'air	32196,69	Vapeur d'eau dans le gaz de grillage	4941759,8
Chaleur de réaction	$20242 \cdot 10^4$	Pertes Refroidissement	2050034,2 87659081
Total	205003420	Total	205003420

III-3-3- Dimensionnement du four

La forme géométrique du four de grillage à lit turbulent est cylindre .

Le dimensionnement de ce four de grillage se fait à partir de la formule suivante : (4)

$$F = \frac{\pi \cdot D^2}{4} = \frac{24 \cdot M_p}{I}$$

où F est la section du four en m³

M_p est le débit de pyrite humide en kg/h

I est l'intensité du four en kg/m².jour

En choisissant une intensité I du four égale à 15000 kg/m².jour de pyrite :

$$\begin{aligned} F &= \frac{24 \cdot 37535,715}{15000} \\ &= 60,06 \text{ m}^2 \end{aligned}$$

Par suite le diamètre du four aura pour valeur :

$$D = \sqrt{\frac{60,06 \cdot 4}{\pi}} = 8,74 \text{ m}$$

Chapitre IV: OXYDATION PAR CONTACT

IV-1-THEORIE DU PROCEDE DE CONTACT (1 - 6)

L'oxydation de SO_2 en SO_3 en mélange gazeux hétérogène se fait d'après la réaction réversible suivante:



Cette réaction est exothermique.

Elle s'arrête à un équilibre qui peut être formulé comme suit:

$$\frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2} = \frac{[O_2]}{K_c}$$

Le rendement en SO_3 est ainsi proportionnel à la racine carrée de la concentration en oxygène, c'est à dire qu'il augmente avec celle-ci.

L'équilibre des réactions est indépendante du genre et de la quantité de substances de catalyseurs. Il dépend essentiellement de la température et de la concentration des partenaires de la réaction. Boreskov a donné une relation de l'équilibre avec la température:

$$\log K_p = \frac{4905,5}{T} - 4,6455$$

$$\text{où } K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}$$

Comme la réaction d'oxydation de l'anhydride sulfureux est exothermique, il y a intérêt à abaisser la température et pour conserver une vitesse de réaction suffisante, à opérer en présence d'un catalyseur.

IV-2-TYPES DE CATALYSEURS (1-3-6)

Les catalyseurs les plus intéressants sont ceux qui, compte tenu de la durée nécessairement limitée du contact, permettent

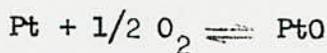
d'opérer à basse température. La proportion d'anhydride sulfurique formée est peu différente de celle qui correspond à l'équilibre.

Plusieurs sortes de catalyseurs peuvent être considéré comme étant les meilleurs : le platine, l'oxyde de fer, et pentoxyde de vanadium.

PLATINE

Il a été le premier catalyseur employé. Le maximum de rendement est obtenu à 425°C. La vitesse de la réaction dépend de la diffusion du gaz sulfureux au travers de la couche adhérente et par suite indirectement de la nature du support.

Les réactions sont les suivantes:



Mais le platine est facilement empoisonné par les composés arsenicaux lesquels sont presque toujours présents dans le gaz provenant du grillage des pyrites: il suffirait de 0,0016 g d'anhydride arsenicaux pour réduire de moitié l'activité d'un gramme de platine (3).

Les catalyseurs sont en plus sensibles à la chaleur et à l'humidité.

OXYDE DE FER

Il provient du grillage de pyrite mais il est nécessaire pour obtenir un bon rendement d'employer des températures, des pressions élevées.

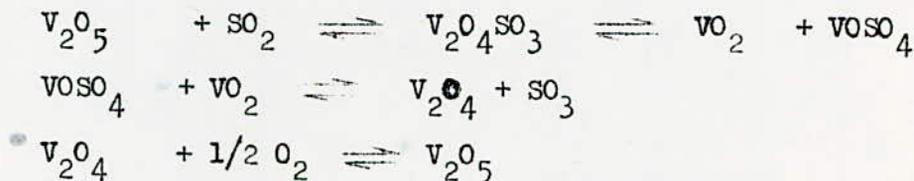
Résistant à l'action des impuretés arsenicales, ce catalyseur est sensible à de nombreux facteurs. Une humidité de gaz, supérieure à celle qu'on obtient après passage sur l'acide sulfurique concentré est défavorable. Il en est de même d'un excès d'anhydride sulfurique (supérieur à 10%) et d'un abaissement temporaire de température.

VANADIUM

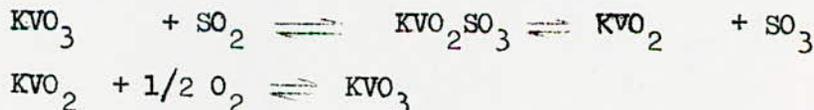
Les composés de vanadium constituent actuellement les catalyseurs les plus appréciés au point de vue industrielle. Ils sont moins fragiles que les catalyseurs au platine et supportent mieux les élévations de température fortuites qui peuvent résulter de la grande exothermicité de la réaction.

La vapeur d'eau ne semble pas leur nuire.

Par rapport au catalyseur en platine, le catalyseur à l'acide vanadique présente l'inconvénient que la dissociation des combinaisons intermédiaires ne se fait qu'à des températures plus élevées et ainsi la réaction elle-même.



Mais au cours des cinquante dernières années on a créé des catalyseurs mixtes par l'addition d'autres substances de contact à l'acide vanadique et obtenu ainsi que l'absorption de l'oxygène qui fait suite à l'adsorption et à la désorption ou séparation de SO₃ se fassent suffisamment vite. Parmi les nombreuses combinaisons de vanadium qui ont été proposées, les combinaisons qui contiennent de l'argent ou des alcalins ont donné de bons résultats. Pour les combinaisons alcalines, le déroulement de la réaction est la suivante: (3)

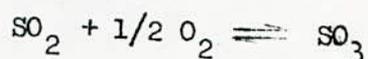


Il est important de présenter les catalyseurs en répartition fine aux mélanges gazeux. C'est pourquoi on les précipite sur des substances à grande surface, telles que le gel de silice le Kieselgué et les zéolithes.

IV-3-ASPECT TECHNIQUE DU PROCÉDE DE CONTACT (1)

L'exécution technique du procédé de contact exige d'une part un excès suffisant et certain d'oxygène ,d'autre part, l'évacuation de la chaleur dégagée par la réaction.

Si cette chaleur n'est pas éliminée ,on arrive au fur et à mesure du développement de la réaction dans la zone où l'équilibre de la réaction :



se trouve déplacé vers la gauche .Comme la réaction sur les contacts au vanadium n'avance suffisamment vite qu'au-dessus de 430°C,il faut que les gaz de grillage soient au moins amenés à cette température,ce qui se fait par échange de chaleur avec le gaz de catalyse sortant.

IV-4-RECHERCHE ET CALCUL D'OPTIMISATION DU CONVERTISSEUR A CONTACT

Elle consiste à déterminer la température de chaque taux de conversion à laquelle les vitesses de réaction sont maximales.

Pour une composition initiale de gaz de grillage,on déterminera d'abord les taux de conversion à l'équilibre de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique.Pour cela on dresse le tableau de bilan suivant:

Corps	Etat initial	Etat à l'équilibre	Pressions partielles
SO ₂	n ₁	n ₁ (1-X _e)	$P_{SO_2} = \frac{P \cdot n_1 (1-X_e)}{N}$
O ₂	n ₂	n ₂ - 0,5n ₁ X _e	$P_{O_2} = \frac{P \cdot (n_2 - 0,5n_1 X_e)}{N}$
N ₂	n ₃	n ₃	$P_{N_2} = \frac{P \cdot n_3}{N}$
SO ₃	n ₄	n ₁ X _e + n ₄	$P_{SO_3} = \frac{P \cdot n_1 X_e}{N}$
Total	N = n ₁ + n ₂ + n ₃ + n ₄	N' = n(1 - $\frac{X_e}{2}$) + n ₂ + n ₃ + n ₄	P

On peut tirer de l'expression de la constante d'équilibre :

$$K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}} = \frac{P}{P \cdot P^{1/2}} \cdot \frac{n_1 X_e N' N^{1/2}}{(1-X_e) n_1 N' (n_2 - \frac{n_1 X_e}{2})^{1/2}}$$

et celle de BORESKOV : (4)

$$K_p = \exp\left(\frac{4905,5}{T} - 4,6455\right)$$

Les valeurs de X_e en fonction de la température par approximation successive de la relation suivante :

$$\frac{X_e \cdot N^{1/2}}{(1-X_e) \cdot (n_2 - \frac{n_1 X_e}{2})^{1/2} \cdot P^{1/2}} = 10^{\left(\frac{4905,5}{T} - 4,6455\right)}$$

Calcul des concentrations initiales de gaz entrant dans le convertisseur

On veut avoir une composition de gaz entrant dans le convertisseur telle que : $c_{SO_2} = 8\%$, la vapeur d'eau et l'anhydride sulfurique étant éliminé préalablement par les colonnes de lavage

-Débit total de gaz entrant:

$$G_t = \frac{G_{SO_2} \cdot 100}{8} = \frac{10495,696 \cdot 100}{8}$$
$$= 131196,2 \text{ m}^3/\text{h}$$

-Quantité d'oxygène et d'azote entrant:

$$G'_{O_2} + N_2 = G_t - G_{SO_2} = 131196,2 - 10495,696$$
$$= 120700,5 \text{ m}^3/\text{h}$$

Or cette quantité est la quantité d'oxygène et d'azote provenant de gaz de grillage qu'on a en plus rajouté de l'air par l'intermédiaire des orifices spéciales mises sur les colonnes de lavage afin d'avoir en excès l'oxygène entrant dans le convertisseur.

$$G'_{O_2} + N_2 = G_{O_2} + G_{N_2} + G_{air}$$

$$G_{air} = G'_{O_2} + N_2 - (G_{O_2} + G_{N_2})$$

$$= 120700,5 - (1475,912 + 60340,178)$$

$$= 58884,414 \text{ m}^3/\text{h}$$

En supposant que l'air contient 21% d' O_2 et 79% de N_2 , on aura:

-La quantité d'oxygène dans l'air:

$$G''_{O_2} = \frac{58884,414 \cdot 21}{100} = 12365,722 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$G_{\text{air}} = 120700,5 - (1475,912 + 60340,178) \\ = 58884,414 \text{ m}^3/\text{h}$$

En supposant que l'air contienne 21% d'oxygène et 79% d'azote, la quantité de O_2 ajoutée sera :

$$G_{O_2}'' = \frac{58884,414 \cdot 21}{100} = 12365,722 \text{ m}^3/\text{h}$$

La quantité d'oxygène dans l'air = $12365,722 \text{ m}^3/\text{h}$

La quantité d'azote dans l'air :

$$G_{N_2}'' = \frac{58884,414 \cdot 79}{100} = 46518,687 \text{ m}^3/\text{h}$$

La quantité totale d'oxygène dans le gaz :

$$G_{O_2} = 12365,727 + 1475,912 = 13841,639 \text{ m}^3/\text{h}$$

La quantité totale d'azote dans le gaz :

$$G_{N_2} = 46518,687 + 60340,178 = 106858,87 \text{ m}^3/\text{h}$$

La concentration d'oxygène dans le gaz :

$$c_{O_2} = \frac{13841,639 \cdot 100}{131196,2} = 10\%$$

et celle de l'azote :

$$c_{N_2} = \frac{106858,87 \cdot 100}{131196,2} = 81,45\%$$

ayant ces concentrations, procédons à la détermination des taux de conversion à l'équilibre : X_e pour différentes températures.

$$N' = n_1(1 - 0,5 X_e) + n_2 + n_3 + n_4 \\ = 100 - 4 X_e$$

$$K_p = \frac{X_e \cdot (100 - 4 X_e)^{1/2}}{(1 - X_e) \cdot (10,55 - 4 X_e)^{1/2} \cdot P^{1/2}}$$

La quantité d'azote dans l'air :

$$G_{N_2}'' = \frac{58884,414 \cdot 79}{100} = 46518,687$$

La quantité totale d'oxygène dans le gaz

$$G_{O_2}' = 12365,727 + 1475,912 = 13841,639 \text{ m}^3/\text{h}$$

La quantité totale d'azote dans le gaz

$$G_{N_2}' = \frac{106858,87 \cdot 100}{131196,2} = 81,45\%$$

Ayant ces concentrations, procédons à la détermination des taux de conversions à l'équilibre X_e pour différentes températures :

$$N' = n_1 \cdot (1 - 0,5 X_e) + n_2 + n_3 + n_4$$

$$= 8 \cdot (1 - 0,5 X_e) + 10,55 + 81,45 = 100 - 4 X_e$$

$$K_p = \frac{X_e \cdot (100 - 4 X_e)^{1/2}}{(1 - X_e) \cdot (10,55 - 4 X_e)^{1/2} \cdot P^{1/2}} \quad (a)$$

$$K_p = 10 \left(\frac{4905,5}{P} - 4,6455 \right)$$

$$(a) \text{ et } (b) \implies X_e = \frac{K_p}{K_p + \frac{100 - 4 X_e}{P \cdot (10,55 - 4 X_e)}}$$

Tableau des valeurs après calcul par approximation :

T °C	log K _p	K _p	X _e
430	2,3324	215,006	0,9826
440	2,234	171,620	0,9783
450	2,139	137,850	0,9737
460	2,047	111,390	0,9671
470	1,956	90,529	0,9599
480	1,869	73,978	0,9514
490	1,783	60,770	0,9416
500	1,700	50,180	0,9304
510	1,619	41,640	0,9175
520	1,540	34,710	0,9030
530	1,460	29,070	0,8868
540	1,388	24,450	0,8688
550	1,315	20,650	0,8489
560	1,243	17,516	0,8274
570	1,173	14,914	0,8041
580	1,105	12,746	0,7793
590	1,038	10,933	0,7530

En se basant sur la formule empirique de BORESKOV:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{K \cdot P}{a} \left(\frac{1-X}{1-0,2X} \right) \left(\beta - \frac{X}{K_p(1-X)} \right)^2$$

avec $\beta = \frac{b - 0,5 aX}{1 - 0,5 aX}$

- où b=concentration initiale de O₂
- a=concentration initiale de SO₂
- K=constante de vitesse
- K_p=constante d'équilibre

On déterminera les températures où la vitesse est maximale pour chaque taux de conversion, graphiquement.

Tableau des valeurs des constantes de vitesse K pour différentes températures (A):

T (°K)	K (s ⁻¹ .atm ⁻¹)	T (°K)	K (s ⁻¹ .atm ⁻¹)
430	0,476	485	1,64
440	0,902	490	1,74
450	1,034	500	1,97
460	1,190	510	2,21
470	1,37	520	2,50
480	1,53	530	2,79

Comme a= 0,08

b= 0,1055

$$\frac{dX}{dt} = \frac{K \cdot (0,1055 - 0,04X) \cdot (1-X)}{0,08 \cdot (1 - 0,04X) \cdot (1 - 0,2X)} \left[1 - \left(\frac{X}{K_p(1-X)} \right)^2 \cdot \frac{(1 - 0,04X)}{(0,1055 - 0,04X)} \right]$$

Ayant tracé les courbes dX/dt en fonction de T et X, on prend les températures où ces courbes sont au maximum et on peut avoir ainsi les températures optimales d'utilisation pour chaque taux de conversion.

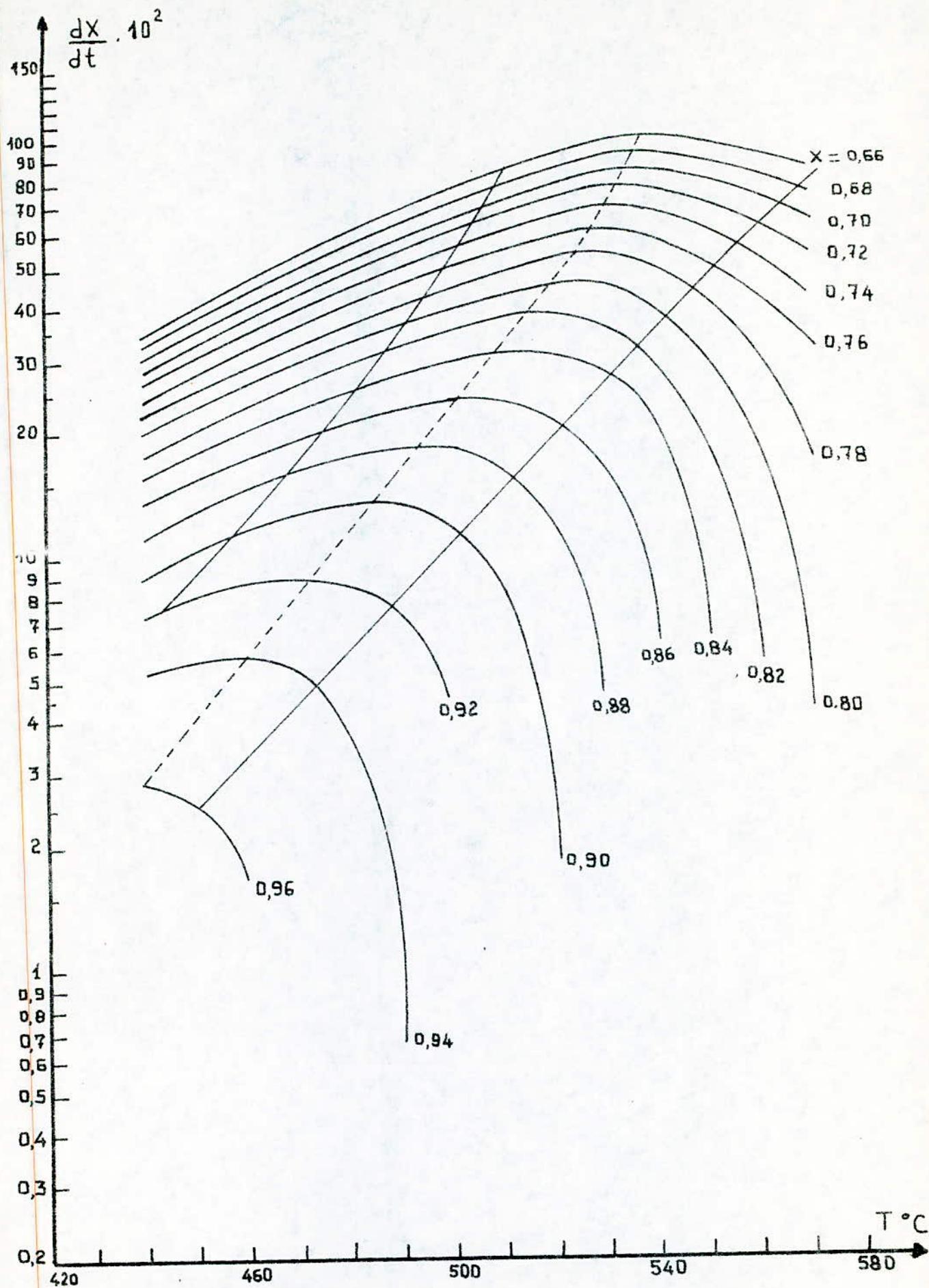
En traçant X=f(T_{optimale}) et en supposant un écart de température telle que la vitesse maximale peut varier à 0,8r_{max}, on déterminera le taux de conversion de catalyseur dans l'appareil de contact.

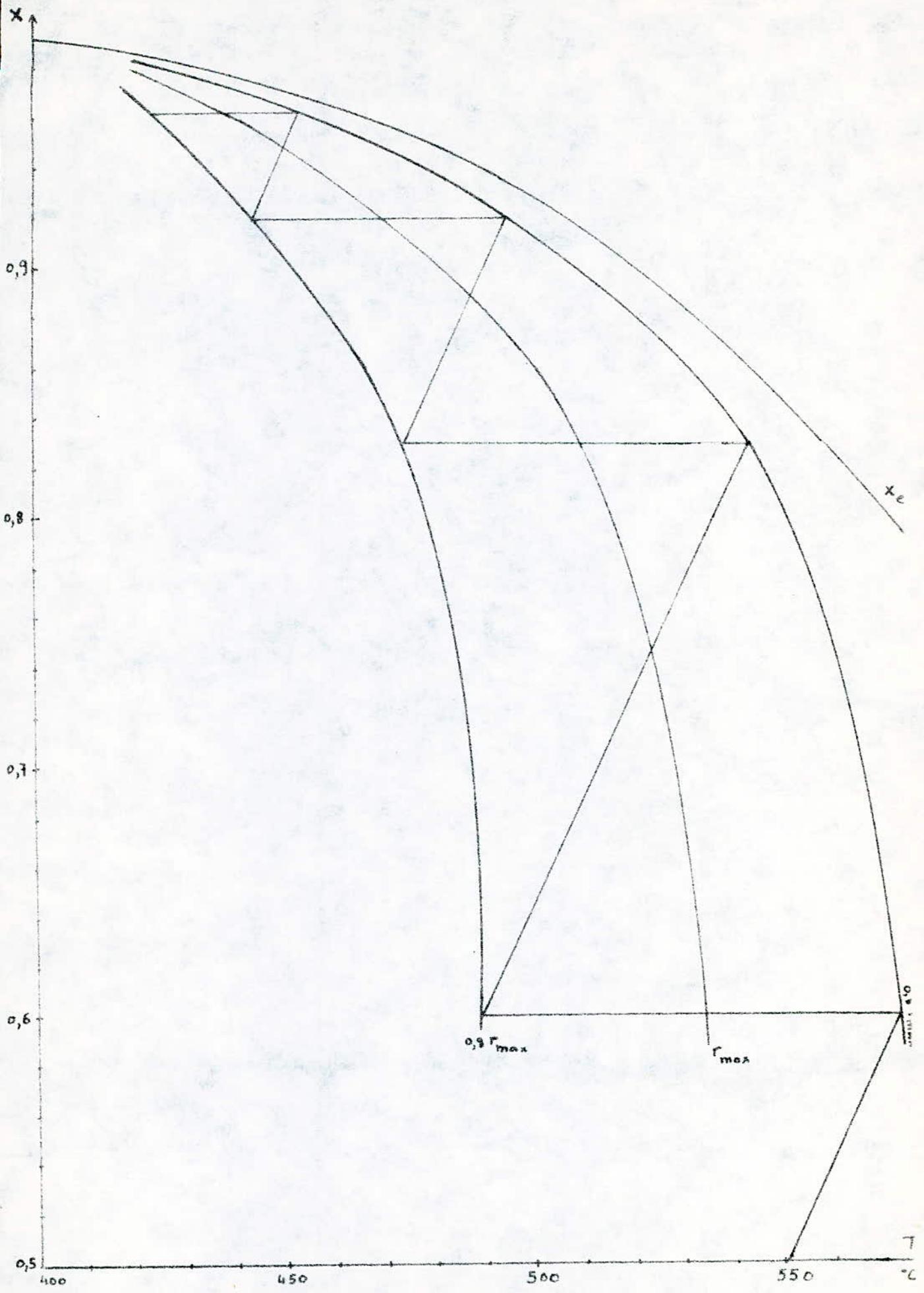
L'élévation de température à chaque couche de catalyseur a l'expression suivante (A):

$$t_f = t_i + \lambda(X - X_0)$$

TABLEAU DES VALEURS DE $\frac{dx}{dt}$ EN FONCTION DE X ET DE T

$T \text{ } ^\circ\text{C}$ \ X	0,66	0,68	0,70	0,72	0,74	0,76	0,78
430	0,1891	0,1772	0,1652	0,1530	0,1417	0,1300	0,1185
440	0,3582	0,3354	0,3129	0,2904	0,2660	0,2460	0,2241
450	0,4100	0,3841	0,3585	0,3324	0,3068	0,2814	0,2561
460	0,4717	0,4414	0,3816	0,3813	0,3521	0,3227	0,2934
470	0,5419	0,5070	0,4723	0,4378	0,4035	0,3695	0,3355
480	0,6034	0,5643	0,5253	0,4863	0,4478	0,4093	0,3708
490	0,6835	0,6385	0,5957	0,546	0,5045	0,4600	0,4155
500	0,7692	0,7177	0,6663	0,614	0,5636	0,5120	0,4602
510	0,8556	0,7966	0,7381	0,6791	0,6199	0,5603	0,5000
520	0,9562	0,8882	0,8199	0,7512	0,6817	0,6114	0,5397
530	1,0490	0,9706	0,8916	0,8116	0,7304	0,6473	0,5619
540	1,0240	0,9420	0,8592	0,7744	0,6882	0,5989	0,5060
550	0,9891	0,9028	0,8146	0,7240	0,6302	0,5324	0,4292
560	0,9420	0,8495	0,7541	0,6550	0,5514	0,4418	0,3247
570	0,8784	0,7742	0,6722	0,5617	0,4448	0,3191	0,1834





où λ est le facteur d'augmentation de température pour chaque variation de transformation.

Les valeurs de λ pour différentes concentrations de SO_2 (4)

λ	C_{SO_2}
58	2
87	3
116	4
144	5
171	6
199	7
225	8
252	9

Ainsi graphiquement, on obtient les taux de conversion suivantes:

- 1ère couche: $X_1 = 60\%$
- 2ème couche: $X_2 = 83\%$
- 3ème couche: $X_3 = 92\%$
- 4ème couche: $X_4 = 96,2\%$

Calcul du temps de passage de gaz dans chaque couche de catalyseur

En assimilant l'appareil de contact à des réacteurs tubulaires on a l'expression du temps de passage:

$$\tau = a \int_{X_c}^{X_s} \frac{dX}{r}$$

où a = concentration initiale de SO_2 dans le gaz
 $= 0,08$

1ère couche

La résolution de l'intégrale se fait graphiquement en

calculant par la méthode Simpson, l'aire sous la courbe $1/r=f(X)$

$$\begin{aligned} \text{avec } r &= K_p \cdot \left(\frac{1-X}{1-0,2X} \right) \cdot \left(\beta - \left(\frac{X}{K_p \cdot (1-X)} \right)^2 \right) \\ &= K_p \cdot \frac{(0,1055-0,04X)(1-X)}{(1-0,04X) \cdot (1-0,2X)} \left[1 - \left(\frac{X}{K_p \cdot (1-X)} \right)^2 \cdot \frac{(1-0,04X)}{(0,1055-0,04X)} \right] \end{aligned}$$

Tableau des valeurs de calcul:

X	0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60
1/r	10,52	8,93	7,63	7,09	6,53	7,63	10,98
r	0,095	0,112	0,131	0,141	0,153	0,131	0,091
T°C	440	462	484	506	528	550	573

En traçant la courbe $1/r=f(X)$ on a trouvé:

$$\int_0^{0,60} \frac{dX}{r} = 4,805$$

Le temps de passage sera : $\tau_1 = 0,08 \cdot 4,805 = 0,384$ s

2ème couche

Le temps de passage est calculé de la même façon que la première:

$$\tau_2 = 0,08 \int_{0,6}^{0,83} \frac{dX}{r}$$

Tableau des valeurs de calcul:

X	T(°C)	r	1/r
0,60	488	0,064	15,60
0,66	503	0,0623	16,04
0,68	508	0,0607	16,47
0,70	512	0,0599	16,68
0,72	518	0,0579	17,24
0,74	522	0,0552	18,10
0,76	527	0,0490	20,35
0,78	532	0,0440	22,64
0,80	537	0,0340	29,07
0,82	542	0,0228	43,80
0,83	544	0,0165	60,45

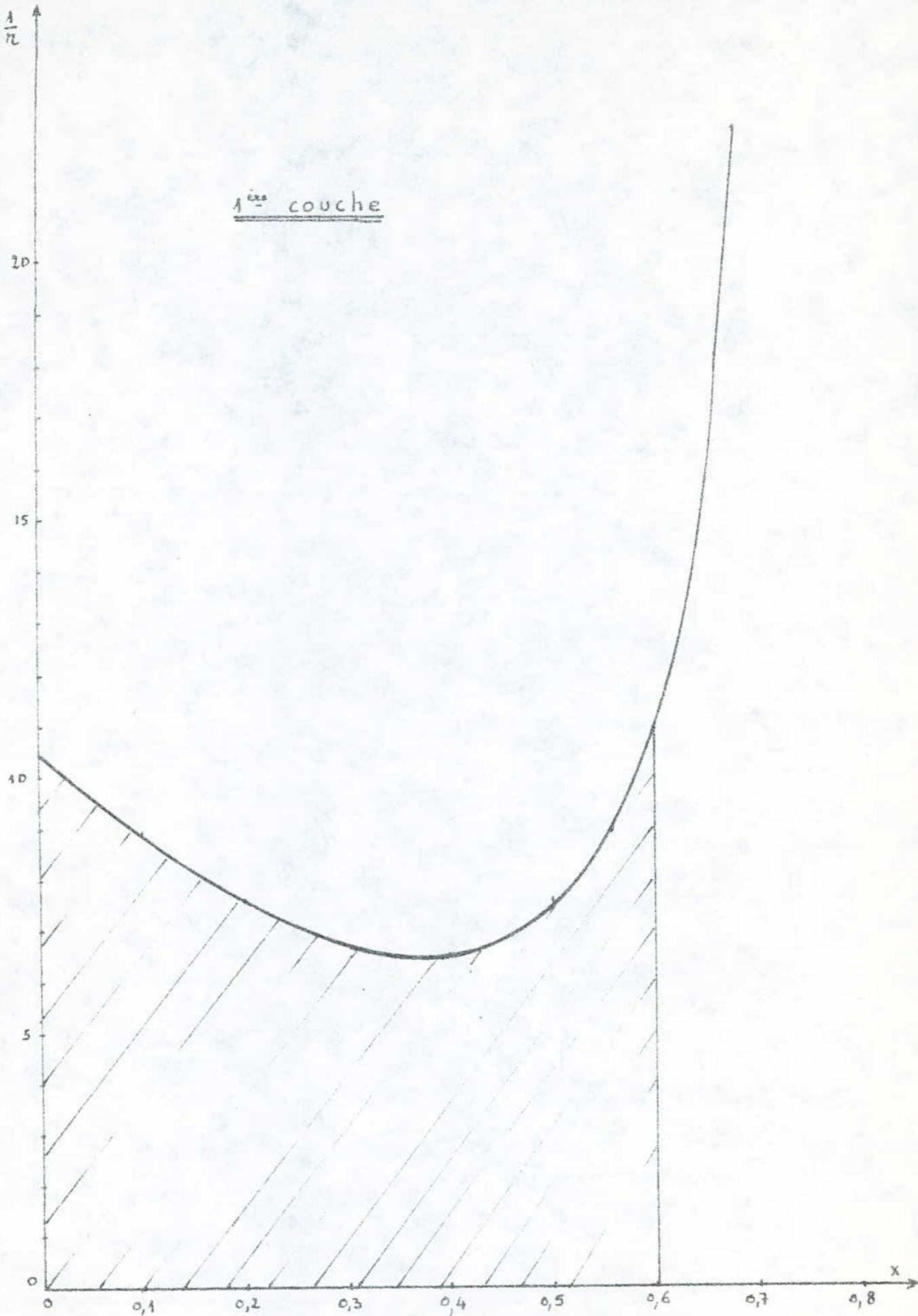
Par suite: $\zeta_2 = 0,08 \cdot 4,873 = 0,39$ s

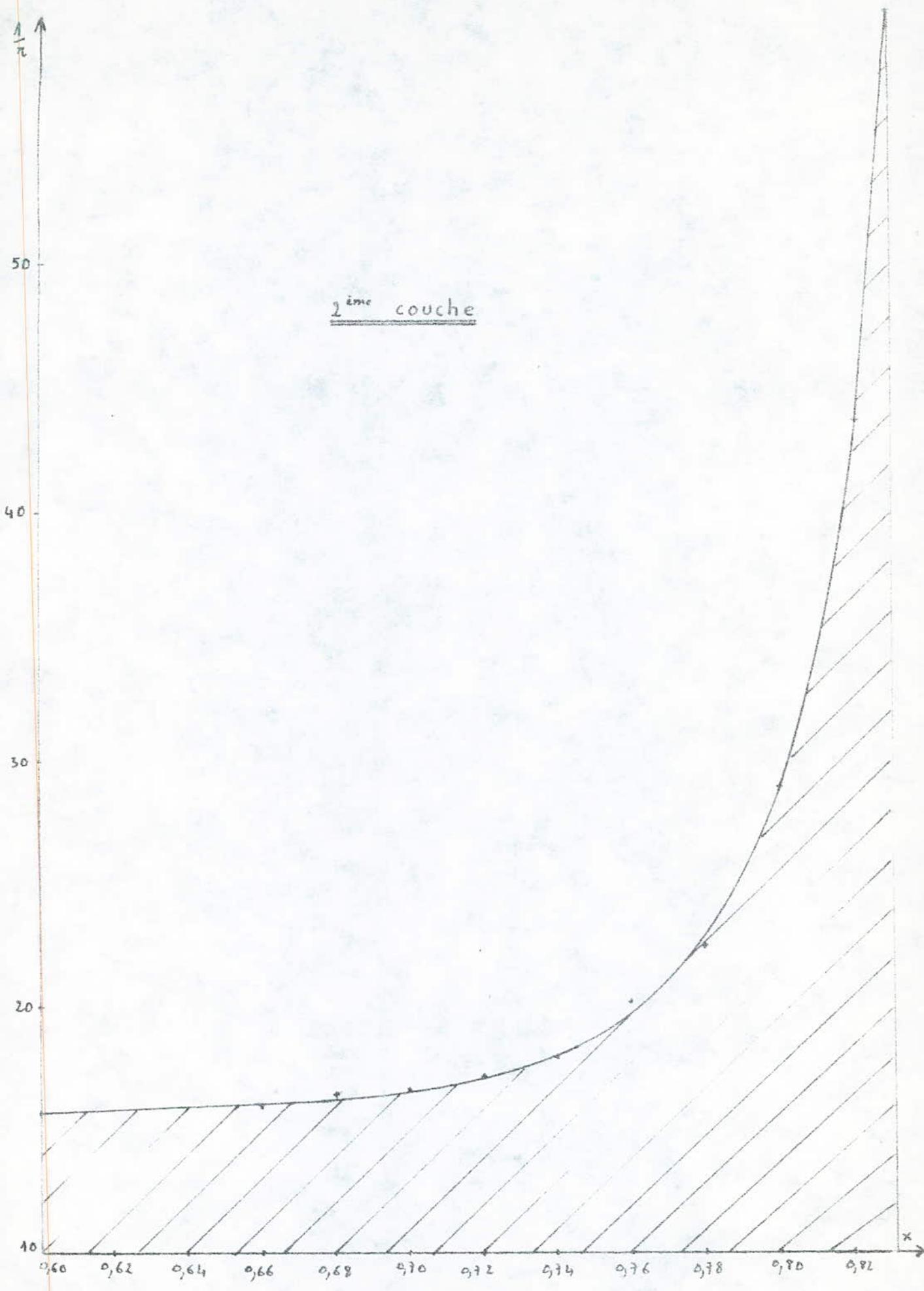
De même $\zeta_3 = 0,08 \int_{0,83}^{0,92} \frac{dx}{r}$

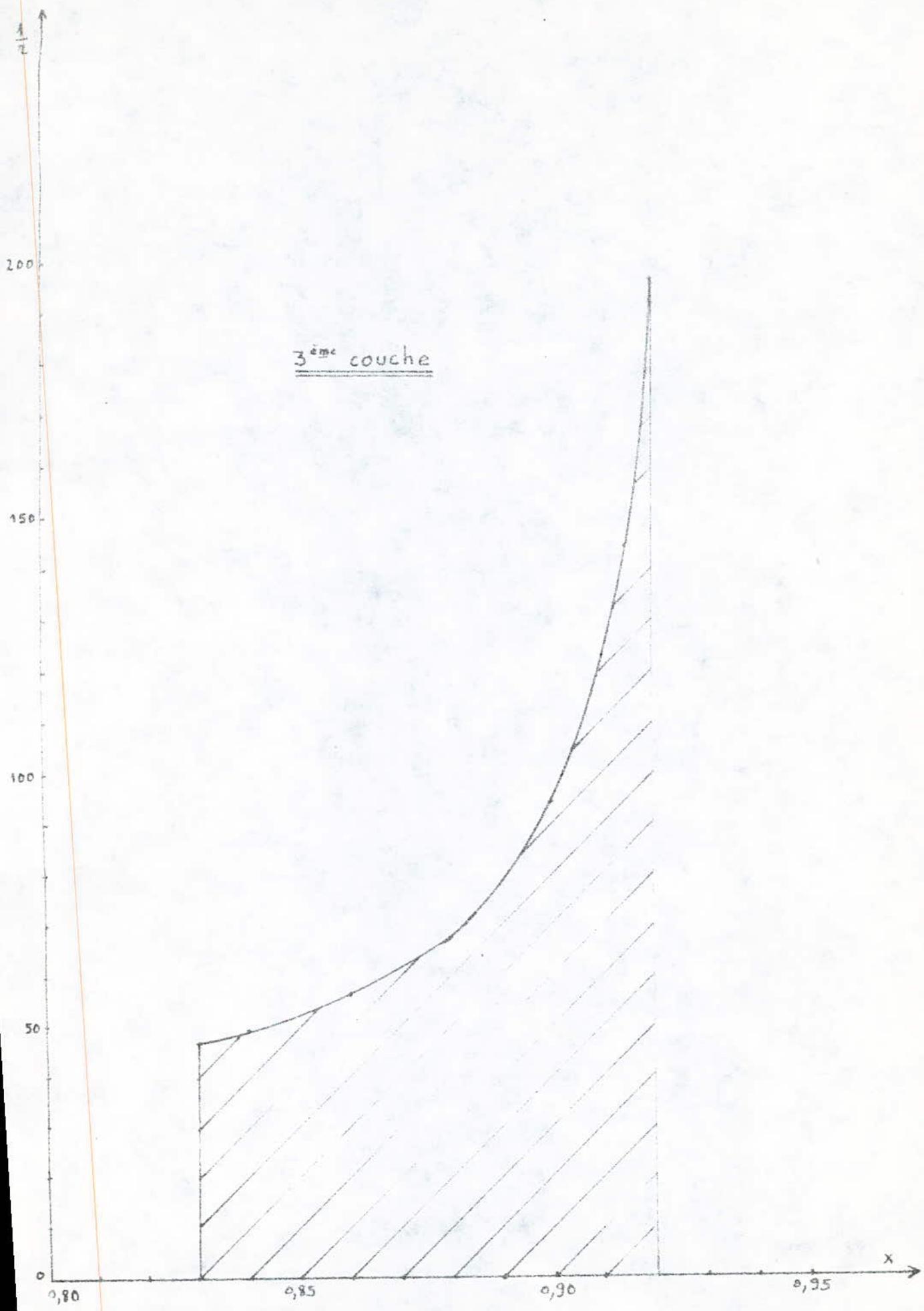
Tableau des valeurs de calcul

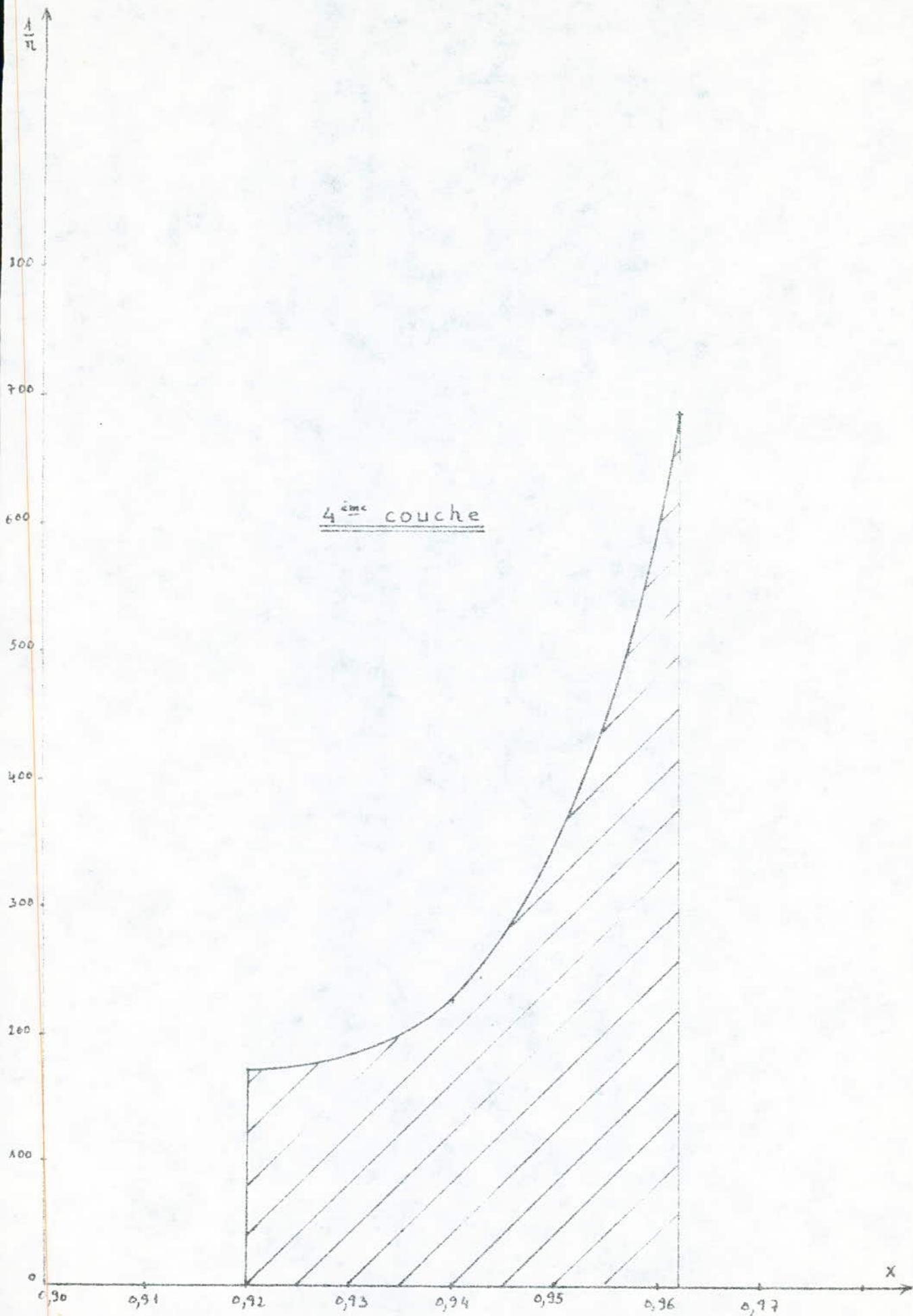
X	0,83	0,84	0,86	0,88	0,90	0,92
T(°C)	475	477	482	486	491	495
r	0,02	0,0201	0,0176	0,0147	0,0105	0,005
1/r	47,5	49,57	56,57	67,66	94,51	197,57

Par suite $\zeta_3 = 0,08 \cdot 7,34 = 0,587$ s









4ème couche $\zeta_4 = 0,08 \int_{0,92}^{0,962} \frac{dX}{r}$

Tableau des valeurs de calcul

X	0,92	0,94	0,962
T(°C)	440	450	455
r	0,0059	0,0044	0,0014
1/r	169,19	227,08	684,86

Par suite $\zeta_4 = 0,08 \cdot 13,39 = 1,071 \text{ s}$

CALCUL DU VOLUME DE CATALYSEUR

On déterminera pour chaque couche, la quantité de catalyseur nécessaire:

$$V_{ki} = \zeta_i \cdot G_i$$

où G_i = débit volumique du gaz

ζ_i = temps de passage pour la couche i

1ère couche

$$V_{k1} = \zeta_1 \cdot G = 0,384 \cdot 36,44 = 14,007 \text{ m}^3$$

Mais les catalyseurs de cette première couche ainsi que la deuxième couche sont les plus souvent soumises à la forte élévation de température et aux impuretés du gaz de grillage malgré leur nettoyage préalable et cela risque d'atténuer l'efficacité de ces couches. Pour palier à cela, le volume de catalyseur sera corrigé par un facteur $f=4$ pour la première couche et $f=2$ pour la deuxième couche (4). Tel que:

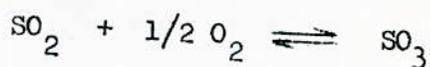
$$V'_{k1} = V_{k1} \cdot f = 14,007 \cdot 4 = 56,03 \text{ m}^3$$

$$V'_{k2} = V_{k2} \cdot f = V_{k2} \cdot 2$$

2ème couche

$$V'_{k2} = G_2 \cdot 2 \cdot \bar{v}_2$$

Pour que le calcul soit vigoureux, il faudra tenir compte des variations de débit volumique de gaz à la sortie de chaque couche dûes à la réaction d'oxydation:



En considérant les coefficients stoéchiométriques de cette réaction ainsi que le taux de conversion on obtient :

$$G_2 = G_1 (c_{\text{SO}_2} + 0,5 c_{\text{O}_2}) X_1 / 1,5 + G_1 (c_{\text{SO}_2} + 0,5 c_{\text{O}_2}) (1 - X_1) + G_1 (1 - (c_{\text{SO}_2} + 0,5 c_{\text{O}_2}))$$

$$G_2 = 34,989 \text{ m}^3/\text{s}$$

Le volume de catalyseur dans la deuxième couche:

$$V'_{K2} = 34,989 \cdot 0,39 \cdot 2 = 27,29 \text{ m}^3$$

3ème couche

$$V_{k3} = G_3 \cdot \bar{v}_3$$

Débit volumique de gaz à la sortie de la deuxième couche et à l'entrée de la troisième couche :

$$G_3 = 36,44 \cdot \frac{0,83}{1,5} \cdot \left(0,08 + \frac{0,1055}{2} \right) + 36,44 \cdot \left[\left(0,08 + \frac{0,1055}{2} \right) \cdot (1 - 0,83) + (1 - 0,08 - 0,1055/2) \right]$$

$$= 35,10 \text{ m}^3/\text{s}$$

Le volume de catalyseur dans la troisième couche :

$$V_{k3} = 0,587 \cdot 35,10 = 20,60 \text{ m}^3$$

4ème couche

$$V_{k4} = \sum_4 \cdot G_4$$

Débit volumique à la sortie de la 3ème couche et à l'entrée de la quatrième couche :

$$G_4 = 36,44 \cdot \frac{0,92}{1,5} \left(0,08 + \frac{0,1055}{2} \right) + 36,44 \cdot \left[\left(0,08 + \frac{0,1055}{2} \right) \cdot (1 - 0,92) \right. \\ \left. + \left(1 - 0,08 - \frac{0,1055}{2} \right) \right]$$

$$G_4 = 34,95 \text{ m}^3/\text{s}$$

Le volume de catalyseur dans la 4ème couche :

$$V_{k4} = 1,0712 \cdot 34,95 = 37,44 \text{ m}^3$$

DISPOSITION DE L'APPAREIL DE CONTACT

Etant donné que la première couche de catalyseur sera souvent changée par rapport aux autres couches, du fait de la forte élévation de température et des impuretés, on a pensé à la séparer des autres couches, en la mettant dans un autre appareil afin de faciliter cette opération. Or le fait de changer les catalyseurs provoque un arrêt total de plusieurs jours de la production, soit donc une perte de plusieurs milliers de tonnes de H_2SO_4 à produire. Pour éviter cela, on a disposé pour la première couche de catalyseur de deux appareils de contact identiques en parallèles qui travailleront alternativement, c'est à dire que lorsque l'un sera arrêté, l'autre le remplacera aussitôt, ainsi on pourra changer ou régénérer tranquillement les catalyseurs défectueux sans pour autant gêner la production.

Pour diminuer la perte de charge de la première couche, on mettra les catalyseurs dans des tubes coaxiaux verticaux en grille soit donc en couche radiale selon le schéma N° 4

On vérifiera plus tard par calcul que la perte de charge

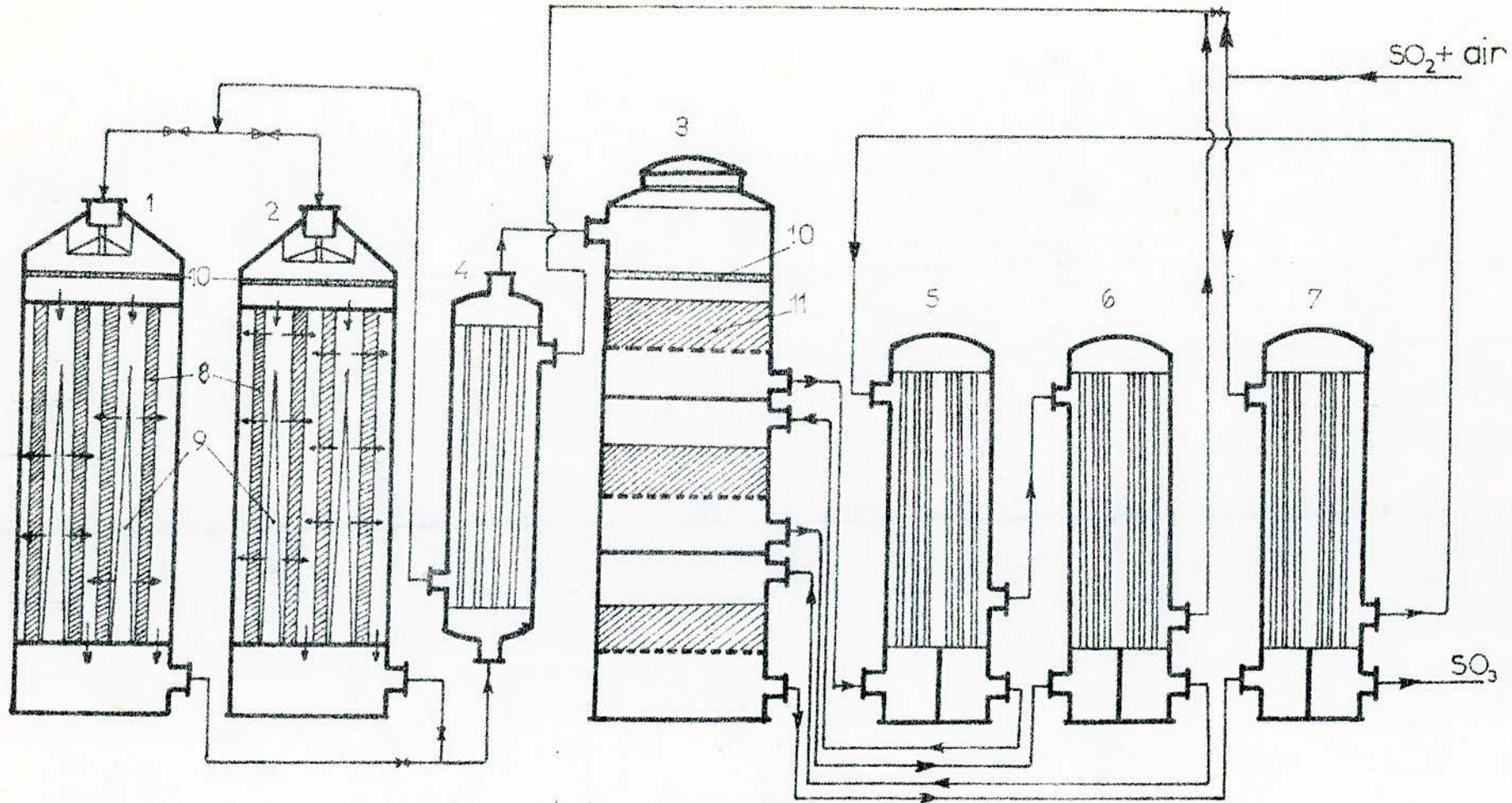
pour cette disposition est inférieure à celle de la couche horizontale déjà existante dans les installations industrielles.

Le nombre de tubes coaxiaux dépendra de la hauteur et du diamètre de l'appareil ainsi que de la quantité de catalyseur. Pour distribuer uniformément le gaz dans les tubes, on installera à la tête de l'appareil un dispositif en cône dispersant en tout sens le gaz et suivi d'une couche de 15-20mm de quartz servant à la fois de filtre et de repartiteur. De même pour uniformiser la vitesse de gaz sur toute la surface de la paroi du tube contenant les catalyseurs, on fixera à l'intérieur de ce tube un système en tôle de forme conique dont la dimension dépendra des conditions hydrodynamiques. La fixation se fera d'une manière à ce que l'on puisse facilement le démonter.

Les trois autres couches suivantes seront placées dans un appareil en lits superposés. Les catalyseurs dans ces couches sont repartis en large couche et occupent en général la totalité de la section libre de l'appareil, sur des claies.

On mettra à la tête de cet appareil une couche de quartz de 15-20mm, afin aussi de repartir uniformément le gaz sur les catalyseurs et de le purifier.

APPAREIL DE CONTACT ET SES ECHANGEURS DE CHALEUR



1 et 2 : convertisseurs à couches radiales
3 : convertisseur à couches horizontales
4-5-6-7 : Echangeurs de chaleurs

8 : couches de catalyseurs radiales
9 : cônes de repartition
10 : couches de quartz
11 : couches de catalyseur horizontales

CALCUL DES DIMENSIONS DE L'APPAREIL DE CONTACT ET DE SES PERTES DE CHARGE

1ère couche

Le volume utile du réacteur ou le volume des catalyseurs a pour expression:

$$V = \frac{\pi}{4} (D_e^2 - D_i^2) \cdot H \cdot n$$

où D_e = diamètre extérieur du tube coaxial

D_i = diamètre intérieur du tube coaxial

H = hauteur du tube

n = nombre de tubes dans l'appareil

$$V = 56,03 \text{ m}^3$$

Par des reprises de calcul on a choisi les dimensions suivantes:

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

$$D_i = 0,7 \text{ m}$$

$$H = 3,03 \text{ m}$$

$$n = 6$$

Les tubes seront espacés entre eux au moins de 0,4m. On déduit le diamètre de l'appareil:

$$D_a = (2,1 + (0,4 \cdot 2) + (\frac{2,1 - 0,7}{2}) + \frac{0,7}{2}) \cdot 2 = 7,9 \text{ m}$$

Perte de charge

Elle est calculée selon la relation suivante(4):

$$\Delta P = A \cdot w^{1,74} \cdot d \cdot h$$

où A = coefficient dépendant du nombre de Reynolds et de forme de dimension de grain de catalyseur

w = vitesse moyenne du gaz

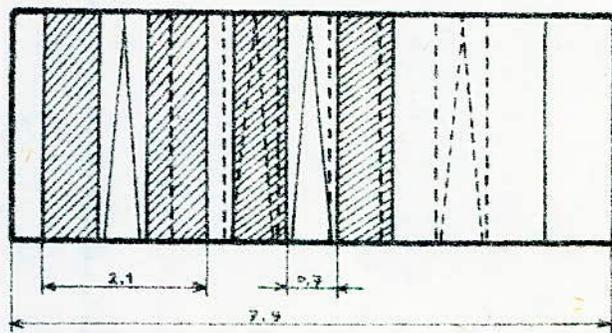
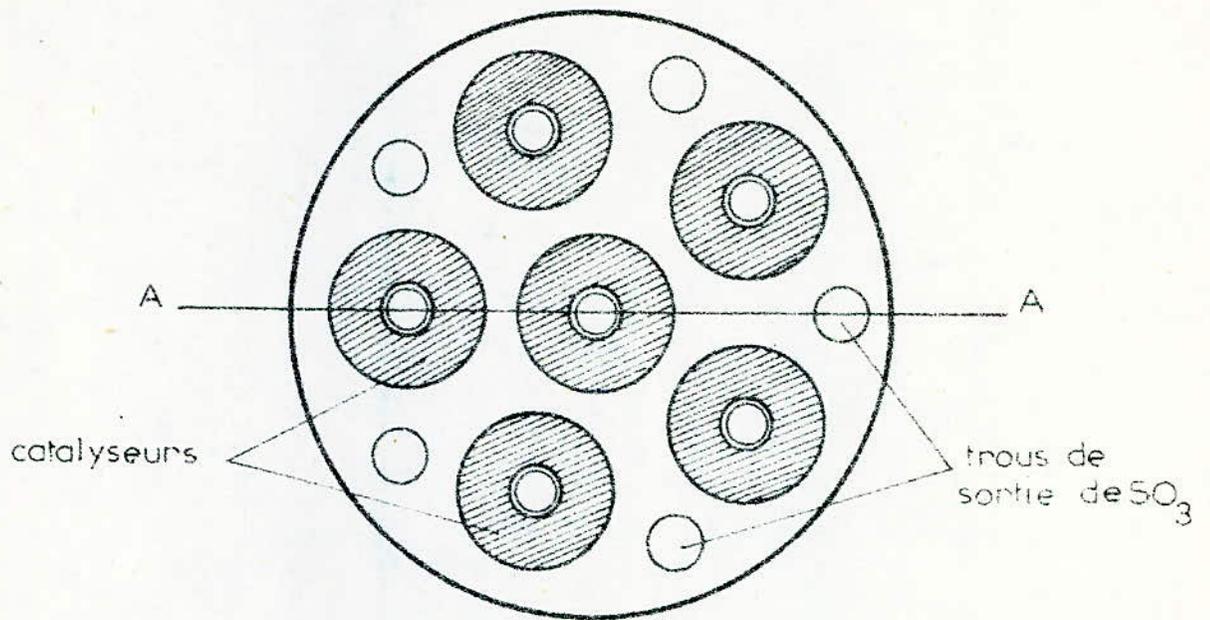
d = densité moyenne du gaz

h = hauteur ou épaisseur de la couche

-Détermination de la densité moyenne du gaz:

Comme la densité est une valeur additive, on aura l'expression suivante pour un gaz contenant N_2, O_2, SO_2 et SO_3

DISPOSITION DES COUCHES RADIALES



coupe A-A

$$d = \frac{G_{N_2} \cdot d_{N_2} + G_{O_2} \cdot d_{O_2} + G_{SO_3} \cdot d_{SO_3} + G_{SO_2} \cdot d_{SO_2}}{G_{N_2} + G_{O_2} + G_{SO_3} + G_{SO_2}}$$

Valeur de la densité des constituants du gaz à 20°C et 760mmHg

$$d_{N_2} = 1,25$$

$$d_{O_2} = 1,978$$

$$d_{SO_2} = 2,926$$

$$d_{SO_3} = 3,572$$

A l'entrée de la première couche, la composition du gaz est de :

$$G_{N_2} = G \cdot c_{N_2} = 131196,2 \cdot 0,8145 = 106859,30 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$G_{O_2} = G \cdot c_{O_2} = 131196,2 \cdot 0,1055 = 13841,199 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$G_{SO_2} = G \cdot c_{SO_2} = 131196,2 \cdot 0,08 = 10495,696 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$G_{SO_3} = G \cdot c_{SO_3} = 131196,2 \cdot 0 = 0$$

Sa densité à 20°C sera :

$$d_e = \frac{G \cdot (81,45 \cdot 1,25) + (10,55 \cdot 1,978) + (2,926 \cdot 8)}{100 \cdot G} = 1,461$$

à 440°C, elle devient :

$$d_e = \frac{1,461 \cdot (273 + 20)}{273 + 440} = 0,520$$

A la sortie de la couche, la composition du gaz change à cause de la réaction chimique de conversion. Par suite sa densité en est de même changée.

$$G_{SO_3} = G \cdot c_{SO_2} \cdot X_1 = 6297,42 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$G_{SO_2} = G \cdot c_{SO_2} \cdot (1 - X_1) = 4198,28 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$G_{O_2} = G \cdot c_{O_2} \cdot (1 - X_1 \cdot c_{SO_2} \cdot 0,5) = 13176,82 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$G_{N_2} = G \cdot c_{N_2} = 131196,2 \cdot 0,8145 = 106859,3 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$d_s = \frac{(6297,42 \cdot 3,572) + (4198,28 \cdot 2,926) + (13176,82 \cdot 1,978)}{(6297,42 + 4198,28 + 13176,82 + 106859,3)}$$

$$+ \frac{106859,3 \cdot 1,25}{(6297,42 + 4198,28 + 13176,82 + 106859,3)}$$

$$d_s = 1,489 \text{ à } 20^\circ\text{C}$$

$$\text{et à } 573^\circ\text{C elle sera : } d_s = \frac{1,489 \cdot (273 + 20)}{273 + 573} = 0,516$$

La densité moyenne du gaz passant dans la lère couche:

$$d = \frac{0,520 + 0,516}{2} = 0,518$$

La vitesse moyenne de gaz traversant la couche:

$$w = \frac{G}{3600 \cdot n \cdot S_m} \cdot \frac{t_{op} + 273}{273}$$

où G = débit volumique du gaz en m^3/h
 S_m = surface latérale moyenne d'un tube
 t_{op} = température moyenne du gaz en $^\circ\text{C}$
 n = nombre de tubes

$$S_m = \pi \cdot D_m \cdot H$$

$$D_m = d + \frac{D - d}{2} = 0,7 + (2,1 - 0,7)/2 = 1,05 \text{ m}$$

$$S_m = \pi \cdot 1,05 \cdot 3,03 = 9,995 \text{ m}^2$$

D'après la relation ci-dessus:

$$w = 1,735 \text{ m/s}$$

Epaisseur de la couche:

$$h = \frac{D - d}{2} = \frac{2,1 - 0,7}{2} = 0,7 \text{ m}$$

Donc la perte de charge sera pour la lère couche:

$$P = 500 \cdot (1,735)^{1,74} \cdot 0,518 \cdot 0,7 = 472,83 \text{ mmH}_2\text{O}$$

Si on considère que la première couche a été disposée en couche horizontale dans un appareil de 8m de diamètre et qu'elle recouvre la totalité de la section libre de l'appareil, essayons de calculer sa perte de charge et de la comparer avec celle de la couche radiale.

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

$$V = 56,03 \text{ m}^3$$

$$h = V/S = 1,115 \text{ m}$$

$$w = \frac{131196,2 \cdot (0,5(573+440)+273) \cdot 4}{3600 \cdot 8^2 \cdot 273} = 2,2 \text{ m}$$

La perte de charge:

$$\Delta P = 500 \cdot (2,2)^{1,74} \cdot 0,518 \cdot 1,115 = 1141,298 \text{ mmH}_2\text{O}$$

De ces résultats, on remarque que la couche en tube coaxiale a une perte de charge nettement inférieure à celle de la couche horizontale, et cela vérifie l'hypothèse émise précédemment.

2ème couche

Cette couche ainsi que les deux autres sont placées dans un appareil de diamètre D = 8m

$$\text{Le volume utile de cette couche est } V = 27,29 \text{ m}^3$$

$$\text{La hauteur de la couche : } h = V/S = 0,5429 \text{ m}$$

La vitesse moyenne:

$$w = \frac{G_2}{S} \cdot \frac{T_{cp} + 273}{273} = 2,012 \text{ m/s}$$

La densité du gaz entrant dans la couche:

$$d_c = \frac{1,489 \cdot (273+20)}{273 + 488} = 0,573$$

Composition de gaz sortant de la 2ème couche:

$$G_{SO_3} = G \cdot c_{SO_2} \cdot X_2 = 8711,43 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$G_{SO_2} = G \cdot c_{SO_2} \cdot (1-X_2) = 1784,27 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$G_{O_2} = G \cdot c_{O_2} \cdot (1 - 0,5X_2 c_{O_2}) = 13381,67 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$G_{N_2} = G \cdot c_{N_2} = 106859,3 \text{ m}^3/\text{h}$$

Sa densité à 20°C:

$$d_s = \frac{(8711,43 \cdot 3,572) + (1784,27 \cdot 2,926) + (13381,67 \cdot 1,978) + (106859,3 + 1,25)}{8711,43 + 1784,27 + 106859,3 + 13381,67}$$

$$= 1,502$$

à 544°C, elle devient: $d_s = \frac{1,502 \cdot (273 + 20)}{273 + 544} = 0,539$

La densité moyenne:

$$d = \frac{0,573 + 0,539}{2} = 0,556$$

Perte de charge dans la 2ème couche:

$$\Delta P = 500 \cdot (2,012)^{1,74} \cdot 0,556 \cdot 0,5429 = 509,3 \text{ mmH}_2\text{O}$$

3ème couche

$$V = 20,60 \text{ m}^3/\text{h}$$

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

$$h = 0,535 \text{ m}$$

$$w = 1,939 \text{ m/s}$$

$$d_e = 0,5883$$

Composition du gaz à la sortie de la couche:

$$G_{\text{SO}_3} = 131196,2 \cdot 0,08 \cdot 0,92 = 9656,04 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$G_{\text{SO}_2} = 131196,2 \cdot 0,08 \cdot (1 - 0,92) = 839,656 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$G_{\text{O}_2} = 131196,2 \cdot 0,1055 \cdot (1 - 0,92 \cdot 0,08/2) = 13331,84 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$G_{\text{H}_2} = 131196,2 \cdot 0,8145 = 106859,3 \text{ m}^3/\text{h}$$

Densité du gaz à 20°C:

$$d_s = \frac{(9656,04 \cdot 3,572) + (839,656 \cdot 2,926) + (13331,84 \cdot 1,978) + (106859,3 \cdot 1,25)}{9656,04 + 839,656 + 106859,3 + 13331,84}$$

$$= 1,506$$

et à 495°C elle devient: $d_s = 0,5748$

La densité moyenne :

$$d = \frac{0,5884 + 0,5748}{2} = 0,582$$

La perte de charge:

$$\Delta P = 500 \cdot (1,939)^{1,74} \cdot 0,582 \cdot 0,535 = 492,396 \text{ mmH}_2\text{O}$$

4ème couche

$$V = 37,44 \text{ m}^3$$

$$h = 0,745 \text{ m}$$

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

$$w = 1,835 \text{ m/s}$$

$$d_e = 0,6188$$

Composition du gaz à la sortie de la 4ème couche

$$G_{\text{SO}_3} = 10096,86 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$G_{\text{SO}_2} = 398,836 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$G_{\text{O}_2} = 8792,77 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$G_{N_2} = 106859,3 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$d_s = \frac{(10096,86 \cdot 3,572) + (398,836 \cdot 2,926) + (8792,77 \cdot 1,978) + (106859,3 \cdot 1,25)}{10096,86 + 398,836 + 8792,77 + 106859,3}$$

$$= 1,492 \text{ à } 20^\circ\text{C}$$

à 455°C on a : $d_s = 0,600$

$$\text{La densité moyenne : } d = \frac{0,600 + 0,619}{2} = 0,6097$$

$$\begin{aligned} \text{La perte de charge : } \Delta P &= 500 \cdot (1,835)^{1,74} \cdot 0,6097 \cdot 0,745 \\ &= 653 \text{ mmH}_2\text{O} \end{aligned}$$

TABLEAU RECAPITULATIF :

Couche N°		1		2	3	4
Position de la couche		verticale	Horizontale	Horizontale	Horizontale	Horizontale
Volume V (m ³)		56,03	56,03	27,29	20,60	37,44
Température à l'entrée (°C)		440	440	488	475	440
Température à la sortie (°C)		573	573	544	495	455
Vitesse moyenne du gaz w (m/s)		1,735	2,2	2,012	1,939	1,835
Composition de gaz à la sortie de la couche	G _{SO₃} (m ³ /h)	6297,42		8711,43	9656,04	10096,86
	G _{SO₂} (m ³ /h)	4198,28		1784,27	839,656	398,836
	G _{O₂} (m ³ /h)	13176,82		13381,67	13331,84	8792,77
	G _{N₂} (m ³ /h)	106859,3		106859,3	106859,3	106859,3
d _e		0,520		0,573	0,588	0,6188
d _s		0,516		0,539	0,575	0,600
d		0,518		0,556	0,582	0,610
h (m)		0,7	1,115	0,543	0,535	0,745
ΔP (mm H ₂ O)		472,83	1141,298	509,3	492,396	653,13

Dans ce tableau, on voit bien pour la tierce couche que la perte de charge de la couche verticale est moins de la moitié que celle de la couche horizontale. Il est donc avantageux d'utiliser cette couche verticale car, au même débit de gaz, elle économise l'énergie électrique qu'on devrait dépenser pour la couche horizontale.

CALCUL DES ECHANGEURS DE CHALEUR POUR L'APPAREIL DE CONTACT

Dans tout calcul d'échangeur de chaleur, le but est d'obtenir la récupération d'une certaine quantité de chaleur dans des conditions économiques optimales qui sont un compromis entre les frais d'investissement et les frais opératoires. On calculera la surface de contact.

L'appareil de contact étudié comportera quatre échangeurs de chaleur à faisceau. On donnera un exemple de calcul détaillé pour l'un des échangeurs et on regroupera les calculs des autres échangeurs dans un tableau.

On désignera respectivement comme échangeurs N° 1,2,3,4, les échangeurs de chaleur se trouvant successivement sur le passage de gaz de la première couche de catalyseur à la sortie de la quatrième couche.

Echangeur de chaleur N° 1

Choix des normes :

Le faisceau de cet échangeur est constitué des tubes qui forment une classe spéciale répondant aux spécifications (9). Le diamètre nominal correspond au diamètre extérieur pour lequel les tolérances sont sévères. Les épaisseurs des tubes sont normalisées selon les calibres B.W.G (Birmingham Wire Gage). On utilisera ici les tubes de calibre 14 B.W.G, d'épaisseur $e = 2,10$ mm

.de diamètre extérieur : $OD = 25,4$ mm

.de diamètre intérieur : $ID = 21,18$ mm

.de disposition en pas triangulaire : $P = 31,75$ mm

.de Section : $a_t = 3,523$ cm²

.nombre de tubes : $N_t = 736$

.surface extérieure : $a_o = 0,0798$ m²/m

.surface intérieure : $a_i = 0,0665$ m²/m

Côté calandre :

.de diamètre intérieure : $D_c = 99$ cm

.espacement entre deux chicanes : $B = 30,5$ cm

LE faisceau des tubes porte des chicanes transversales qui ont pour but d'allonger le chemin du fluide circulant dans les calandres et d'améliorer ainsi le transfert à l'extérieur du tube par accroissement de la surface.

BILAN THERMIQUE

Quelque soit le type d'appareil utilisé, si l'on ne prend en considération que les conditions d'entrée et de sortie des fluides il est possible d'établir le bilan thermique global de l'appareil en écrivant que la quantité de chaleur Q perdue par le fluide chaud est égale à celle prise par le fluide froid, si l'on néglige les pertes de chaleur. Dans la pratique industrielle, on suppose que le régime est permanent et les débits sont constants et par conséquent la température en chaque point est indépendante du temps.

$$Q = U.A.\Delta t_m = M.C.(T_1 - T_2) = m.c.(t_2 - t_1)$$

où A = surface totale d'échange offerte par l'appareil

U = coefficient de transfert global

Δt_m = différence de température moyenne entre les deux fluides

M et m = débits massique respectifs du fluide chaud et froid

T_1 et t_1 = températures d'entrée respectives du fluide chaud et froid

T_2 et t_2 = températures de sortie respectives du fluide chaud et froid.

C et c = capacité calorifique respectives du fluide chaud et froid.

Différence de température moyenne

La détermination de la différence de température moyenne entre les deux fluides a été étudiée par Underwood et présentée sous sa forme définitive par Nagle, Bowman et Muller.

En se reportant à l'ouvrage de Kern, on a l'expression suivante:

$$Q = U.A.\Delta t_m = U.A.F.(DTLM)$$

où DTLM est la différence de température logarithmique moyenne:

$$DTLM = \frac{t_1 - t_2}{\ln \frac{t_1}{t_2}}$$

$$\text{avec } t_1 = T_1 - t_2$$

$$t_2 = T_2 - t_1$$

F est le facteur de correction:

$$F = \frac{\sqrt{R^2 + I} \cdot \log \frac{I - E}{I - ER}}{(R - I) \cdot \log \frac{2 - E(R + I - \sqrt{R^2 + I})}{2 - E(R + I + \sqrt{R^2 + I})}} \quad (a)$$

avec $R = \frac{T_I - T_2}{t_2 - t_I}$ $E = \frac{t_2 - t_I}{T_I - t_I}$

Gaz chaud:

-Débit massique: $M = G \cdot d$

-Masse volumique moyenne à $T = 500^\circ\text{C}$

$$d = \frac{d_s + d_e}{2} = 0,544 \text{ kg/m}^3$$

-Débit volumique: $G = 130531,83 \text{ m}^3/\text{h}$

D'où:

$$M = 130531 \cdot 0,544 = 71,009 \cdot 10^3 \text{ kg/h}$$

-Capacité calorifique des constituants à $T = 500^\circ\text{C}$ tirée du tableau (N° 1) à l'annexe:

	N_2	O_2	SO_2
$c(\text{kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C})$	0,266	0,250	0,193

La capacité calorifique moyenne du gaz sera:

$$c = \frac{c_{\text{N}_2} \cdot G_{\text{N}_2} + c_{\text{O}_2} \cdot G_{\text{O}_2} + c_{\text{SO}_2} \cdot G_{\text{SO}_2} + c_{\text{SO}_3} \cdot G_{\text{SO}_3}}{G_{\text{N}_2} + G_{\text{O}_2} + G_{\text{SO}_2} + G_{\text{SO}_3}}$$

où $G_{\text{N}_2} = 106859,3 \text{ m}^3/\text{h}$

$$G_{O_2} = 6297,42 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$G_{SO_2} = 4198,82 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$G_{SO_3} = 13176,82 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$c = 0,258 \text{ kcal}/^\circ\text{C} \cdot \text{kg}$$

La quantité de chaleur cédée

$$Q = M.C.(T_2 - T_1)$$

$$= 71009,31 \cdot 0,258 \cdot (573 - 488) = 1557234,17 \text{ kcal/h}$$

Gaz froid

-Débit volumique: $G = 131196,2 \text{ m}^3/\text{h}$

-Masse volumique à $t = 200^\circ\text{C}$: $d = 0,9$

-Masse volumique à $t = 440^\circ\text{C}$: $d = 0,520 \text{ kg}/\text{m}^3$

-Masse volumique moyenne : $d = 0,712 \text{ kg}/\text{m}^3$

-Capacité calorifique:

$$c = \frac{(0,266 \cdot 81,45) + (0,25 \cdot 10,55) + (0,193 \cdot 8)}{100}$$

$$c = 0,258 \text{ kcal}/\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

La quantité de chaleur reçue est égale à celle cédée par le gaz chaud:

$$Q = m.c.(t_2 - t_1) = M.C.(T_1 - T_2) = 1557234,17 \text{ kcal/h}$$

$$t_1 = t_2 - \frac{1557234,17}{93478,4 \cdot 0,258} = 375,5 \text{ }^\circ\text{C}$$

Tableau récapitulatif de températures de l'échangeur N°1:

Gas chaud		Gas froid	Différences
$T_1 = 573 \text{ °C}$	Température supérieure	$t_2 = 440 \text{ °C}$	133 °C
$T_2 = 488 \text{ °C}$	Température inférieure	$t_1 = 375,5 \text{ °C}$	112,5 °C
85 °C	Différence	64,5 °C	20,5 °C

-Calcul de la différence de température logarithmique moyenne (DTLM)

$$T_1 - t_2 = 133 \text{ °C}$$

$$T_2 - t_1 = 112,5 \text{ °C}$$

$$DTLM = \frac{133 - 112,5}{\ln \frac{133}{112,5}} = 122,46 \text{ °C}$$

$$R = \frac{573 - 488}{440 - 375,5} = 1,318$$

$$E = \frac{440,0 - 375,5}{573 - 375,5} = 0,326$$

A partir du graphe (N° 3) à l'annexe ou de l'expression (a) on trouve la valeur de $F = 0,97$

$$t_m \approx F \cdot (DTLM) = 115,11 \text{ °C}$$

Côté calandre : Gas froid

Calcul du coefficient de film externe : h_o

Aire de passage transversal entre deux chicanes (9)

$$a_{ct} = \frac{ID \cdot (P - OD) \cdot B}{P}$$

$$a_{ct} = \frac{990 \cdot (31,76 - 25,4) \cdot 305}{31,76} = 60466,057 \text{ mm}^2$$

ESTIMATION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT GLOBAL:

Côté tube : Gaz chaud

Calcul du coefficient de film interne

- Section du tube $a_t = 3,5226 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

Nombre de passes : $n_t = 2$

- Nombre de tubes : $N_t = 736$

- Section totale des tubes par passe : $a = \frac{a_t \cdot N_t}{n_t} = 0,1296 \text{ m}^2$

- Vitesse massique : $V_t = \frac{M}{a} = 547911,26 \text{ kg/h.m}^2$

- Viscosité des constituants du gaz à $t = 530 \text{ }^\circ\text{C}$ d'après la table (N°1) se trouvant dans l'annexe

$$\mu_{N_2} = 0,0347 \text{ cpo}$$

$$\mu_{O_2} = 0,0413 \text{ cpo}$$

$$\mu_{SO_2} = 0,0324 \text{ cpo}$$

La viscosité moyenne du gaz sera :

$$\mu = \frac{(0,035 \cdot 106859) + (0,0413 \cdot 13176,82) + (0,032 \cdot (6297,41 + 4198))}{106859,3 + 13176,82 + 6297,42 + 4198,28}$$

$$= 0,0352 \text{ cpo}$$

$$= 1,267 \cdot 10^{-1} \cdot \text{kg/m.h}$$

$$\text{- Nombre de Reynolds : } Re = \frac{ID \cdot V_t}{\mu}$$

$$= 9,1592 \cdot 10^4$$

$$\text{- Fonction de transfert : } j_H = \frac{h_i \cdot ID}{k} \cdot \left(\frac{c \cdot \mu}{k} \right)^{-1/3}$$

où k = conductivité thermique du gaz

A la température $T_m = 530,5 \text{ }^\circ\text{C}$, on obtient d'après la table (N° 4) se trouvant à l'annexe :

$$k_{\text{SO}_2} = 0,0537 \text{ kcal/h.m.}^\circ\text{C}$$

$$k_{\text{O}_2} = 0,054 \text{ kcal/h.m.}^\circ\text{C}$$

$$k_{\text{N}_2} = 0,049 \text{ kcal/h.m.}^\circ\text{C}$$

La conductivité thermique moyenne du gaz sera :

$$k = \frac{(0,049 \cdot 106859,3) + (0,054 \cdot 13176,82) + (0,0537 \cdot 10495,7)}{106859,3 + 13176,82 + 10495,7}$$

$$= 0,0499 \text{ kcal/m.h.}^\circ\text{C}$$

En multipliant j_H par $\frac{k}{ID} \cdot \left(\frac{c \cdot u}{k}\right)^{1/3}$, on a :

$$h_i = j_H \cdot \frac{k}{ID} \cdot \left(\frac{c \cdot u}{k}\right)^{1/3}$$

D'après la figure (N° 4) à l'annexe, la valeur de la fonction de transfert pour $Re = 9,15 \cdot 10^4$ est de : $j_H = 251$

Par suite la valeur du coefficient de film interne sera :

$$h_i = 513,58 \text{ kcal/h.m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$$

On convient de choisir, en référence, la surface extérieure du tube, ce qui amène à corriger le coefficient du film interne, en le multipliant par le rapport $\frac{ID}{OD}$ des diamètres intérieurs et extérieurs des tubes.

Ce coefficient de film interne corrigé s'écrira :

$$h_{i0} = h_i \cdot \frac{ID}{OD} = 513,58 \cdot \frac{2,118 \cdot 10^{-2}}{2,54 \cdot 10^{-2}}$$

$$h_{i0} = 428,25 \text{ kcal/h.m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$$

Côté calandre : gaz froid

Calcul du coefficient de film externe: h_o

-Aire de passage transversal entre deux chicanes (9):

$$a_{ot} = \frac{ID \cdot (P-OD) \cdot B}{P}$$

$$a_{ot} = 60466,057 \text{ mm}^2$$

-vitesse massique transversale:

$$V_s = M/a_{ot} = 1,546 \cdot 10^6 \text{ kg/h.m}^2$$

A la température moyenne $t_m = 407,75^\circ\text{C}$

Les viscosités des constituants des gaz d'après la table (N°1) à l'annexe sont:

$$\mu_{O_2} = 0,036 \text{ cpo}$$

$$\mu_{N_2} = 0,032 \text{ cpo}$$

$$\mu_{SO_2} = 0,027 \text{ cpo}$$

La viscosité moyenne du gaz sera:

$$\mu = \frac{(0,032 \cdot 81,45) + (0,036 \cdot 10,55) + (0,027 \cdot 8)}{100}$$

$$= 0,032 \text{ cpo}$$

$$= 0,1152 \text{ kg/m.h}$$

Diamètre équivalent D_e pour une disposition en pas triangulaire (

$$D_e = \frac{4 \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot P^2 - \frac{\pi}{8} \cdot OD^2}{\pi \cdot 0,5 \cdot OD}$$

$$= 18,388 \text{ mm}$$

Calcul du nombre de Reynolds :

$$Re_s = \frac{D_e \cdot V_s}{\mu}$$
$$= 2,4677 \cdot 10^5$$

$$\text{Fonction de transfert } j_H = \frac{h_o \cdot D_e}{k} \cdot \left(\frac{c \cdot \mu}{k} \right)^{-1/3}$$

A partir de la figure (N° 1) à l'annexe , on prélève les valeurs de j_H pour $Re_s = 2,4677 \cdot 10^5$ telle que:

$$j_H = 315$$

Conductivité thermique des constituants des gaz à $t_m = 407^\circ C$

$$k_{N_2} = 0,044 \text{ kcal/h.m.}^\circ C$$

$$k_{O_2} = 0,047 \text{ kcal/h.m.}^\circ C$$

$$k_{SO_2} = 0,022 \text{ kcal/h.m.}^\circ C$$

La conductivité thermique moyenne du gaz à cette température sera:

$$k = 0,043 \text{ kcal/h.m.}^\circ C$$

En multipliant j_H par $\frac{k}{D_e} \cdot \left(\frac{0,01}{k} \right)^{1/3}$, on obtient le coefficient de film externe h_o :

$$h_o = j_H \cdot \frac{k}{D_e} \cdot \left(\frac{0,01}{k} \right)^{1/3}$$

$$h_o = 651,17 \text{ kcal/h.m}^2 \cdot ^\circ C$$

Résistances d'encrassement (9) :

Après un certain temps d'utilisation , il se produit des dépôts à l'intérieur et à l'extérieur des tubes et que ces dépôts constituent des résistances R_{si} et R_{so} au transfert de chaleur , de sorte qu'ils font diminuer le coefficient de transfert global. Il est donc indispensable de calculer la surface d'échange de l'appareil pour la valeur minimale admissible de coefficient de transfert quand l'échangeur est sale sinon cette surface devient très rapidement insuffisante pour assurer l'échange Q .

$$\begin{aligned} R_s &= R_{sio} + R_{so} \\ &= 1/2800 \text{ h.m}^2 \cdot ^\circ C/\text{kcal} \end{aligned}$$

Résistance de matériau:

$$R_c = \frac{e}{\lambda} = \frac{2,1 \cdot 10^{-3}}{41} \text{ h.m}^2 \cdot ^\circ C/\text{kcal}$$

Coefficient de transfert global:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_{io}} + \frac{1}{h_o} + R_s + R_o}$$
$$= 256,99 \text{ kcal/h.m.}^\circ\text{C}$$

Estimation de la surface d'échange de l'appareil:

$$\Delta = \frac{Q}{U \cdot t_m} = \frac{1557234,17}{256,99 \cdot 115,11}$$
$$= 52,64 \text{ m}^2$$

TABLEAU DU BILAN THERMIQUE DES ECHANGEURS

ECHANGEUR N°	1	2	3	4
<u>Côté calandre: gaz froid</u>				
Température d'entrée (°C)	375,5	273	327	40
Température de sortie (°C)	440	327	375	273
Différence: $t_2 - t_1$ (°C)	64,5	54	48	233
Densité du gaz	0,712	0,747	0, 676	0,997
Débit massique M (kg/h)	98478,4	98013,18	88722,8	130760,3
Capacité calorifique (kcal/°C.kg)	0,258	0,247	0,250	0,240
Quantité de chaleur reçue Q (kcal/h)	1557234,2	1313053	1058498,5	7312116
<u>Côté tube: gaz chaud</u>				
Température d'entrée (°C)	573	544	495	455
Température de sortie (°C)	488	475	440	197
Différence: $T_1 - T_2$ (°C)	85	69	55	258
Densité de gaz	0,544	0,562	0,597	0,924
Débit massique : M (kg/h)	71009,31	73474	75177,45	116588,3
Capacité calorifique (kcal/°C.kg)	0,258	0,247	0,250	0,240
Quantité de chaleur	1557234,2	1313053,9	1058498,5	7312116

TABLEAU DES VALEURS DE CALCUL DES ECHANGEURS DE CHALEUR

ECHANGEUR N°	1	2	3	4
<u>Choix des normes</u>				
Diamètre extérieur du tube : OD = 1 in	0,0254	0,0254	0,0254	0,0254
Pas triangulaire : P en m	0,03176	0,03176	0,03176	0,03176
Epaisseur : calibre B.W.G	14	14	14	14
Nombre de passes côté tube	2	2	2	2
Nombre de passes côté calandre	1	1	1	1
Espacement entre deux chicanes : B en m	0,305	0,305	0,305	0,305
Diamètre intérieur du calandre en m	0,99	0,99	0,99	0,99
Nombre de tubes : N_t	736	736	736	736
$T_1 - t_2$ (°C)	133	217	120	182
$T_2 - t_1$ (°C)	112,5	202	113	157
DTLM	122,46	209,41	116,46	169,19
Facteur de correction F	0,94	0,986	0,967	0,75
T_m	115,11	206,48	112,6	126,89

SUITE DU TABLEAU DE CALCUL

<u>Côté calandre: gaz froid</u>				
Aire de passage entre 2 chicanes: a_{ot} (m^2)	$60466 \cdot 10^{-6}$	$60466 \cdot 10^{-6}$	$60466 \cdot 10^{-6}$	$60466 \cdot 10^{-6}$
Vitesse massique trans- versale: V_s ($kg/h \cdot m^2$)	$1,546 \cdot 10^6$	$1,52 \cdot 10^6$	$1,467 \cdot 10^6$	$2,162 \cdot 10^6$
$T_m = \frac{t_1 + t_2}{2}$ ($^{\circ}C$)	408	300	351	156,5
Viscosité ($kg/m \cdot h$)	0,1152	0,1008	0,108	0,0805
Diamètre équivalent D_e en m	0,01839	0,01839	0,01839	0,01839
Nombre de Reynolds	$2,467 \cdot 10^5$	$2,957 \cdot 10^5$	$2,498 \cdot 10^5$	$4,94 \cdot 10^5$
Fonction de transfert j_H	315	350	325	450
Conductivité thermique k ($kcal/h \cdot m^2 \cdot ^{\circ}C$)	0,043	0,037	0,0387	0,029
<u>Côté tube : gaz chaud</u>				
Section d'un tube: a_t en m^2	$3,52 \cdot 10^{-4}$	$3,52 \cdot 10^{-4}$	$3,52 \cdot 10^{-4}$	$3,52 \cdot 10^{-4}$
Section totale/passe $a = \frac{N_t \cdot a_t}{n_t}$ en m^2	0,1296	0,1296	0,1296	0,1296
Vitesse massique V_t ($kg/h \cdot m^2$)	547911,26	566929,01	580072,92	899601,08
$T_m = \frac{T_1 + T_2}{2}$	530	509,5	467,5	200

SUITE DU TABLEAU DE CALCUL

Echangeur N°	1	2	3	4
Viscosité (kg/m.h)	0,127	0,1224	0,1152	0,0866
Coefficient de conductivité thermique (kcal/h.m ² .°C)	0,0499	0,0468	0,0447	0,0317
Nombre de Reynolds	4,583.10 ⁴	9,8176.10 ⁴	1,067.10 ⁵	2,20.10 ⁵
Fonction de transfert j_H	140	260	270	280
Diamètre intérieur du tube : ID en m	0,02118	0,02118	0,02118	0,02118
Coefficient de film interne : h_i (kcal/h.m ² .°C)	286,46	504,4	496,07	584,55
$h_{io} = h_i \cdot \frac{ID}{OD}$	238,87	420,598	413,65	487,44
Resistance d'encrassement : R_s ($\frac{h \cdot ^\circ C \cdot m^2}{kcal}$)	5,12.10 ⁻⁵	5,12.10 ⁻⁵	5,12.10 ⁻⁵	5,12.10 ⁻⁵
Coefficient d'échange global : U (kcal/h.m ² .°C)	163,12	240,82	240,08	245,5
Surface d'échange global en m ²	82,93	26,406	36,155	234,72

ABSORPTION:

L'anhydride sulfurique s'absorbe à l'eau dans la phase gazeuse en formant un brouillard constitué de très fines gouttelettes de H_2SO_4 très difficilement récupérables. C'est pourquoi la réaction d'absorption est faite avec de l'acide concentré et non avec de l'eau.

Pour l'absorption de SO_3 sous la forme d'oléum ou d'acide sulfurique, on utilise aujourd'hui des colonnes à remplissage dans lesquelles une hauteur de 2m de corps de remplissage suffit déjà à assurer une absorption complète. Les absorbeurs d'oléum sont des tours en fer, non garnis de maçonnerie, les absorbeurs d'acide sulfurique des tours en fer garnies de maçonnerie anti-acide sur une couche de plomb ou de matière plastique (oppanol, C.P.V. souple). La condition essentielle de l'absorption complète est que l'acide de ruissellement soit reparti sur toute la surface de corps de remplissage. Ces corps de remplissage sont en porcelaine ou en masse de céramique dure dont les formes peuvent être des anneaux de Raschig, les anneaux de Pall et des selles de Berl. On place autant que possible les corps de remplissage de façon qu'une couche non arrosée retienne les gouttes projetées.

Dans une plaque de repartition, en fonte sont placées des pipes en assez grand nombre, à environ 100mm les unes des autres. Ces pipes sont des tubes en porcelaine de 5 à 10mm de diamètre intérieur qui se terminent immédiatement au-dessus ou à l'intérieur de la couche de remplissage. La distance entre le haut des pipes et le niveau de l'acide alimenté dans la plaque de repartition règle la densité du ruissellement.

L'absorption se fait en contre-courant.

On veille en particulier à la concentration de l'acide sulfurique dans les absorbeurs, qui doit être de 98,30% et ne doit pas varier qu'entre les limites de 98 à 98,5% H_2SO_4 . Le contrôle de la concentration se fait à l'aide des titrimètres. Les colonnes à remplissage sont utilisées pour le séchage et l'absorption, à l'exclusion de toutes autres car leur perte de charge est extrêmement faible. En outre ces colonnes peuvent être construites dans n'importe quelle dimension.

--o- C O N C L U S I O N --o--

L'intérêt capital de l'acide sulfurique dans la chimie minérale a donné naissance à de nombreuses installations de fabrication qui actuellement sont presque toutes à procédé de contact . Ces installations diffèrent entre elles par les matières premières : soufre, pyrite , blends , par les produits préparés : oléum ou acide de divers titres et par les catalyseurs et l'appareillage employés .

Les conjonctures économiques et la part chaque jour plus importantes que prennent les matériels dans la rentabilité des unités de production de plus en plus élaborées font qu'il n'est plus possible de discuter "prix et qualité" . En particulier la conception actuelle des appareils est largement influencée par l'augmentation de capacité des installations , la fiabilité et aspect économique conjugué présentement avec la crise de l'énergie .

Dans l'étude de l'installation , il s'avère qu'actuellement on utilise tous les moyens pour diminuer le prix de revient de la production . Ainsi on est amené à considérer le four à lit turbulent pour le grillage de pyrite donnant un bon rendement par son maximum de contact, le convertisseur à couches horizontales et le convertisseur à couches verticales radiales . On a pu constater que l'application de la couche radiale donne une perte de charge inférieure de plus de deux fois par rapport à celle de la couche horizontale . Or cela a un intérêt très appréciable dans une installation car la diminution de perte de charge amène un choix de deux avantages :

- 1) Soit on économise l'énergie pour le transport de gaz .
 - 2) Soit on augmente le volume de gaz à traiter si on veut maintenir la même perte de charge que celle de la couche horizontale .
- Et en plus elle donne moins d'encombrement au sol .

On a pu remarquer aussi qu'il faudrait changer au moins une fois chaque année les catalyseurs de la première couche à cause des conditions néfastes (haute température, présence d'impuretés) sous lesquelles ils fonctionnent (4) , provoquant un arrêt total de la production .

Les conséquences économiques de ces arrêts sont d'autant plus grandes que l'unité est importante , et pour éviter cela on a prévu de mettre en parallèle deux appareils travaillant alternativement .

La réalisation de ces installations pose un ensemble de problème au niveau du dimensionnement et de la technologie des matériels . L'ensemble de ces problèmes doit être résolu à l'aide d'une technique certaine et d'une collaboration étroite entre les exploitants , les bureaux d'étude , les constructeurs et en général par tous ceux qui partagent à la réalisation .

-o- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -o-

- 1- Traité de chimie appliquée - Technologie minérale .
Tome III - 2ème partie . K.Winnacker et L.Kücher
Editions Eyrolles 1964
- 2- La grande industrie chimique minérale - Que sais-je ?
Georges Champetier . Presses Universitaires de France 1947 .
- 3- Nouveau traité de chimie industrielle .Tome 13 - 2ème fascicule.
P.Pascal . Editions Masson & Cie 1951
- 4- Production de l'acide sulfurique . Ameline A-G . Moscou 1967 .
- 5- Le séchage et ses applications industrielles .
Aurelian Dâscaleslu . Dunod - Paris 1969 .
- 6- Etude théorique d'une installation pour la fabrication de
l'acide sulfurique . Chenaf S . Projet Juin 1981 .
- 7- Chemical Engineering Progress (C.E.P) . Mars 1977 .
- 8- Technique moderne . Revue N° 8-9 Août-Septembre 1969 .
- 9- Raffinage et Genie chimique . Tome II . P Whuitier .
Editions Technip - 1972
- 10- Etude des fours pétroliers et pétrochimiques . J.LeNogues .
Société des Editions Technip 1974 .
- 11- Traité de chimie industrielle . Tome 1. Paul Band .
Editions Masson & Cie 1951 .
- 12- Chimie minérale . 17ème édition . A.Dessart - J.Jordogne - J.Paul
Maison d'édition A.DE.Boeck 1975
- 13- Précis de Genie chimique . Pierre Bachmann et Paul Tissot.
Librairie de l'Université Georg . Genève 1981
- 14- Transmission de la chaleur . Mc Adams . Editions Dunod Paris 1964
- 15- Process heat transfert . Kern D.Q
International Student Edition

A N N E X E

=====

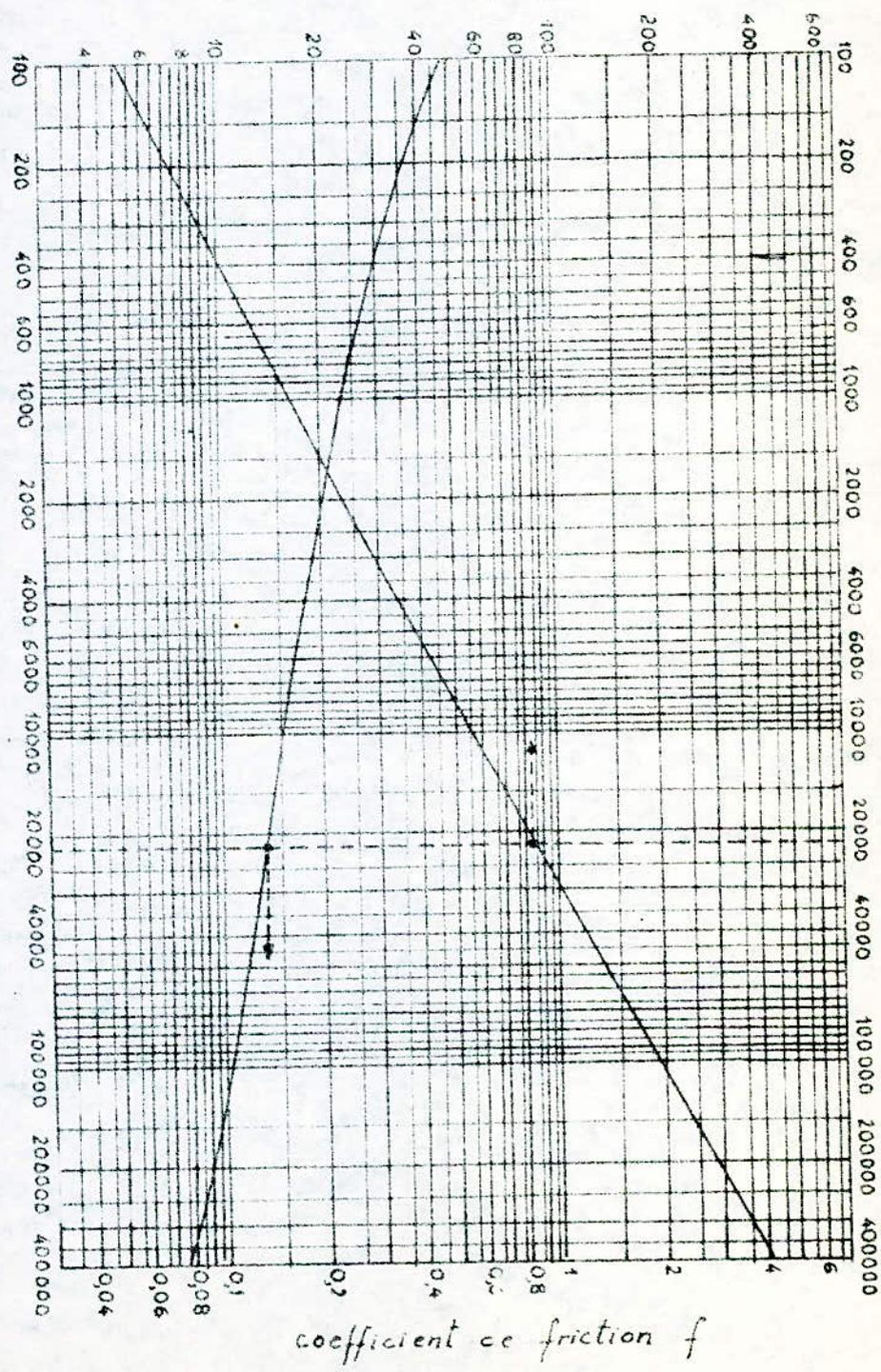
GAZ		TEMPERATURE °C								
		0	100	200	300	400	500	600	700	800
Azote	C	0,243	0,259	0,251	0,255	0,261	0,266	0,272	0,277	0,282
	u	0,0166	0,0203	0,0246	0,028	0,0311	0,034	0,0365	0,039	0,0413
	k	0,0209	0,0271	0,0331	0,038	0,0436	0,048	0,0519	0,0552	0,058
Vapeur d'eau	C	0,444	0,452	0,469	0,478	0,493	0,509	0,526	0,543	0,56
	u	0,0085	0,0123	0,0161	0,020	0,0232	0,027	0,0299	0,0331	0,0361
	k	0,0139	0,0206	0,028	0,037	0,0473	0,058	0,0707	0,0842	0,0988
Air	C	0,24	0,241	0,245	0,25	0,255	0,261	0,266	0,271	0,276
	u	0,0171	0,0218	0,0259	0,029	0,0328	0,036	0,0384	0,0411	0,0437
	k	0,0210	0,0276	0,0338	0,039	0,0448	0,049	0,0535	0,0572	0,0606
Dioxyde de car- bone	C	0,195	0,213	0,237	0,252	0,265	0,276	0,285	0,292	0,298
	u	0,0138	0,0184	0,0226	0,026	0,0299	0,033	0,0362	0,0381	0,0418
	k	0,0126	0,0196	0,0266	0,034	0,0406	0,047	0,0534	0,0592	0,0646
Oxygène	C	0,219	0,223	0,23	0,238	0,245	0,25	0,255	0,259	0,263
	u	0,0192	0,0244	0,029	0,033	0,0369	0,040	0,0435	0,0465	0,0493
	k	0,0212	0,0283	0,035	0,041	0,0473	0,052	0,058	0,0626	0,0668
Oxyde d'azote	C	0,227	0,234	0,241	0,247	0,252	0,258	0,262	0,266	0,271
	u	0,018	0,0229	0,0268	0,031	0,034	0,037	0,04	0,0428	0,0453
	k	0,0178	0,0236	0,0285	0,033	0,0373	0,041	0,045	0,0482	0,0513
Anhydri- de sul- fureux	C	0,145	0,158	0,17	0,18	0,187	0,193	0,197	0,2	0,203
	u	0,0121	0,0161	0,02	0,024	0,0275	0,031	0,035	0,0386	0,0421
	k	0,0072	0,0106	0,0143	0,018	0,0222	0,026	0,0308	0,0353	0,0398

Tableau N°1

TABLEAU N° 2 CARACTERISTIQUES DES TUBES D'ECHANGEURS

Diamètre extérieur (in et mm)	BWG	Epaisseur (mm)	Diamètre intérieur (cm)	Section (cm ²)	Surface extérieur (mm ²)	Surface intérieur (mm ²)
1/2 in (12,7mm)	14	2,10	0,848	0,565	0,0399	0,0266
	16	1,65	0,940	0,694		0,0295
	18	1,24	1,021	0,819		0,0321
3/4 in (19,05mm)	10	3,40	1,224	1,177	0,0598	0,0384
	12	2,77	1,351	1,434		0,0424
	14	2,10	1,483	1,727		0,0466
	16	1,65	1,575	1,948		0,0495
	18	1,24	1,656	2,154		0,0520
1 in (25,4mm)	10	3,40	1,859	2,714	0,0798	0,0584
	12	2,77	1,986	3,098		0,0624
	14	2,10	2,118	3,523		0,0665
	16	1,65	2,210	3,836		0,0694
	18	1,24	2,291	4,122		0,0720
1 1/4 in (31,75mm)	10	3,40	2,494	4,885	0,0997	0,0783
	12	2,77	2,616	5,375		0,0822
	14	2,10	2,743	5,909		0,0862
	16	1,65	2,845	6,357		0,0894
	18	1,24	2,921	6,701		0,0918
1 1/2 in (38,1mm)	10	3,40	3,124	7,665	0,1197	0,0981
	12	2,77	3,251	8,300		0,1021
	14	2,10	3,378	8,962		0,1061
	16	1,65	3,480	9,512		0,1093
	18	1,24	3,556	9,931		0,1171

$$j_h = \frac{h D_e}{\lambda} \left(\frac{c_p \mu}{\lambda} \right)^{-1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{-0,14}$$



Nombre de Reynolds $Re = \frac{OD Gr}{\mu}$

FIG N° 1 : COEFFICIENT DE TRANSFERT ET COEFFICIENT DE FRICTION EN FONCTION DU NOMBRE DE REYNOLDS MODIFIÉ, À L'EXTÉRIEUR DES TUBES.

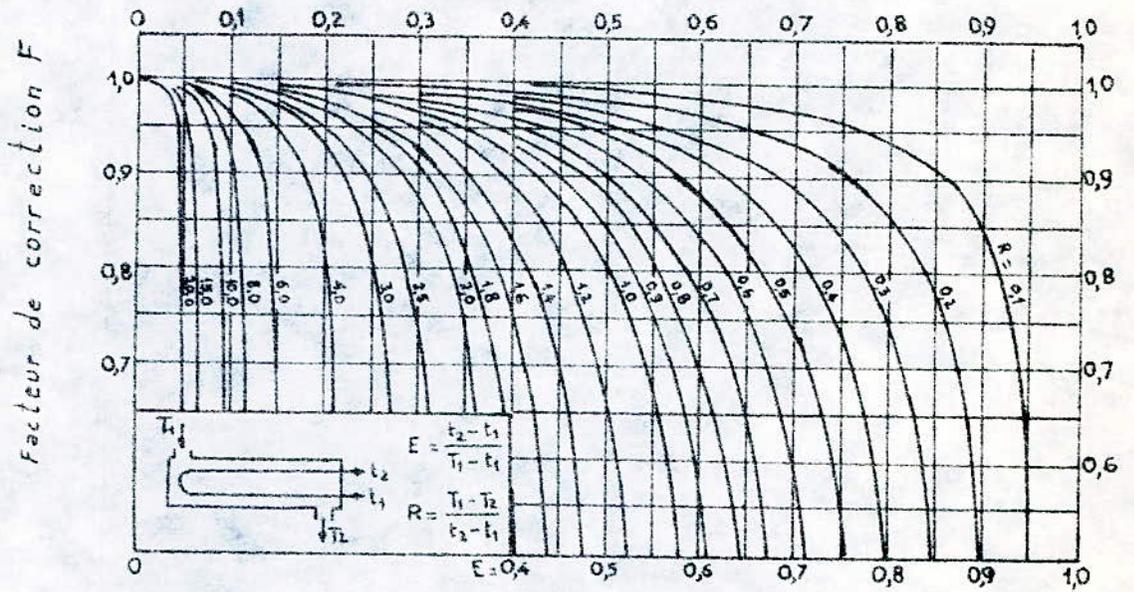


Fig N° 3 : UNE PASSE CÔTÉ CALANDRE , DEUX PASSES (OU PLUS) CÔTÉ TUBES

