

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم
Université Abdelhamid ben Badis de Mostaganem



قسم الكيمياء
Département de chimie

Date de dépôt..... Sous le n° :...../2017

**Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de Master
Spécialité : Analyses Spectrales en Chimie**

Thème

**INFLUENCE DE LA MATIERE
PREMIERE « UFC80 et UREE » SUR
LA PREPARATION DE RUL**

Présenter par : KASSOURI YAMINA

Devant le jury composé de :

Président

Examineur

Encadreur : Mr. BELHAKEM

ANNEE UNIVERSITAIRE 2016/2017

Dédicace

*Tout d'abord louange à dieu, chaque jour de ma vie, de m'avoir
donné la chance*

d'étudier, de suivre la bonne voie et la ligne droite.

Avec toute sincérité et avec tout mon respect je dédie ce travail

- A ma maman

- A mon père

- A mes sœurs : Nawal, Fatma et Aicha

et mes frères : Mohamed et Aissa

- A l'ensemble de la famille

- A mes amis : Fayza, Halima, Laidia et Mohamed amine

*- Tout les professeurs de l'université de science exacte et de
l'informatique*

et tout la promotion « Analyse Spectral »

2016-2017

Yamina

Remerciement

D'Abord je remercie le bon dieu « Allah » le tout puissant pour m'avoir donné le courage, la force et la santé pour réaliser ce modeste travail.

Un très grand merci plus un bisou sur les fronts de mes chers parents pour tous ce qu'ils m'ont offert et pour leur patience.

Il n'est jamais facile pour un étudiant de trouver un stage, c'est pourquoi je remercie tous ceux qui m'a aidé à bien réussir et bénéficier de mon stage au sein de la SONATRACH Division Production ARZEW (Division de production de méthanol et résines synthétiques)

Je tiens à remercier tout particulièrement mon encadreur Mr. BELHAKEM, pour avoir accepté de m'encadrer ainsi que pour son confiance, son soutien et ces précieux conseils

Je tiens à remercier tout particulièrement Mr. OURAGHI OMAR pour son aide, son accueil, ses conseils.

Je remercie également Mr. MAARAF OMAR pour sa confiance, et tous les conseils et conversation fortes utiles.

Je remercie tout le personnel du complexe CP1/Z surtout le service de production du méthanol ainsi que résines et tout le personnel du service laboratoire.

Mes derniers remerciements à mon cher ami et exemple Mr. KHAMMES IBRAHIM

Résumé

Lors de la préparation des résines uréiques liquides et spécifiquement « la colle liquide L10 », il se passe des phénomènes donnant des résultats d'analyse différents légèrement aux designs.

Afin de comprendre certains types de ces phénomènes chimiques « les facteurs influençant sur la qualité de la colle liquide », ma problématique traite un de ces facteurs qui a un effet direct sur la qualité de notre produit qui est : l'influence de la matière première « urée et Formurée » sur la qualité du produit fini la colle liquide.

On procède comme suit :

- Bien comprendre et assisté à des préparations de charge des colle liquides ainsi que comprendre les réactions de polycondensations.
- 13 essais à échelle laboratoire dont j'ai varié la quantité des matières premières « urée et formurée » tout en variant le rapport molaire.
- La substitution de l'urée à 71% par de l'urée granulée lors des essais.
- Une comparaison des quantités des 13 essais et les résultats avec le design ainsi qu'une comparaison entre les charges elle-même « les essais ».
- Interprétations des résultats montrent que la quantité des réactif a un rôle majeur sur la qualité du produit fini la colle L10.

Table des matières

Introduction général	01
Chapitre I : PRESENTATION DU COMPLEXE CP1/Z	
I-1. Introduction	03
I-2. Le CP1/Z comprend les unités suivantes	03
I-3. Organisation du Complexe CP1/Z	03
I-4. Description des départements	03
I-4.1. Département sécurité	03
I-4.2. Département Personnel & Moyens Généraux PMG	04
I-4.3. Département administration/ social (ADM/SOC)	04
I-4.4. Département développements et ressources humaine (DRH)	04
I-4.5. Département finances et juridique (F)	04
I-4.6. Département technico-commerciale (TC)	05
I-4.7. Département maintenance (G)	05
I-4.8. Département approvisionnement (A)	05
I-4.9. Département technique	05
I-4.10. Département production	05
I-4.11. Département résine	06
I-5. Départements De Production	06
I-5.1. Unité Méthanol	06
I-5.1.1. Les propriétés physico – chimiques du méthanol	06
I-5.1.2. Description du procédé de fabrication du méthanol raffiné	06
I-5.1.3. Diagramme du procédé	07
I-5.2. Unité formaldéhyde et formurée	10
I-5.2.1. Description du procédé de Formaldéhyde	10
I-5.2.2. Production du gaz de formaldéhyde	11
I-5.2.3. Production de formaldéhyde liquide à 36% en poids	12
I-5.2.4. Circuit d'huile diathermique	13
I-5.2.5. Le pré-stockge du formaldéhyde	13
I-5.3. L'Urée	14
I-5.3.1. Description du procédé de formuré 80	14
I-5.3.2. Production de formurée 80% en poids	14

I-5.3.3. Le pré-stockage du formurée	16
I-5.4. Description du procédé de fabrication de la colle L10	16
I-5.4.1. Matières premières	17
I-5.4.2. La préparation de la résine	18
I-5.4.3. Remplissage de l'autoclave	18
I-5.4.4. Organigramme descriptive du procédé	19
I-5.4.5. Caractérisation du colle uréique liquide	20
I-5.4.6. Détermination de la densité	20
I-5.4.7. Détermination de la viscosité (η)	21
I-5.4.8. Détermination du pH	22
I-5.4.9. Détermination de l'extrait sec	22
I-5.4.10. Détermination du temps de gel des collants uréiques	22
I-5.4.11. Détermination de la teneur en formaldéhyde libre	23

CHAPITRE II : RESINES UREE FORMOL

Introduction	24
II-1. Résines Urée-Formaldéhyde (UF)	24
II-2. Synthèse et réticulation des résines urée- formaldéhyde	25
II-2.1 Résines UF à basse émission de formaldéhyde	28
II-2.2 Résines UF avec résistance importante à l'hydrolyse	29
II-3. Définition d'un polymère	29
II-3.1. Technique de préparation	29
II-3.2. Réaction de Polycondensation	30
II-3.2.1 Polymérisation de molécules bifonctionnelles	30
II-3.2.2 Polymérisation de molécules de fonctionnalité supérieure à deux	30
II-3.3 La Polycondensation tridimensionnelle	31
II-3.4 Réactions de polyaddition	31
II-3.5. Polyaddition – polycondensation	31
II-4. Caractérisation des résines	32
II-4.1. Détermination de la tolérance à l'eau	32
II-4.2. Caractérisation de la réaction de polycondensation	32
II-5. Condensation urée-formol	33
II-5.1. Facteurs agissant sur la polymérisation de la résine urée formol	33
II-5.2. Degré de polymérisation	33

PARTIE EXPERIMENTALE

III-1. Préparation	35
III-1.1. Préparation de RUL en laboratoire	35
III-1.2. Explication du déroulement des essais	36
III-1.3. Les analyses de l'urée-formol utilisée dans les essais	37
III-2. Comparaison des résultats des essais	37
III-2.2. Résultats d'analyses des essais « 1 et 7 »	38
III-2.3. Influence du rapport molaire final sur le temps de gel	39
III-2.4. Influence du rapport finale sur le formaldéhyde libre	40
III-2.5. Influence du rapport molaire finale sur le résidu sec	40
III-3. Analyse des essais « 4 et 6 »	41
III-3.1. Influence du rapport molaire initiale sur la durée de condensation	41
III-3.2. Influence du temps d'addition de l'urée de correction sur la viscosité	42
III-3.3. Influence du temps d'addition de l'urée de correction sur la viscosité	42
III-3.4. Influence du rapport molaire finale sur le temps de gel	42
III-4. Les cas d'excès et de défaut d'urée	43
III-4.1. Influence de l'urée sur la durée de condensation	43
III-4.2. Evolution de la viscosité en fonction de la polycondensation	44
III-4.3. Résultats d'analyse des essais « 2 et 5 »	45
III-4.4. Influence de l'urée sur le formaldéhyde libre	45
III-4.5. Influence de l'urée sur le temps de gel	46
III-5.1. Influence du rapport molaire initiale sur la durée de condensation	47
III-5.2. L'urée en solution en fonction du temps de gel	48
II-6. Cas d'un léger excès et défaut de formaldéhyde	49
III-7. Important excès et défaut de formaldéhyde	50
III-8. Différence entre deux essais d'excès de formaldéhyde	51
III-9. Différence entre deux essais de défaut de formaldéhyde	51
III-10. Conclusion	53
Conclusion	54
Références bibliographique	
Annexe	

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Les valeurs de PH, densité et viscosité

Tableau I.2 : Formurée à 80% (UF 80)

Tableau I.3 : Urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Tableau I.4 : Charges d'autoclave

Tableau I.5: Spécification de la colle uréique liquide L10

Tableau II.1: Les caractéristiques des résines UF (échantillons I à IV)

Tableau III.1 : Les analyses de l'urée-formol utilisée dans les essais

Tableau III.2 : Comparaison entre essai « 1 et 7 »

Tableau III.3 : Résultats d'analyses des essais « 1 et 7 »

Tableau III.4 : Essai 4 et 6 (même rapport molaire initial)

Tableau III.5 : Analyses de l'essai 4 et 6

Tableau III.6 : Cas d'excès et de défaut d'urée

Tableau III.7: Analyse essai 2 et 5

Tableau III.8 : Cas de l'urée en solution

Tableau III.9 : Analyse essai 8 et 13

Tableau III.10: Analyse essai 9 et 10

Tableau III.11: Analyse essai 11 et 12

Tableau III.12 : Différence entre deux essais d'excès de formaldéhyde

Tableau III.13 : Différence entre deux essais de défaut de formaldéhyde

Tableau III.14 : Comparaison générale des résultats

Liste des Figures

- Figure I.1** : Organigramme général de processus de méthanol.
- Figure I.2** : Structure du formaldéhyde.
- Figure I.3** : Schéma de procédé de fabrication de F36 et UFC80 « unité 100 ».
- Figure I.4**: Structure de l'urée.
- Figure I.5** : Structure du mono-méthylol-urée.
- Figure I.6** : Colonne d'absorption.
- Figure I.7** : Organigramme descriptive du procédé
- Figure I.8** : Densimètre
- Figure I.9** : Viscosimètre
- Figure I.10** : Appareillage de la détermination de la teneur en formaldéhyde libre
- Figure II.1** : Réaction de synthèse d'une résine UF: phase de méthylation.
- Figure II.2**: Réaction de synthèse d'une résine UF: phase de condensation.
- Figure II.3** : Réseau tridimensionnel d'une résine UF durcie.
- Figure II.4** : Influence du pH sur les réactions d'addition et de condensation de l'urée et du formaldéhyde.
- Figure II.5** : Diagramme de synthèse d'une résine UF.
- Figure I.6** : ^{13}C -RMN d'une résine UF 1 :1,8.
- Figure II.7** : Molécules de fonctionnalité supérieure à deux
- Figure III.1** : Réacteur utilisé pour la synthèse des résines
- Figure III.2** : Comparaison du rapport molaire initial et durée de condensation
- Figure III.3** : Comparaison du rapport molaire final et temps de gel.
- Figure III.4** : Comparaison du rapport final et formaldéhyde libre
- Figure III.5** : Comparaison du rapport final et résidu sec
- Figure III.6** : Comparaison de rapport initial et durée de condensation
- Figure III.7** : Rapport molaire en fonction du temps de gel
- Figure III.8** : Durée de condensation en fonction de la quantité d'urée
- Figure III.9**: Essai 02 évolution de la viscosité (défaut d'urée)
- Figure III.10**: Essai 05 évolution de la viscosité (excès d'urée)
- Figure III.11** : Comparaison entre la quantité d'urée et formaldéhyde libre
- Figure III.12** : Comparaison entre la quantité d'urée et le temps de gel
- Figure III.13** : Comparaison entre le rapport molaire initial et durée de condensation

Figure III.14 : Temps de gel

Figure III.15: Essai 11 évolution de la viscosité (excès de formaldéhyde)

Figure III.16: Essai 12 évolution de la viscosité (défaut de formaldéhyde)

INTRODUCTION GENERAL

Introduction générale

Dans les travaux de menuiserie ou de charpente, la question de l'assemblage des pièces entrant dans la construction d'un ouvrage a toujours été considéré comme extrêmement importante.

Alors que les charpentiers ont recours, en général, à des organes métalliques rarement à la colle, dans la menuiserie et la fabrication du meuble, c'est au collage renforcé ou non par des tenons et mortaises ou par des chevilles de bois, que l'on fait le plus largement appel.

Il est cependant permis de penser que, devant les progrès de la chimie des colles, la charpente arrivera à utiliser, dans une très large mesure, ce mode d'assemblage qui présente des avantages certains.

La colle au contraire à d'autres assemblages présente une bonne répartition des efforts intéresse une surface de plus en plus grande. La colle associe chaque élément à l'élément voisin d'une manière continue, sans qu'il se produise, comme c'est le cas dans les autres modes d'assemblages, une concentration d'efforts au niveau des organes de transmission, nuisible à la bonne tenue de l'assemblage.

Avant la guerre l'utilisation des colles été d'origine animal ou végétale, mais avec le manque de la matière première à la décennie noir, et la modernisation ils tendent au résines synthétique, ces dernier dont la gamme s'accroît sans cesse et qui possèdent la propriété de changer de viscosité par polymérisation, apportent donc des solutions toutes nouvelles aux problèmes de collage.

L'intérêt primordial de ces résines est de donner, par simple dissolution dans un solvant approprié, une solution de colle incolore et visqueuse laissant entre les surfaces du bois, par séchage, évaporation du solvant et polymérisation, un film dur et tendance.

Ces produits de remplacement donnent souvent des résultats supérieurs à ceux obtenus avec les anciennes colles, mais leur technique d'utilisation demande parfois un appareillage un peu différent de celui habituellement employé, ce qui forme un obstacle assez sérieux pour leur emploi.

Parmi les résines synthétiques utilisées comme adhésifs, nous pouvons citer, comme les plus importantes, à l'heure actuelle, les résines à base de formol : phénol-formol, urée-formol, et les résines vinyliques.

Dans le cadre de notre stage de fin d'étude, réalisé au niveau du complexe CP1/Z d'Arzew destiné à la production de méthanol et de résines synthétiques, j'ai essayé de faire

variée les quantités des matières premières pour la préparation de colle uréique liquide dans le cadre:

- D'éviter les problèmes survenus à ça préparation
- Amélioré le produit fini, analyse.

Pour mener à bien ce travail, j'ai divisé cette mémoire en trois chapitres comme suit :

Le premier chapitre présente le complexe pétrochimique, les départements, et les unités de productions actuelle, le deuxième présente la colle d'une manière générale et sa préparation industriellement, et le dernier chapitre cite les essais faite et expose les résultats expérimentaux obtenus dans le but d'en tirer d'éventuelles conclusions.

CHAPITRE I

PRESENTATION DU COMPLEXE

CP1/Z

I-1. Introduction:

Le complexe Méthanol et Résines Synthétique CP1/Z occupe une superficie de 27 hectares sur le plateau de MEHGOUN dominant la baie d'ARZEW à 2 km de la ville située au nord de la raffinerie.

L'objectif de ce complexe est la production du méthanol d'une capacité de 100 000 Tonnes /an, est constitué d'un ensemble d'unités destinées à la fabrication des produits thermodurcissables à base d'Urée – Formol, de phénol et de la Mélamine / Formol.

I-2. Le CP1/Z comprend les unités suivantes:

- Unité Méthanol.
- Unité Formaldéhyde et de Formurée.
- Unité résines phénoliques liquides.
- Unité résines phénoliques en poudre à mouler.
- Unité résines uréiques liquides.
- Unité résines uréiques atomisées.
- Unité résines uréiques en poudre à mouler.
- Unité résines Mélaminiques.
- Unité de traitement des rejets [1].

I-3. Organisation du Complexe CP1/Z :

Le complexe se compose d'une direction, trois (03) sous-directions et de onze départements.

I-4. Description des départements

I-4 .1- Département sécurité

Son but est d'assurer ou de mettre en sécurité le personnel et d'éviter tout risque d'incendie ou d'accidents qui seront la cause de danger sur la vie du personnel ou cause de dommage des installations de production.

Le département sécurité est composé de trois (03) services

Service de surveillance :

Son rôle est le contrôle de toutes personnes ayant accès à l'intérieur du complexe.

Service de prévention :

Son rôle est de prévenir tout risque d'incendie ou d'accident en réglementant par des procédures ou méthodes efficaces le fonctionnement des différents services et département du complexe.

Service d'intervention :

A pour but d'intervenir dans l'immédiat pour faire face à tout danger capable de survenir et cela, par des moyens disponibles et en état de fonctionnement.

Informé de tous les travaux à chaud d'entretien, assister à tous les travaux pur point chaud.

I-4.2- Département Personnel & Moyens Généraux PMG

Il assure :

- Le suivi et le pointage du personnel.
- L'établissement des différentes décisions.
- Préparation de la paie.
- L'accueil et recrutement.
- Il est chargé du transport personnel et de la restauration.

I-4.3- Département administration/ social (ADM/SOC)

Chargé de suivi de la gestion du personnel en matière de prestation. Il est composé de deux services.

- Services administration.
- Service sociale.

I-4.4- Département développements et ressources humaine (DRH)

Sa mission consiste à :

La sélection et recrutement

La planification des effectifs

Concourir la formation et au perfectionnement du personnel d'exécution en vue d'assurer la maîtrise de technique et technologie liée à son champ d'activité.

Suivre les carrières par le biais d'une fiche d'appréciation établie pour chaque agent

I-4.5- Département finances et juridique (F)

Ce département a pour fonction le suivi des opérations financières et juridiques du complexe, il comprend trois (03) services :

- Service comptabilité générale
- Service information de gestion
- Service trésorerie

I-4.6- Département technico-commerciale (TC)

Ce département est chargé de l'élaboration des plans annuels de production en fonction des besoins du marché national et international, de la promotion, de la vente et de la distribution des produits finis, il est composé de trois services :

- Service vente et distribution.
- Service marketing.
- Service Planning Programmation et Expédition.

I-4.7- Département maintenance (G)

Le département maintenance a une importance primordiale dans le complexe Son rôle consiste à maintenir le patrimoine immobilier en bon état pour favoriser la productivité et pour écarter les mauvais rendements des installations et des pannes c'est ce qu'on appelle la prévention systématique. Il est composé de quatre (04) services :

- ✓ Service planning et méthode.
- ✓ Service instrumentation et électricité.
- ✓ Service chaudronnier.
- ✓ Service mécanique.

I-4.8- Département approvisionnement (A)

Son rôle est d'assurer à tout moment la disponibilité des pièces de rechange et de tous les produits nécessaires au bon fonctionnement de l'unité. Il est segmenté en 02 services :

- Service achat.
- Services gestion des stocks.

I-4.9- Département technique

Le département technique est un organisme de 3 services qui permettent au complexe d'atteindre les objectifs de production en assurant la pérennité des unités.

- Service engineering (TE).
- Service inspection (TI).
- Service laboratoire (TL).

I-4.10- Département production

Ce département est relié directement à la sous-direction exploitation, il se charge principalement de la production du Méthanol, englobe deux services :

- Service méthanol.

- Service utilité.

I-4.11- Département résine

Ce département est chargé du procédé de production de toutes sortes de résines synthétiques Il est composé de deux (02) services :

1. Service Phénolique.
2. Service Uréique.

Le complexe CP1/Z produit le méthanol, le formaldéhyde et la résine uréique liquide qui sont tiré l'un de l'autre.

Le Méthanol sert à la fabrication des produits suivants : Formol - Acide Acétique - Protéines (Alimentaires Animale)- Carburants Spéciaux - Solvants (Peintures et Vernis)- divers autres produits.

Le Formol sert à la fabrication des produits suivants :

Résines Thermodurcissables –Produits Pharmaceutiques –Désinfectants –Déodorants – Textiles et d'autres produits.

On s'intéresse dans notre travaille à l'effet de la matière première formaldéhyde «UFC80 » et « Urée» sur la préparation de la résine uréique liquide « RUL ».

I-5. Départements de production

I-5.1. Unité Méthanol

I-5.1.1. Les propriétés physico – chimiques du méthanol :

Le méthanol de formule CH_3OH , est un liquide clair, incolore, possédant une odeur caractéristique température d'ébullition $T = 64,5^\circ\text{C}$, température de fusion $T = 97,8^\circ\text{C}$, densité = 0,7924 à 20°C . Chaleur de vaporisation = 263 Kcal /Kg.

Il est explosif avec l'air comme il représente une perte énergétique d'environ 50 % par rapport au CO_2 . [2]

I-5.1.2. Description du procédé de fabrication du méthanol raffiné :

L'unité méthanol a une capacité de production de 300 T/J avec apport de CO_2 340T/J. On fait la synthèse du méthanol par réaction d'hydrogène sur l'oxyde de carbone (CO) et l'acide carbonique. Ces gaz peuvent être obtenus par le Reforming à la vapeur du gaz naturel.

I-5.1.3. Diagramme du procédé :

La synthèse du méthanol dans cette unité passe par sept sections successives :
100, 200, 300, 400, 500, 600 et 700.

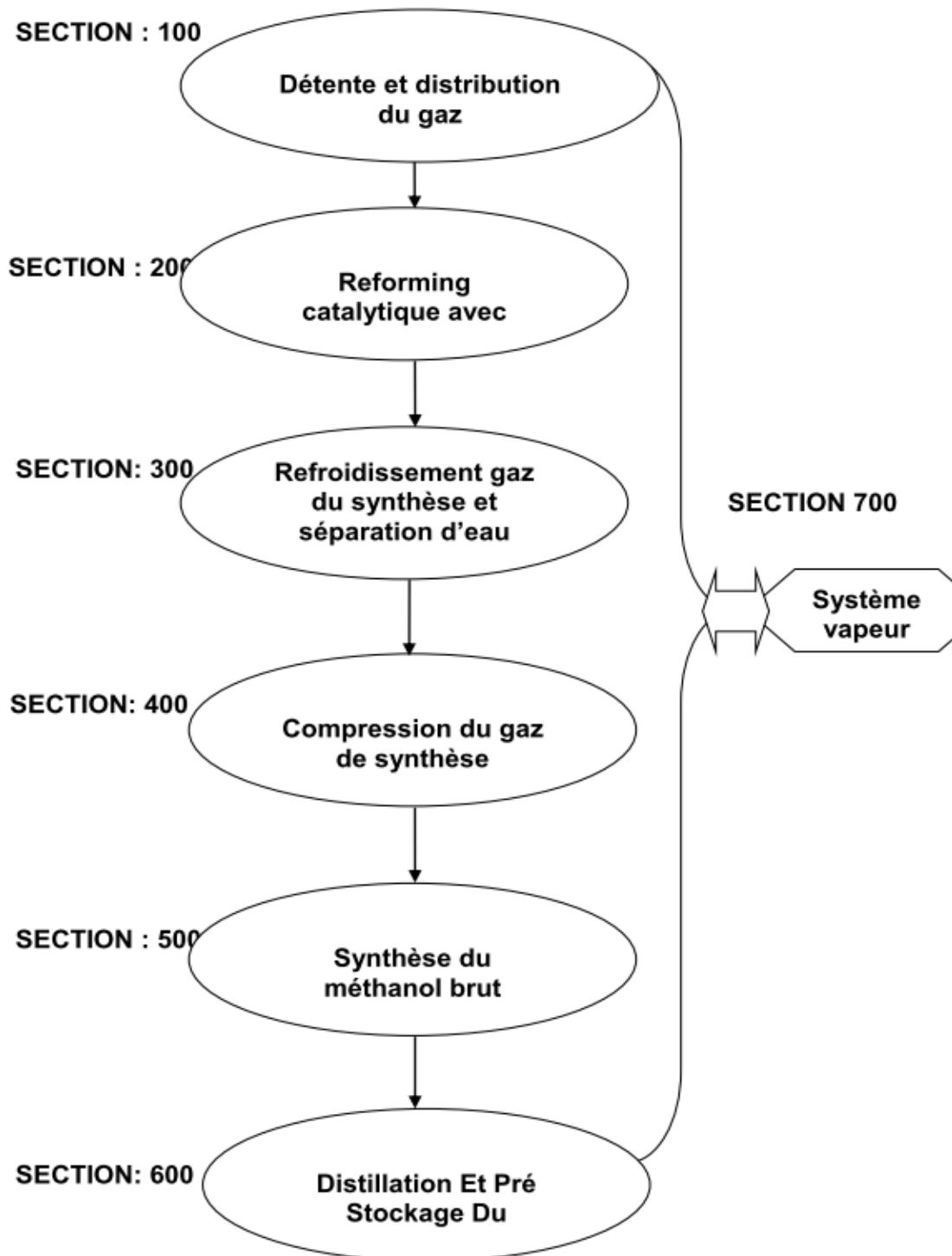


Figure I.1. Organigramme général de processus de méthanol.

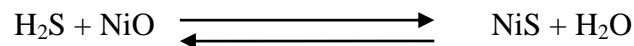
Section 100 : (Distribution Du Gaz Naturel)

D'abord, le gaz naturel qui provient de RTO avec une pression 30 bar s'écoule vers le séparateur (V106) à une pression 28 bar pour que toutes les traces des hydrocarbures liquides seront éliminées.

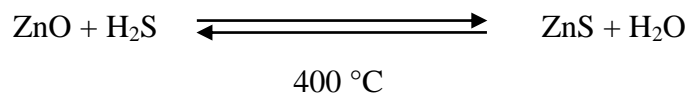
Le gaz naturel sortant du (V106) est réparti et utilisé comme :

- ✓ Gaz combustible dans le four de reforming.
- ✓ Gaz combustible pour les brûleurs auxiliaires.
- ✓ Gaz combustible vers cantine.
- ✓ Gaz de processus.
- ✓ Gaz de blinking.

Le gaz du processus doit passer par un désulfureur, pour éviter l'empoisonnage du catalyseur (NiO) du four de reforming suivant la réaction de destruction :



Le catalyseur dans désulfureur est à base de zinc, la réaction de la désulfuration et la suivante :



La teneur limite du soufre dans le gaz naturel traité ne doit pas dépasser 0,5 ppm.

Section 200 : (Reforming Catalytique)

Le procédé reforming consiste à mélangé le gaz naturel d'alimentation désulfuré et chaud avec de la vapeur, et en faisant réagir le mélange au -dessus d'un catalyseur convenable dans le four de reforming pour produire de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et de gaz carbonique.

Section 300: (Refroidissement Et Élimination de l'eau)

C'est la section de refroidissement et séparation de l'eau ; le gaz de synthèse fabriqué passe par trois échangeurs pour se refroidir, puis il passe par trois séparateurs pour éliminer l'eau condensée. Le gaz de synthèse sort de cette section s'écoule vers la section 400 avec une pression de 17 bar et une température de 35°C.

Section 400 : (La compression du gaz synthèse)

Le gaz de synthèse sortant du (V302) s'écoule vers le compresseur K401 à pression 17,5 bar et à température 40 °C, sera comprimé à 50 bar à deux corps BP et HP .Ce compresseur est entraîné directement par une turbine Q401 à vapeur HP = 80 bar.

Le gaz sortant de compresseur (K401) est mélangé avec le gaz de purge. Sortant du séparateur (V502) de méthanol brut, à une température T = 40°C.

Le mélange passe dans une recirculation (K402) où il est comprimé à une Pression de 52 bar et une température T = 77 °C.

Section 500 : (Synthèse du méthanol)

La production de méthanol à partir du mélange de H₂, CO, CO₂ peut être représenté par les réactions suivantes:



Les réactions sont obtenues par passage du gaz de synthèse comprimé à 50 bar sur un catalyseur spécifique à 270 °C sur un catalyseur spécifique à base de (CuO).

On obtient un taux de réaction suffisant pour donner ≈ 3% de CH₃OH

Après refroidissement le produit raffiné est obtenu après distillation de méthanol brut.

Section 600 : (Distillation)

Le méthanol brut est distillé à travers 02 colonnes (v 601) ; (v602).

Les gaz résiduaire sont extraits au niveau de la 1ere colonne la (v601)

Après élimination des gaz non condensable au niveau de la 1^{ère} colonne (V601) le produit de fond de cette dernière est acheminé vers la 2^{ème} la colonne (V 602) ou toute trace d'eau va être enlevé pour obtenu un méthanol raffiné qui va être récupéré ou sommet de la colonne (ou niveau plateau 59) ou la teneur en eau est inférieur à 0,15% donc méthanol grade A.

Section 700 : (Système De Vapeur)

L'unité méthanol est conçue de telle façon que la plus grande partie de la chaleur perdue, est récupérée dans l'équipement de production de vapeur, qui se trouve dans la section de refroidissement du gaz de la synthèse.

Cette production permet de faire fonctionner les machines les plus importantes au moyen de turbines à vapeur et par conséquent d'économiser l'énergie électrique.

Il y a 3 niveaux de pression de vapeur dans l'unité:

- . La vapeur HP est produite à 88 kg/cm^2 dans le f 208
- . La vapeur MP est fournie pour le four de reforming est de 30 kg/cm^2
- . La vapeur BP est fournie pour les rebouilleurs de l'unité de distillation est de $4,2 \text{ kg/cm}^2$.

I-5.2. Unité formaldéhyde et formurée

I-5.2.1. Description du procédé de Formaldéhyde

L'aldéhyde formique est un produit de la grande industrie chimique qu'on prépare par oxydation ménagée de l'alcool méthylique, il est le plus souvent employé à 36% connu sous le nom du formol.

Le formaldéhyde est un gaz soluble dans l'eau et les solvants organique usuels mais insoluble dans l'éther de pétrole. C'est un gaz toxique, d'odeur très piquante qui peut être stocké à des températures supérieures à $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Il est stabilisé avec le méthanol pour éviter la formation de para formaldéhyde, sa formule moléculaire est:

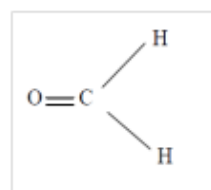
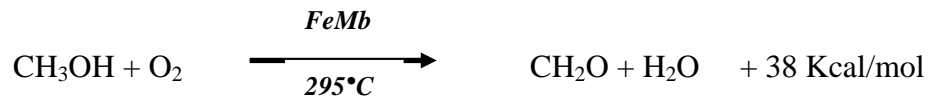


Figure I.2: Structure du formaldéhyde [3]

I-5.2.2. Production du gaz de formaldéhyde

La production de formaldéhyde est basée sur l'oxydation de l'alcool méthylique au-dessus d'un catalyseur à base de fer de molybdate ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$), l'agent d'oxydation est l'oxygène contenu dans l'air, cette réaction est exothermique, représentée par la réaction suivante :



Le gaz total est composé de 75% de gaz recyclé (contrôlé par la vanne MC101) et de 25% d'air frais est aspiré par le ventilateur FP 101 à une température ambiante, puis il est chauffé jusqu'à une température d'environ 170°C dans l'échangeur E102/1 coté calandre (partie inférieure), l'échange thermique est assuré par le gaz de formaldéhyde sortant des deux réacteurs (R101, R102) qui passe à travers les tubes de cet échangeur.

L'air chaud entre dans l'évaporateur E101 rempli des anneaux ou il est mélangé avec le méthanol contrôlé par la vanne XV101 en respectant le rapport méthanol (Méthanol + Air total) de l'ordre de 6,5, ce rapport est très important car le mélange méthanol-air étant explosif au concentration comprise entre 7,5% et 36% qui représentent respectivement la limite d'explosivité inférieure et supérieure du méthanol .[4]

Une injection automatique de la vapeur BP contrôlée par la vannes XV103, est prévue pour chasser le méthanol de l'évaporateur dans le cas où le ventilateur FP101 s'arrête est l'évacuation est assurée par la vanne XV 102.

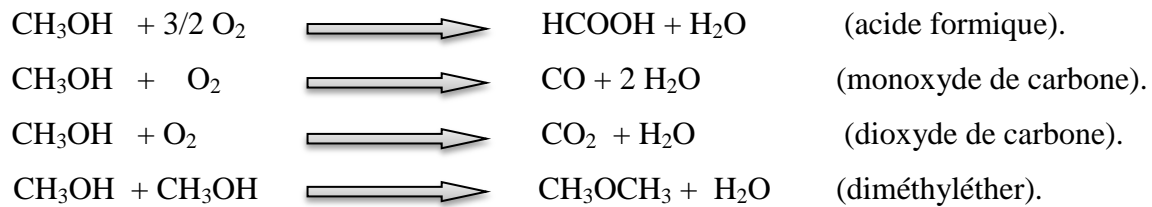
Le gaz chaud (air + méthanol) qui sort de l'évaporateur E101 à une température d'environ 80°C et entre dans L'échangeur E102/2 (partie supérieure) pour être chauffé jusqu'à la température 170°C .

Le gaz total pénètre dans les deux réacteurs (R101, R102) pour produire du formaldéhyde à l'état gazeux, la chaleur cédée par cette réaction est récupérée par l'huile diathermique qui s'écoule dans un circuit spécifique.

Le formaldéhyde sort des deux réacteurs à une température d'environ 295°C pour être refroidi jusqu'à 140°C dans l'échangeur E101 coté tube par les deux fluides l'air total et gaz total, il entre ensuite dans la colonne d'absorption (d'abattage) au niveau du fond de la colonne.

Remarque :

Dans le cas où la température de la réaction est élevée que les normes, ou l'oxydation atteint un stade plus supérieur de la normal et si aussi l'efficacité du catalyseur diminue, on peut avoir des réactions secondaires qui diminuent le rendement de la production par la production des produits indésirables tels que (HCOOH, CO, CO₂, CH₃OCH₃) :

**I-5.2.3. Production de formaldéhyde liquide à 36% en poids**

La colonne d'absorption C101 est composée de trois tronçons de condensation (TC₁, TC₂, TC₃) et 11 plateaux perforés.

Pour l'absorption du formaldéhyde l'injection de l'eau déminée se fait au niveau du 11^{ème} plateau. En descendant l'eau s'enrichit en gaz et le formaldéhyde ascendant s'appauvrit des gaz.

La recirculation du liquide dans la colonne est assurée par :

- Le tronçon TC₃ : assure la déshumidification de gaz sortant des plateaux de manière à en permettre le recyclage à une température ambiante.
- Le tronçon TC₁ : Le liquide est aspiré par la pompe G107 de la cuve de la colonne (C101) à une température de 52°C, ensuite refroidi dans les échangeurs à plaque E103 et E104, puis il entre dans le déversoir du TC1 à une température de 48°C, cette opération s'appelle la mise en circulation du TC1.
- Le tronçon TC₂ : Le liquide est soutiré de la cuve de TC2 par la pompe G108 à une température de 33°C, ensuite refroidi dans l'échangeur à plaque E105, puis il entre dans le déversoir du TC2 à la température 28°C, cette opération s'appelle la mise en circulation du TC2.

I-5.2.4. Circuit d'huile diathermique

L'huile diathermique est une huile colporteur, est utilisée pour absorber la chaleur cédée par la réaction dans les deux réacteurs R101/102.

Dans la marche normale l'huile est aspirée du bac D103 par la pompe G102 et refoulée vers la chaudière EB101, une partie pénètre dans le serpentin de la chaudière pour se refroidir en évaporant une quantité d'eau contenue dans la chaudière, et la deuxième partie by-pass la chaudière. Ensuite l'huile s'écoule vers les deux réacteurs coté calandre pour absorber la chaleur de la réaction et se retourne vers le bac de stockage D103 et comme sa l'huile circule dans un circuit fermé.

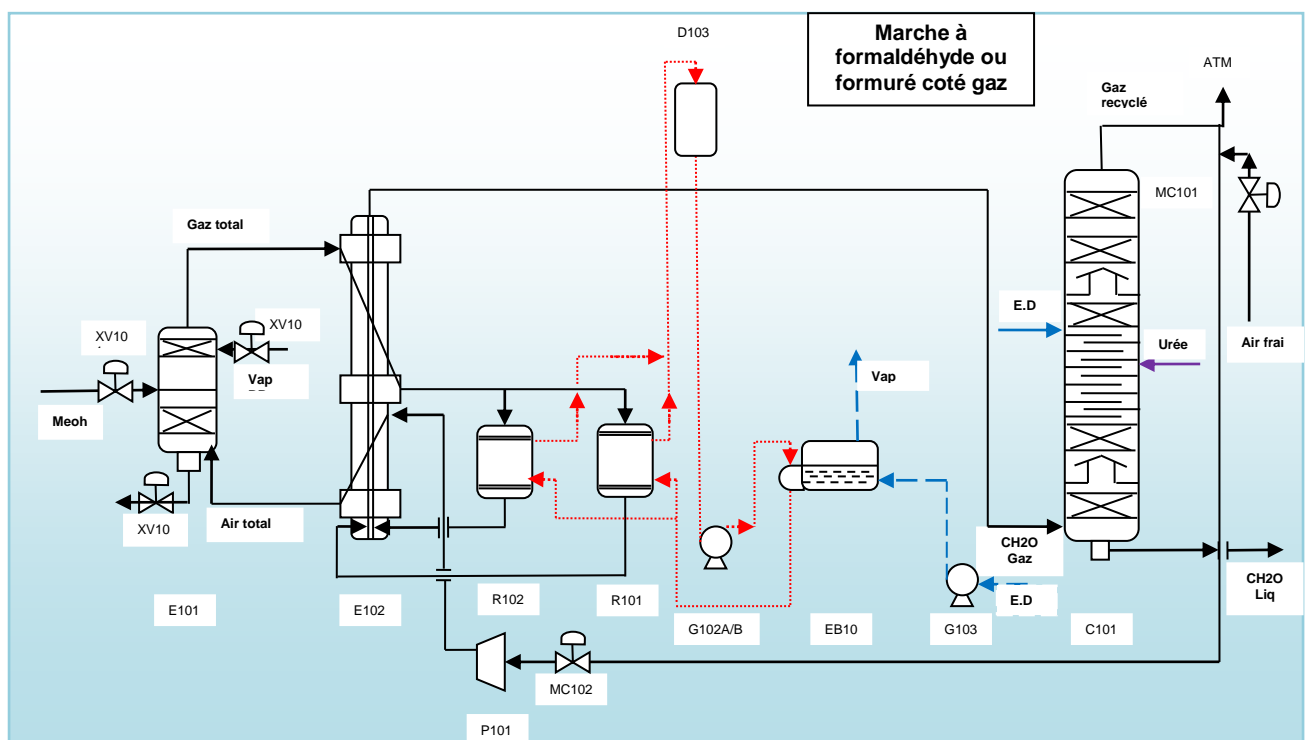


Figure I.3 : Schéma de procédé de fabrication de F36 et UFC80 « unité 100 » [5]

I-5.2.5. Le pré-stockage du formaldéhyde

Le formaldéhyde fabriqué est soutiré du fond de la colonne, dans le cas où le niveau de la colonne dépasse 50% (ligne de soutirage), l'électrovanne LICV 101 s'ouvre automatiquement pour faire circuler le produit à l'aide de la pompe G112 vers le bac de pré-stockage (D113 ou D114) en passant par l'échangeur à plaque E106 pour être refroidi d'avantage.

Le formaldéhyde peut être corrigé pour l'obtenir à 36% en poids en additionnant une quantité d'eau calculée en se basant sur les résultats d'analyse donnés par laboratoire.

I-5.3. L'Urée

C'est une substance utilisée dans l'industrie et l'agriculture (engrais). L'Urée, l'hydrazine de l'acide carbonique a la formule suivante :

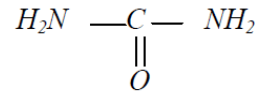


Figure I.4: structure de l'urée [3]

C'est un composé solide sans odeur et incolore, il fond à 132,7°C et qui se dissout facilement dans l'eau, c'est un intermédiaire entre les composés inorganiques et organiques. L'urée est produite à haute température et pression à partir du gaz carbonique et de l'ammoniac (NH₃).

I-5.3.1. Description du procédé de formurée 80

La formurée 80 est obtenue par l'absorption du formaldéhyde gazeux par solution d'urée dans la colonne d'absorption selon la réaction suivante :

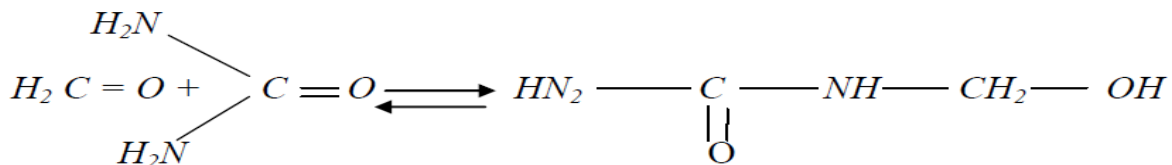


Figure I.5: Structure du mono-méthylol-urée

Pour la production de la formurée on procède de la même manière dans la marche à formaldéhyde dans cette phase.

I-5.3.2. Production de formurée 80% en poids

Pour l'absorption du formaldéhyde, l'injection de l'urée se fait niveau du 07^{ème} plateau.

La recirculation du liquide dans la colonne est assurée par :

-Le tronçon TC₁ : Le liquide est aspiré par la pompe G107 de la cuve de la colonne (C101) à une température de 65°C, ensuite refroidi dans l'échangeur à plaque E103, puis il entre dans le déversoir du TC1 à une température de 60°C, cette opération s'appelle la mise en circulation du TC1.

-Le tronçon TC₂ : Le liquide est sous tiré de la cuve de TC2 par la pompe G108 à une température de 54°C, ensuite refroidi dans l'échangeur à plaque E104, puis il entre dans le

déversoir du TC2 à une température de 48°C, cette opération s'appelle la mise en circulation du TC2.

- Le tronçon TC₃ : Le liquide est sous tiré de la cuve de TC3 par la pompe G109 à une température de 34°C, ensuite refroidi dans l'échangeur à plaque E105, puis il entre dans le déversoir du TC3 à la température de 28°C, cette opération s'appelle la mise en circulation du TC3.

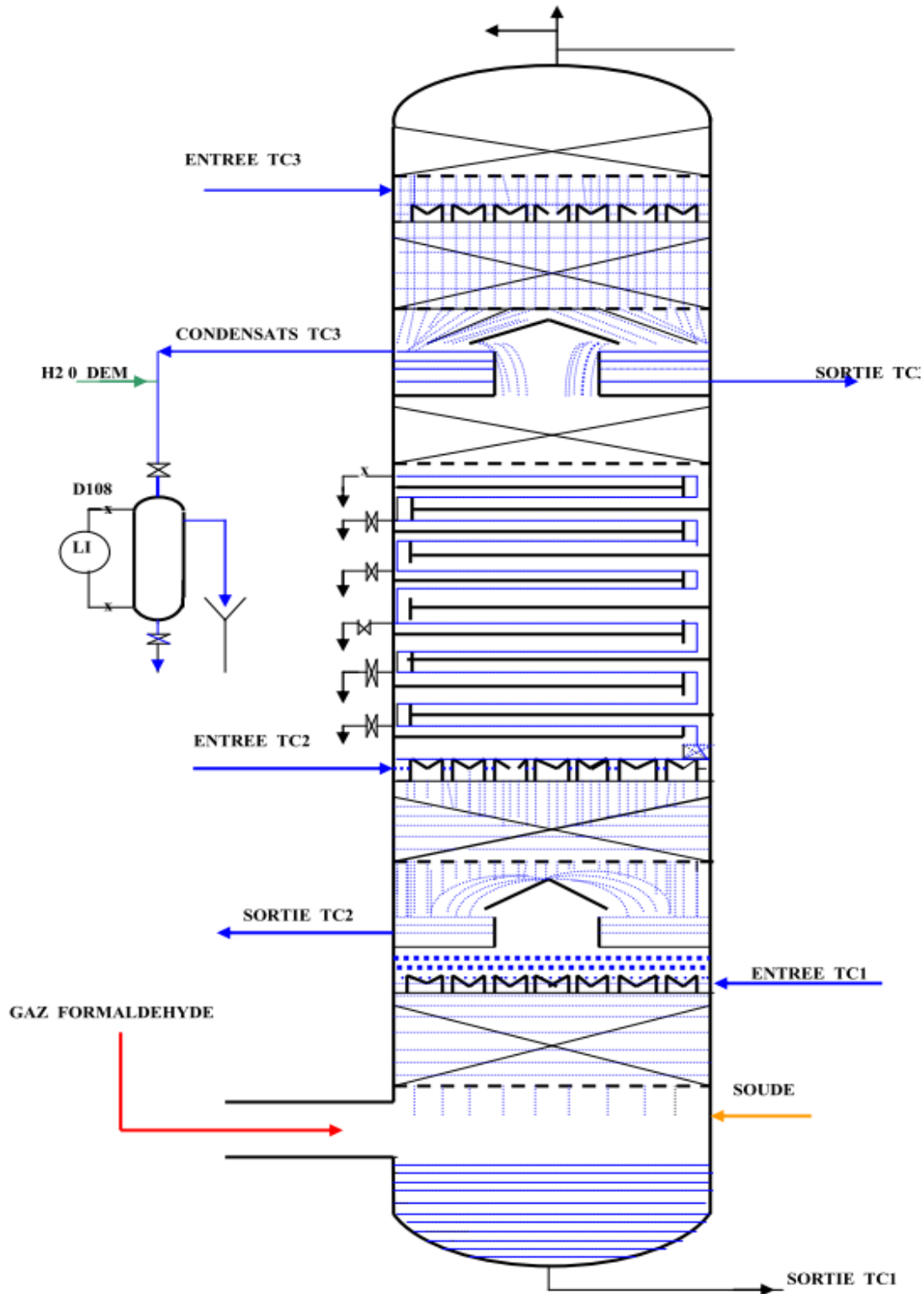


Figure I.6 : Colonne d'absorption

Remarques

- La production de la formurée 80 se déroule dans un milieu alcalin donc une injection de soude à 10% de concentration se fait périodiquement en fonction des analyses de pH au niveau de la colonne C101, le but de travailler dans ce milieu est d'éviter la solidification de la formuré (condensation très avancée de la formurée).

Cette injection se fait par la pompe à doser (à piston) G106 à partir du ballon D110 dans les tronçons TC1 et TC2. Ce ballon est alimenté par la pompe G110 qui aspire la soude du ballon de stockage D109.

- Pour le bon déroulement de la fabrication de la formurée il est nécessaire de faire des analyses périodiques (au niveau de laboratoire de l'unité 100) de pH, densité et viscosité de notre produit, afin d'éviter la solidification de ce dernier.

Tableau I.1: Les valeurs de pH, densité et viscosité

C101 valeur	7 ^{ème} plateau	TC ₁	TC ₂
pH à 20°C	6,8-7,0	7,9-8,00	7,9-8,00
Densité (g/l) à 20°C		1280	1180
Viscosité (cps) à 20°C		150-175	8-10

I-5.3.3. Le pré-stockage du formurée

La formurée fabriquée est soutiré du fond de la colonne, dans le ca ou le niveau de la colonne dépasse 50%, l'électrovanne s'ouvre automatiquement pour faire circuler le produit à l'aide de la pompe G112 vers le bac de pré-stockage (D113 ou D114) en passant par l'échangeur à plaque E106 pour être refroidi d'avantage.

La formurée peut être corrigé pour l'obtenir à 80% en poids en additionnant une quantité d'eau et d'urée calculée en se basant sur les résultats d'analyse donnés par laboratoire.

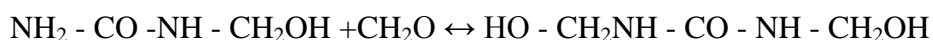
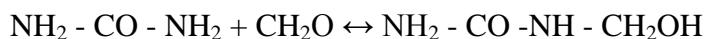
I-5.4. Description du procédé de fabrication de la colle L10

La résine uréique en solution est préparée par polycondensation d'urée-formaldéhyde en autoclave à 90 °C en milieu acide et en présence de sels tampon.

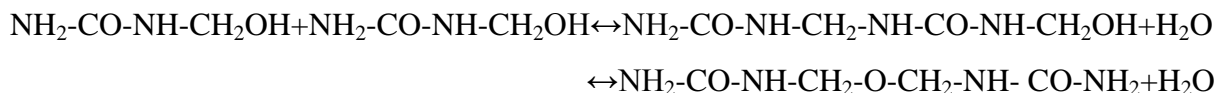
Les deux réactifs urée-formaldéhyde sont introduits suivant le rapport molaire 1:2

Les principales réactions qui ont lieu sont les suivantes:

- Réaction d'addition avec production de mono-méthylol-urée et di-méthylol-urée:



- Réaction de polycondensation entre les produit ci-dessus obtenus avec formation d'eau:



Pont oxyméthylénique

Le processus de polycondensation est interrompu au point voulu, qui est déterminé par la mesure de la viscosité, en déplaçant le pH vers une valeur légèrement alcaline moyennant addition de NaOH.

le produit obtenu est versé dans les réservoirs de finissage ou l'on procède à des additions ultérieures de solution d'urée, de façon à porter le rapport molaire urée-formaldéhyde à la valeur de 1:1,55 et à la mise au point du pH final en ajoutant du NaOH à 30%. [6]

I-5.4.1. Matières premières

Tableau I.2 : formurée à 80% (UF 80) [7]

<i>Analyse</i>	<i>Résultat</i>
Aspect	Clair
Densité à 20°C	1285 - 1295 g/l
CH₂O total	57% - 57,5 %
CH₂O méthylolique	0,5 – 1,5 %
Urée totale	23 – 23,5%
pH à 20°C	6,5 – 7,5
Viscosité à 20°C	155 ± 20 cps

Tableau I.3 : Urée CO(NH₂)₂

<i>Analyse</i>	<i>Résultat</i>
Titre	>98,8%
Ammoniac	< 0,02%
Anhydride carbonique	<0,02%
Humidité	< 0,5%
pH dans la solution de Formaldéhyde	8 – 9,5

- Acide acétique à 80 %

- Titre 79,5 – 80,5%.

- NaOH en solution à 80 %
- Titre 29,5 - 30,5;
- Carbonate < 10%;
- Sulfate de sodium < 0,1%.

I-5.4.2. La préparation de la résine

L'autoclave R601/2 est muni d'un agitateur, une chemise de chauffage et de refroidissement, on verse de la formurée FU80 démarre l'agitation suivit de l'urée 71% selon les quantités fixées, on homogénéise le tout avec l'agitateur.

Les réactifs principaux sont pesés automatiquement dans l'autoclave en moyen d'une balance, tandis que les additifs sont mesurés au niveau des réservoirs d'alimentation D605 et D603.

On chauffe le mélange jusqu'à une température de 65°C, on arrête l'agitation afin d'évaporer les gaz pendant une quinzaine de minute, on ajoute les sels tampon pour stabiliser le pH avec agitation.

On ajoute le catalyseur (CH₃COOH 80%), vu que la réaction se déroule dans un milieu acide, on maintient T à 90°C et un pH de 5,3 - 5,7, on suit l'évolution de la viscosité, lorsque la viscosité atteint 2100 cps on bloque la réaction avec ajout de NaOH à 30% et on refroidit la solution à une T de 55°C et on ajoute la deuxième fraction d'urée 71%, puis on corrige le pH (7,8 - 8,5) et la viscosité (700 - 900 cps) dans le finisseur D608.

I-5.4.3. Remplissage de l'autoclave

Tableau I.4 : Charges d'autoclave

- formurée	11100 Kg
- solution d'urée 71%	5230 Kg
- acide acétique 80%	0,8 Kg
- soude caustique 30%	19,5 Kg
- acide acétique 80%	07 Kg
- soude caustique 30%	27 Kg
- solution d'urée 71% D608	2620 Kg
- soude caustique 30% D608	20 Kg

I-5.4.4. Organigramme descriptive du procédé [5]

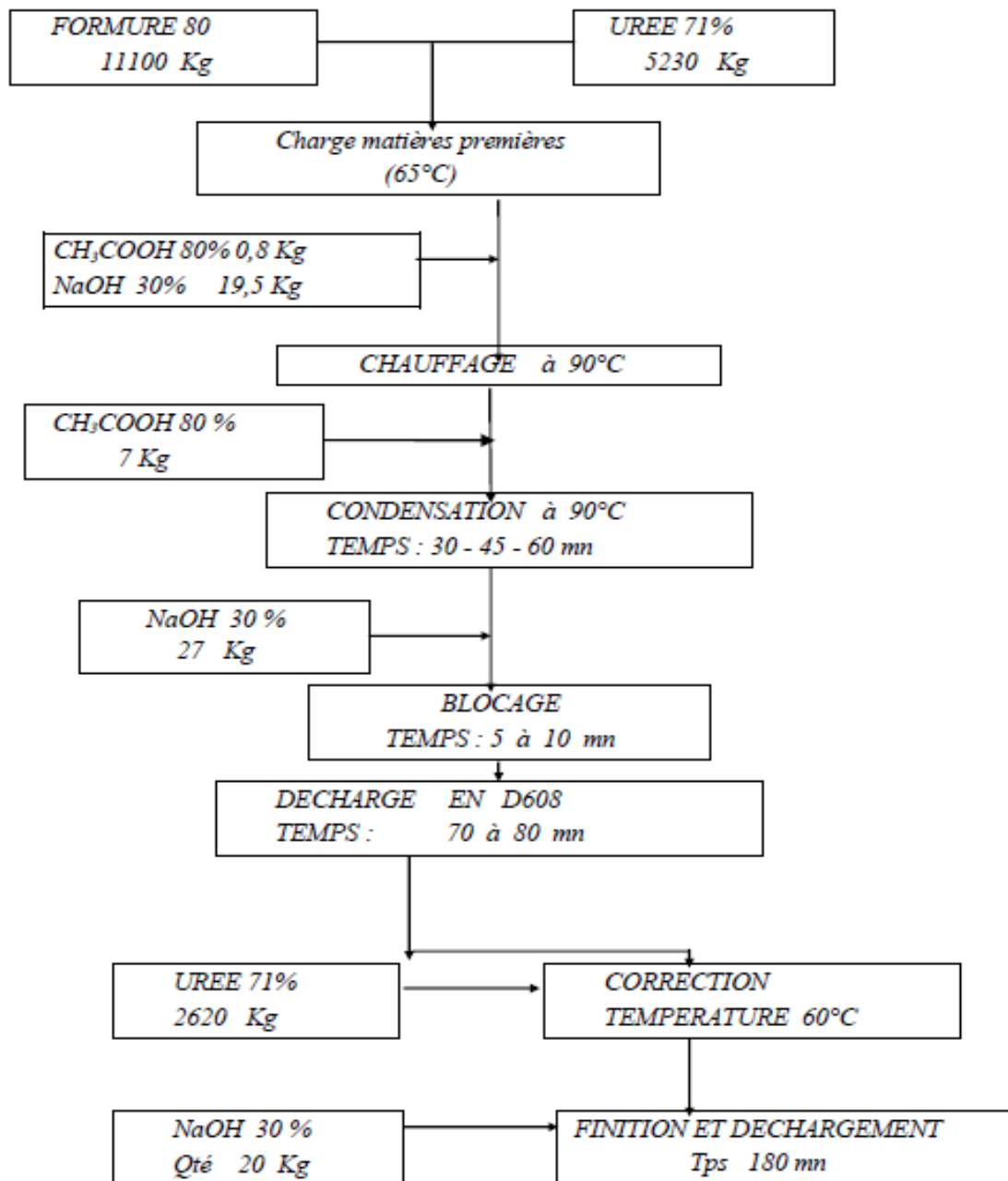


Figure I. 7 : Organigramme descriptive du procédé

I-5.4.5. Caractérisation du colle uréique liquide

Les analyses se font au niveau du laboratoire du CP1Z où la charge doit respecter les spécifications suivantes :

Tableau I.5: Spécification du colle uréique liquide L10 [8]

Analyses	Méthode	Unité de mesure	Spécifications
Aspect	Visuelle	-	Liquide laiteux
pH à 20 à 20°C	21.023	-	7,8 - 8,5
Pds Spécif. à 20°C	31.001	gr/cm ³	1,300
Viscosité à 20°C	33.001	CPS	700 - 900
Formaldéhyde libre	52.078	%	≤0,6
Extrait sec à 120°C	57.007	%	64,0÷66,0
Temps de gel à 100°C	42.027	Secondes	70÷100

I-5.4.6. Détermination de la densité

Ce test a été déterminé selon la norme ASTM D 1298.

On plonge avec précaution le densimètre dans une éprouvette rempli à 3/4 avec le liquide à examiner, et après l'équilibrerons le descendre de deux graduations dans le liquide puis le laisser remonter librement.

L'éprouvette est portée à 20°C ± 1°C (thermostat) et quand le densimètre trouve sa position d'équilibre, on lit le chiffre correspondant au ménisque inférieur.



Figure I.8. : Densimètre

I-5.4.7. Détermination de la viscosité (η)

Elle est déterminée suivant la méthode MA 33.001 de la norme Montedison [8] avec un viscosimètre HÖPPLER composé d'un tube de chute où l'on verse le liquide à examiner qui est complètement entouré d'une chemise dans laquelle on pompe un liquide provenant d'un thermostat, d'une série de billes (verre, acier, tungstène) ayant des caractéristiques différentes (poids, diamètre et densité) qui s'adaptent aux valeurs de viscosité comprises entre 1 cps et 200000 cps. On introduit dans le tube une des billes, on ferme le tube avec un bouchon spécial et puis on chronomètre le temps qu'emploie la bille pour parcourir la partie de tube délimitée par deux marques sur sa paroi (durée de chute T). Si la durée de chute est inférieure à 20 s ou supérieure à 200 s, il faut remplacer la bille dont on s'est servi par une autre de constante diverse (inférieure dans le 1er cas et supérieure dans le deuxième).

La valeur de la viscosité est égale à la valeur du temps de chute de la bille multipliée par le facteur de la bille :

$$V = T \text{ chute} * F \text{ bill}$$



Figure I.9 : Viscosimètre

I-5.4.8. Détermination du pH

Le pH est une mesure de l'acidité ou de la basicité d'une solution. Pendant ce travail, nous avons réalisé les mesures de pH à l'aide du pH-mètre **HANNA instruments pH 209** muni d'une électrode à immersion résistante et d'une sonde pour la mesure de la température. Après calibration, nous avons suivi les variations de pH pendant la synthèse de résine uréique liquide L10.

I-5.4.9. Détermination de l'extrait sec

On appelle extrait sec d'une résine la quantité de matière sèche restant après évaporation totale des composés volatils, exprimé en pourcentage et calculée sur le produit liquide. .

On pèse exactement dans un pèse-filtres, 1,5 g d'échantillon que l'on introduit dans une étuve muni d'un thermostat à 120°C pendant 2h, après refroidissement dans un dessiccateur, l'échantillon a été pesé à 0,0001g près.

Ce test a été réalisé selon la méthode MA 57,007 de la norme Montedison [8].

Résultats :

$$\% \text{ matière sèche} = (A/P) * 100$$

Où

A= poids en grammes d'échantillon séché

P= poids en gramme d'échantillon

Une moyenne est effectuée sur deux prises d'essai

I-5.4.10. Détermination du temps de gel des collants uréiques

Ce test a été réalisé selon la méthode MA 42.027 de la norme Montedison [8].

Généralement, quand on parle du temps de gel, on fait référence au mélange collant contenant la résine et le durcisseur. Le temps de gel décrit le temps qui s'écoule entre l'ajout d'un durcisseur (pour les résines uréiques : NH_4Cl ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) et l'état de gel. Pour déterminer les temps de gel d'un mélange collant, nous mettons 2 g de mélange dans un tube à essais, nous plongeons le tube dans un bécher contenant de l'eau bouillante (100°C) et nous le mélangeons avec une tige jusqu'à ce que l'on atteigne la gélification. Le temps de gel est chronométré à partir de l'immersion du tube dans le bécher jusqu'à la gélification.

I-5.4.11. Détermination de la teneur en formaldéhyde libre

Ce test a été réalisé selon la méthode MA 52,078 de la norme Montedison [8].

On introduit dans un erlenmeyer à 300 ml un échantillon d'environ 10 g pesé avec exactitude de ± 0.001 g, on ajoute 50 ml de dioxane refroidi au préalable dans un bain d'eau de glace.

On maintient l'erlenmeyer dans le bain d'eau de glace pendant 20 mn et puis on ajoute rapidement et sous agitation 30 ml d'acide chlorhydrique 0,5 N et 25 ml de sulfite de sodium refroidi au préalable à la température de la glace fondante.

On ajoute environ 1 ml de thymophtaléine et on titre immédiatement l'excès d'acide chlorhydrique avec l'hydrate de soude 0.5 N jusqu'à l'apparition de la première coloration azur.



Figure I.10 : Appareillage de la détermination de la teneur en formaldéhyde libre.

CHAPITRE II
RESINES UREE-FORMOL

Introduction

L'urée a été découverte en 1824 par Wöhler. La première résine urée-formaldéhyde a été fabriquée aux USA en 1920, mais son utilisation comme colle commerciale débute quelques années plus tard. Il faut attendre la deuxième guerre mondiale pour voir son développement s'accélérer en raison de la pénurie des colles d'origine animale et végétale.

II-1. Résines Urée-Formaldéhyde (UF)

Le développement des résines UF a conduit à des applications très différentes : imprégnation de feuilles décoratives ou production de supports pour circuits imprimés. De nos jours, les résines UF, améliorées ou non, plus ou moins chargées, sont les adhésifs les plus utilisés dans l'industrie du bois.

Au niveau de la mise en application, les résines UF présentent des caractéristiques intéressantes : la gamme étendue de températures lors de la fabrication (généralement de 90 à 200°C), leur vitesse de prise (de quelques secondes à quelques minutes), leur couleur blanche, leur prix relativement peu élevé, et enfin leur possibilité d'utilisation pour chaque essence de bois. [9]

Par contre, le faible tenu en milieu humide ainsi que le dégagement de formaldéhyde limitent l'emploi des résines UF.

Les panneaux de contre-plaqué fabriqués avec des résines UF ne résistent que quelques minutes dans l'eau bouillante et donc ne sont pas capables de résister aux intempéries. Cette détérioration est due à l'hydrolyse des liaisons chimiques qui sont responsables de la réticulation de la résine, c'est-à-dire les ponts méthylène-éther ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) et les ponts méthylène ($-\text{CH}_2-$).

Ce type de collage est donc destiné exclusivement à des usages intérieurs. Pour ce qui concerne l'émission de formaldéhyde provenant des panneaux à base de bois collés avec des résines uréiques, il faut noter que le taux de formaldéhyde, et donc le rapport U : F, est directement lié au degré de polymérisation de la résine UF. [10]

Une augmentation du taux de formaldéhyde (rapport U : F) implique une augmentation du formaldéhyde libre : une résine UF synthétisée avec un rapport urée / formaldéhyde très élevé aura donc beaucoup de groupes méthylol, un degré de polymérisation inférieur, par rapport à une résine de rapport molaire plus bas, et également une résistance mécanique et un taux de formaldéhyde libre plus important que la même résine ayant un rapport urée / formaldéhyde plus faible.

Aujourd'hui, toutes les résines UF employées dans les entreprises de fabrication de panneaux de contre-plaqué ont un rapport molaire U : F de 1 : 1,2, mais leur résistance mécanique serait bien sûr meilleure avec un rapport U : F plus élevé.

II-2. Synthèse et réticulation des résines urée- formaldéhyde

Les produits de base qui sont utilisés dans la fabrication des résines UF sont l'urée et le formaldéhyde. Dans la pratique industrielle, la synthèse du sirop UF est réalisée en deux phases : une étape alcaline de méthylation (la formation de monométhylolurée (1), diméthylolurée (2), triméthylolurée (3)) et une étape acide de condensation. Sur la figure II.1 est schématisée la phase d'addition. Les figures II.2 et II.3 représentent respectivement la phase de condensation et celle de formation du réseau tridimensionnel après durcissement de la résine UF.

Avec un rapport molaire formaldéhyde : urée (F : U) compris entre 1,3 à 2, on obtient un mélange de mono, di ou triméthylolurée et, en théorie, de tétraméthylolurée.

L'addition de chaque groupe méthylol sur l'urée ralentissant l'addition ultérieure d'autres groupes méthylol, la formation de tétraméthylolurée n'a jamais été observée.

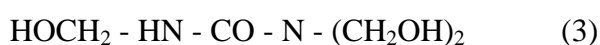


Figure II.1 : Réaction de synthèse d'une résine UF : phase de méthylation.

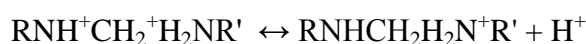
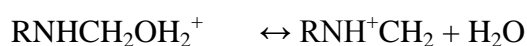
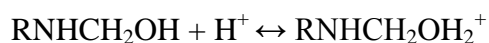


Figure II.2: Réaction de synthèse d'une résine UF: phase de condensation.

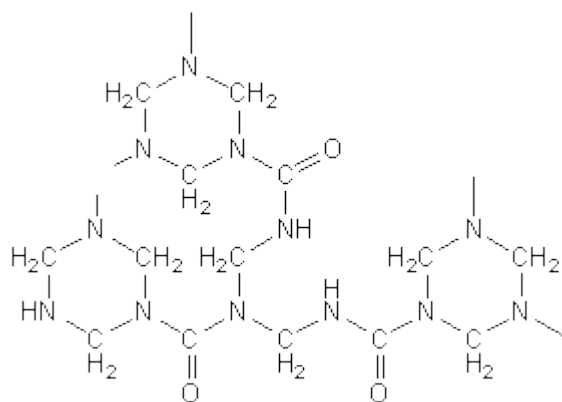


Figure II.3 : Réseau tridimensionnel d'une résine UF durcie. [11]

La formation de méthylolurée en milieu neutre ou alcalin est caractérisée par une première phase rapide et par une réaction plus lente d'addition bimoléculaire réversible.

L'addition est une réaction bimoléculaire avec une énergie d'activation de $54,3 \text{ kJmol}^{-1}$.

L'hydrolyse est une réaction monomoléculaire avec une énergie d'activation de $79,4 \text{ kJmol}^{-1}$.

La vitesse de réaction est fonction du pH (Figure II.4), avec une vitesse minimale dans l'intervalle de pH 5-8 pour un rapport molaire (U: F 1:1) et à pH 6,5 pour un rapport molaire (U: F 1: 2).

La formation de plusieurs espèces de différents poids moléculaires est fonction du temps.

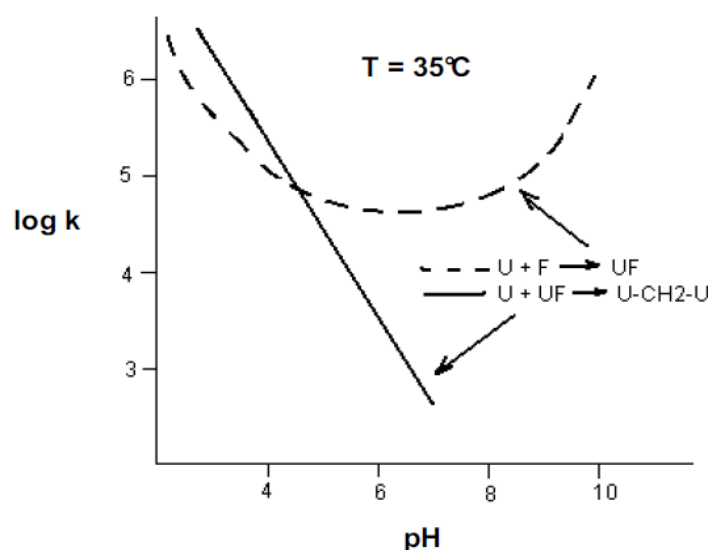


Figure II.4 : Influence du pH sur les réactions d'addition et de condensation de l'urée et du formaldéhyde. [12]

La distribution des poids moléculaires influence les caractéristiques d'adhésion avec le bois.

La valeur de l'énergie spécifique d'adhésion est d'autant plus importante lorsque la fraction de résine méthylolée est plus élevée.

Dans la pratique industrielle, la synthèse d'une résine UF est réalisée en contrôlant la viscosité. La distribution de la masse moléculaire influe sur le "point de tolérance à l'eau" et le temps de gel.

Le rapport molaire F/U influe aussi sur les valeurs de traction perpendiculaire et sur les résultats de l'analyse thermomécanique (TMA) des systèmes adhésifs/bois.

A des valeurs importantes de rapport molaire correspondent les plus fortes valeurs de résistance en traction perpendiculaire des panneaux et, par conséquent, les plus faibles valeurs de déflexion minimale moyenne en TMA.

La préparation suit deux phases : addition et condensation (Figure II.5). L'addition se fait à pH alcalin à partir d'un pré-condensat urée + formaldéhyde (de rapport molaire U : F = 1:2) ou de la formurée (appelée aussi pré-condensat).

Dans la deuxième phase, après formation des produits méthylolés, le système est acidifié par la condensation des méthylolurées entre elles avec l'urée.

En fonction de la viscosité souhaitée, la condensation est stoppée en élevant le pH.

Une deuxième quantité d'urée est additionnée pour arriver à un rapport molaire (U : F = 1 : 1,2 - 1 : 1,4) et réduire l'émission de formaldéhyde libre.

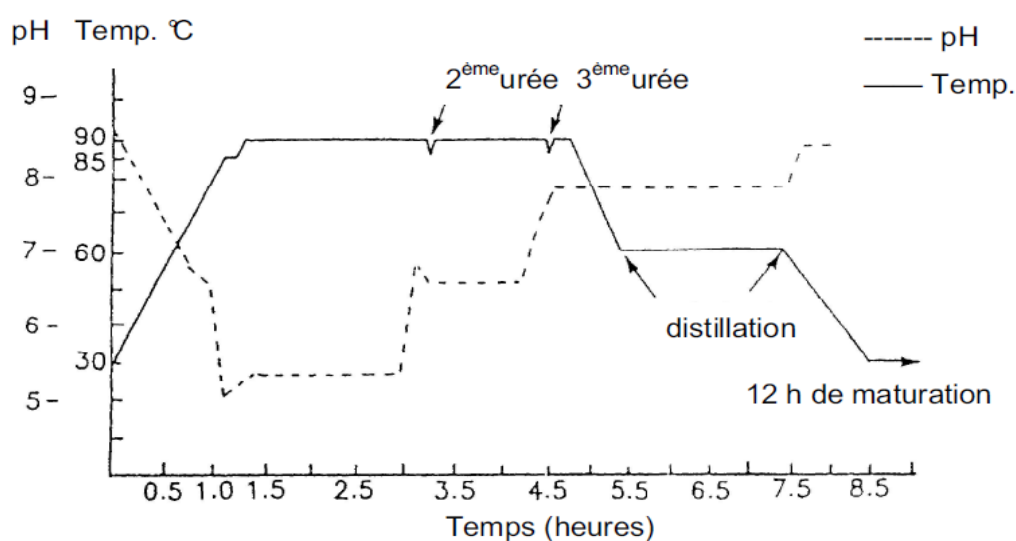


Figure II.5 : Diagramme de synthèse d'une résine UF. [12]

A ce point, la synthèse est bloquée par neutralisation et on obtient un mélange de molécules de différentes longueurs et de poids moléculaires ou de degrés de polymérisation dépendant des conditions de fabrication et de l'usage de la résine.

La réaction entre l'urée et le formaldéhyde conduit à un état stationnaire qui, dans le cas le plus simple de la méthylation de l'urée, est représenté par une constante d'équilibre qui dépend de la concentration des réactifs et de la température:

$$K = k_1/k_2 = [UF] / [U].[F]$$

Dans le cas des résines condensées, il y a un état stationnaire entre le formaldéhyde libre, le N-méthylolformaldéhyde et le reste des groupes amino (-NH₂, -NH-, urée libre).

La formation de molécules toujours plus longues se fait par des ponts méthylène (-CH₂-) ou des ponts méthylène-éther (-CH₂-O-CH₂-).

Les ponts méthylène-éther se réarrangent pour former des ponts méthylène plus stables avec libération d'une molécule de formaldéhyde.

Lors de la mise en œuvre d'une résine UF, il faut utiliser un durcisseur acide.

Dans la pratique industrielle, les durcisseurs les plus employés sont des solutions liquides de sels d'acides inorganiques comme le chlorure d'ammonium, NH_4Cl ou le sulfate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Ces sels libèrent leur acidité par réaction d'hydrolyse de NH_4^+ .

La polycondensation des résines UF est très sensible aux variations du pH, la vitesse de réaction augmentant rapidement avec la diminution du pH.

II-2.1 Résines UF à basse émission de formaldéhyde

La première solution étudiée a été la diminution du rapport molaire formaldéhyde/urée par addition d'une petite quantité d'urée dans la résine en fin de réaction. Cette addition limite la réticulation des groupes méthylol et donne une résine de caractéristiques mécaniques plus modestes (Figure II.5).

De toute façon, une réduction de l'émission de formaldéhyde correspond généralement à un adhésif moins performant, un temps de gel plus long et des gonflements de panneaux plus importants.

L'augmentation de la quantité d'urée (jusqu'à un rapport 1 :1) pendant ou à la fin de la réaction donne une plus grande proportion d'espèces de bas poids moléculaires : mono- et diméthylolurée et urée libre et moins de polymères méthylolés et non-méthylolés.

En comparaison aux résines UF normales, la plus faible fraction de polymères réduit la force d'adhésion et de cohésion du réseau.

L'analyse d'une résine UF 1:1,8 (Figure II.6) permet d'observer sur le polymère une faible quantité de monomères et une grande quantité de groupes $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$, ainsi qu'une forte quantité de formaldéhyde libre (84,5 ppm).

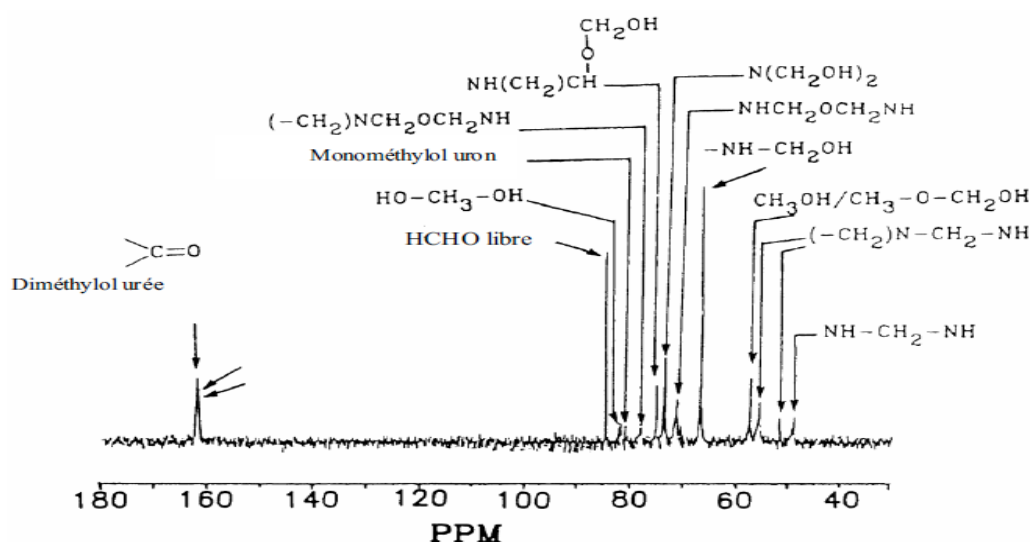


Figure II.6 : ^{13}C -RMN d'une résine UF 1 :1,8. [13]

La préparation de ces résines se fait avec un contrôle rigoureux de la température, du pH, du temps de réaction, de la viscosité et de la turbidité. Les systèmes les plus efficaces sont à trois composants :

- un accélérateur : pré-condensat urée-formaldéhyde de rapport U : F > 1 :2;
- un absorbeur : un pré-polymère urée-formaldéhyde de très bas poids moléculaire et très bas rapport U : F (> 0,4 :1).

II-2.2 Résines UF avec résistance importante à l'hydrolyse

La liaison carbone-azote du réseau polymère urée- formaldéhyde peut s'hydrolyser dans l'eau par catalyse acide. Pour améliorer la résistance à l'eau, plusieurs modifications chimiques sont possibles

- Copolymérisation avec la mélamine;
- Ajout de sels de mélamine;
- Copolymérisation avec des amines à longue chaîne;
- Les résines UF peuvent être modifiées par des polyamines;
- Utilisation du Nylon comme durcisseur des résines.

II-3. Définition d'un polymère

Le terme polymère désigne des macromolécules constituées par la répétition d'autres molécules de base.

Les molécules à partir desquelles le polymère est formé sont appelés monomères et la réaction de synthèse des polymères à partir des monomères s'appelle une polymérisation, homopolymère quand le motif de répétition identique, ou différent copolymère.

On obtient des polymères, de masse molaires éventuellement plus élevées:

- Monodimensionnels (linéaire ou ramifiés) car issue de monomères bivalents;
- Ou tridimensionnels, issue de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieur à deux, ou de la réticulation de polymères monodimensionnels.

II-3.1. Technique de préparation

La polymérisation peut se faire en masse, en émulsion, en suspension ou en solution.

- Polymérisation en masse, le monomère est directement polymérisé sous l'action de la chaleur, de radiation ou d'un amorceur, utilisé souvent dans les polymérisation par étapes.
- Polymérisation en solution, la polymérisation se fait en présence d'un solvant ou d'un diluant, réaction exothermique.
- Polymérisation en milieu dispersé, dans lesquels le milieu de réaction est compartimenté l'émulsion, la suspension et la dispersion.

L'ensemble des polymères est généralement divisé en deux catégories: les polymères de condensation et d'addition.

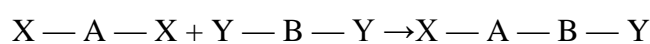
II-3.2. Réaction de Polycondensation

Soient deux groupes A-X et B-X susceptibles de réagir avec élimination de la molécule X-Y et apparition de l'enchaînement A-B portant de molécules possédant de tels groupes identiques ou différents, le passage de cette réaction par stades successifs permet l'obtention de molécules géantes sur eux-mêmes dans ce type de réaction, il existe la Polycondensation tridimensionnelle. [14]

La réaction se produit dans les conditions où réagissent habituellement les fonctions organiques concernées, par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur convenable. Les condensations qui, généralement, éliminent à chaque étape un tiers constituant, comme l'eau, un alcool ou un hydracide, interviennent au départ entre molécules monomères puis, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, entre les molécules polymères formées, pour conduire (théoriquement) au stade ultime de l'unique macromolécule.

II-3.2.1 Polymérisation de molécules bifonctionnelles

a) Deux monomères possédant chacun un type de fonction :



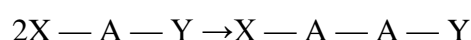
dimère bifonctionnel

dimère + monomère → trimère

dimère + dimère → tétramère, etc.

soit n -mère + m -mère → $(n + m)$ -mère.

b) Un seul monomère possédant les deux fonctions réactives :



dimère

dimère + monomère → trimère, etc.

Dans les deux cas, le processus conduit à des macromolécules linéaires.

II-3.2.2 Polymérisation de molécules de fonctionnalité supérieure à deux

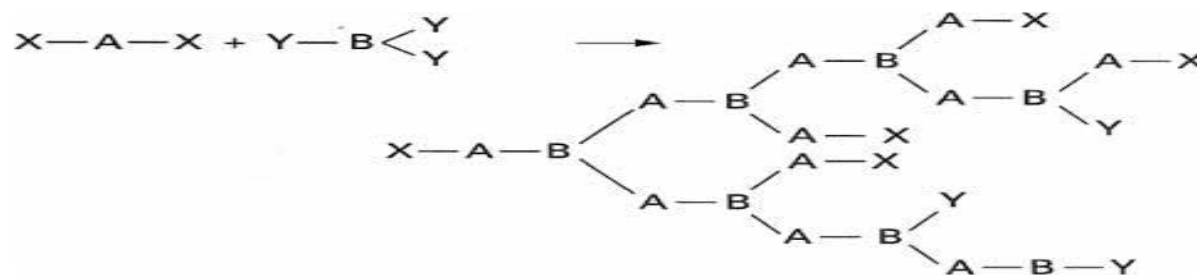
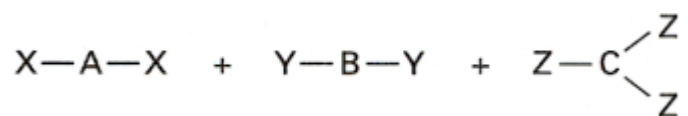


Figure II.7 : molécules de fonctionnalité supérieure à deux.

La réticulation est également obtenue lorsque l'on introduit un tiers constituant réactif trifonctionnel dans un mélange bifonctionnel :



II-3.3 La Polycondensation tridimensionnelle

Les réactions entre composés bi-fonctionnels conduisent à des macromolécules linéaires, si le mélange réactionnel contient des molécules de fonctionnalité supérieure à 2, les molécules obtenues sont ramifiées.

Parmi ces réactions il faut faire place à part, en raison de leur importance, aux réactions du formol avec des composés tels que les phénols, l'urée, la thio-urée, la mélanine.

Le formol réagit avec les atomes d'hydrogène mobile en donnant:



Ce dérivé méthylolé réagissant ensuite sur un autre groupe A-H (formation de A-CH₂-A) ou un autre groupe A-CH₂OH (formation de A-CH₂-O-CH₂-A).

Dans le cas des phénols, la réaction se conduit de manière à former dans une première étape de longues molécules peu réticulées et solubles. Poly-condensables dans une deuxième étape en édifices tridimensionnels dénommé: novo laques.

II-3.4 Réactions de polyaddition

Elles diffèrent des réactions de Polycondensation par l'absence de formation d'une petite molécule qu'il faut éliminer.

Elles sont obtenues par enchaînements successifs et répétés d'unités monomères.

D'excellents polymères thermodurcissables réticulés peuvent être obtenus par polyaddition tels que les résines "époxy".

II-3.5. Polyaddition - polycondensation

Mise en œuvre de monomères fonctionnels (alcool, acide, amine, isocyanate ...)

C'est une chimie de fonctions : la conversion s'exprime en fonction du nombre de fonctions ayant réagi en général, les polymères portent le nom des fonctions créées (polyester ...)

La formation de la chaîne nécessite des monomères au moins difonctionnels

diol + diacide, diamine + diacide, amino acide ...

Il y a toujours deux extrémités réactives en fin de chaîne

Polycondensation : élimination de molécules de faible masse molaire (eau, alcool ..)

Polyaddition : pas d'élimination de molécules de faible masse molaire. [14]

II-4. Caractérisation des résines

La caractérisation des résines est importante pour avoir une indication sur leur qualité. Outre le rapport molaire, il est important de connaître les caractéristiques telles que l'extrait sec, la viscosité, la tolérance à l'eau, le temps de gel et le pH de la résine.

II-4.1. Détermination de la tolérance à l'eau

On mesure la tolérance à l'eau pendant la synthèse d'une résine UF pour avoir une idée de l'état d'avancement de la polycondensation et la stabilité dans l'eau du polymère. A la fin de la synthèse, les résines UF ont un aspect clair mais elles deviennent troubles avec le temps. Le passage d'un état clair à un état trouble est le signe normal d'un « vieillissement » de la résine. La tolérance à l'eau qui peut être suivie au cours du temps décroît au cours du vieillissement. La mesure est réalisée de la façon suivante : dans un tube à essais, on met 1g de résine et on ajoute des quantités croissantes d'eau distillée en mélangeant la résine + eau, jusqu'à obtenir la formation d'un précipité blanc. La tolérance à l'eau (TE) de la résine est exprimée en pourcentage et calculée en utilisant la formule suivante :

$$TE (\%) = [mgH_2O / mg_{résine}] * 100$$

Dans le cas de la résine UF (F/U=1,6) que nous avons préparée, (cf. II.1.1), la synthèse est terminée lorsque la tolérance à l'eau atteint 200%.

II-4.2. Caractérisation de la réaction de polycondensation

La réaction de durcissement d'une résine peut être suivie en fonction des changements de rigidité du joint bois-adhésif.

nous pouvons distinguer trois phases différentes :

1. avant durcissement de la résine, avec une forte déflexion et un faible module d'élasticité ;
2. le durcissement, avec diminution de la déflexion et augmentation du module d'élasticité ;
3. le post- durcissement, avec déflexion faible et module encore élevé.

Comme les résines phénol-formol, les résines urée-formol trouvent une application dans l'imperméabilisation, les apprêts pour textiles et dans l'imprégnation des bois, les résines d'urée résistent aux solvants. Elles ont une bonne tenue thermique mais présentent un mauvais comportement vis à vis des acides et sont sensibles à l'eau.

Au niveau du moulage, les aminoplastes exigent une durée et une pression de moulage plus élevées que les résines phénolique. Ils ne dégagent pas d'odeur. [14]

II-5. Condensation urée-formol

L'urée possède la propriété de se combiner à certaines aldéhydes et, en particulier, au formol pour donner des produits de condensation qui peuvent être polymérisés.

La combinaison est exothermique et peut être orientée par la présence des ions H^+ ou OH^- ; la nature du produit obtenu dépend également du rapport moléculaire ; aldéhyde formique/urée.

la réaction de condensation urée-formol implique l'élimination d'éléments formant de l'eau, des hydracides ou d'autres molécules similaires. Pour que les molécules donnent lieu à une polycondensation, elles doivent conduire à des termes intermédiaires qui disposent au moins de deux fonctions chimiques réactives, mais lorsque le terme intermédiaire dispose de plus de deux fonctions réactives, l'une d'elles peut amener l'accroissement de la molécule par ramification de la chaîne et création de réseaux moléculaires à deux ou trois dimensions.

Avec rayon X les résines montrent une structure amorphe. [15]

II-5.1. Facteurs agissant sur la polymérisation de la résine urée formol

Divers facteurs, en effet, peuvent avoir une influence sur la vitesse de polymérisation de cette résine synthétique. Dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire le collage du bois à l'aide des résines synthétiques urée formol, les facteurs principaux sont au nombre de trois : la température, la pression et les catalyseurs ou durcisseurs.

D'autres corps, retardent la vitesse de prise; ce sont en général des produits alcalins tels que ammoniac, chaux, carbonate de soude.

La température, d'une manière générale, accélère la vitesse de polymérisation de la résine urée-formol, mais il semble, que le degré de polymérisation varie, au contraire, en sens inverse. Ce degré, en effet, diminue quand la température augmente. [14]

II-5.2. Degré de polymérisation

Quatre échantillons ont été prélevés du même lot de réacteur, les valeurs de viscosité ont montré que différents degrés de polymérisation avaient été atteints. Échantillons I-III ont été préparés à un rapport molaire F: U de 2:1. L'échantillon IV a été préparé par modification de l'échantillon III pour donner un rapport F: U de 1,45:1.

Tableau II.1: Les caractéristiques des résines UF (échantillons I à IV)

Propriété	UF échantillons			
	I	II	III	IV
Résidu sec (%)	53.7	53.6	53.8	65.6
Brookfield viscosity (20°C) (mPa.s)	218	282	555	2052
pH	7.8	7.9	8.0	7.7
Temps de gel (s)	58	59	58	59
Density (g cm ³)	1.24	1.24	1.25	1.3

Les spectres enregistrés des échantillons I-IV, impliquent une relation étroite entre la viscosité, la teneur en matière sèche et le degré de polymérisation des échantillons de résine UF. Une comparaison des spectres ont révélé que l'échantillon I avait le degré de polymérisation le plus faible et également la plus faible viscosité.

Les résultats de l'analyse ont montré que les échantillons I et II avaient des degrés de Polymérisation, mais avec une quantité de ramification légèrement supérieure dans l'échantillon I, bien que les deux échantillons présentaient une teneur en matière sèche semblable, ils différaient en viscosité, l'échantillon II ayant une viscosité d'environ 30% supérieure à celle de l'échantillon I.

Selon ses paramètres physiques et chimiques, l'échantillon IV n'avait pas de similarités avec des échantillons I-III, ayant une viscosité d'environ un ordre de grandeur comparativement aux trois autres échantillons, une teneur en matière sèche de 10 % supérieure et un degré de polymérisation significativement accru des homologues supérieurs.

La recherche RMN a indiqué que la formation de mono-, di- et tri-hydroxyméthyl urée dans des conditions alcalines s'élève à 45-60% et une polymérisation partielle à diméthyléthers à 10-20% (c'est-à-dire -NH-CH₂OH 45-60% et -N (CH₂OH)₂ 10-15%) 35 De plus, 10-15% du formaldéhyde sont restés sans réaction. La formation des groupes méthylol reposent principalement sur le rapport molaire F / U, molaires augmentant la tendance à former des espèces hautement méthylolées 36,37.

Il est possible de déterminer le type représentatif de la structure moléculaire provenant du processus de ramification et de la croissance des chaînes polymères. Cela pourrait révéler si la méthode de synthèse favorise la création d'éther ou de méthyle et, en outre, permettent une estimation du nombre préféré de groupes hydroxyle par nombre de carbones dans la chaîne.

PARTIE EXPERIMENTAL

Partie expérimental : Influence de la matière première « UFC80-UREE » sur la préparation de RUL

III-1. Préparation

Le procédé de la préparation des résines uréiques liquides est basé sur la polycondensation d'urée –formol en présence d'un catalyseur « acide acétique »,

Afin de comprendre la polycondensation, les facteurs influents sur la préparation de notre produit fini et principalement les matières premières, on a préparé des colles à échelle laboratoire afin de varier les proportions « rapports molaire », l'état de la matière première « urée granulée au lieu de l'urée en solution » et d'autres essais dont le principal objectif est de connaître le comportement de notre produit,

III-1.1. Préparation de RUL en laboratoire :

Sachant que les normes de RUL sont :

Rapport molaire = 1,57

On a procédé comme suit:

Dans tous les essais on a substitué l'urée en solution par de l'urée granulée à l'exception des deux essais « 8 et 13 »,

- Essai 01: la substitution des sels tampon par de la soude et une augmentation légère de température,
- Essai 02: une augmentation du rapport molaire à 1,69 « défaut d'urée ».
- Essai 03: diminution du rapport molaire à 1,2 « excès d'urée » et augmentation de température.
- Essai 04: diminution du rapport molaire de correction 1,23.
- Essai 05: diminution du rapport molaire à 1,01 « excès d'urée ».
- Essai 06: correction du rapport molaire Final par étape « ajout de l'urée ».
- Essai 07: substitution des sels tampon et correction du rapport molaire Final par étape « ajout de l'urée ».
- Essai 08: identique à une marche normale avec l'utilisation d'urée en solution à 71%.
- Essai 09: augmentation du rapport molaire « léger excès de formaldéhyde ».
- Essai 10: augmentation du rapport molaire « léger défaut de formaldéhyde ».
- Essai 11: identique à une marche normale avec « un excès de formaldéhyde ».
- Essai 12: identique à une marche normale avec « un défaut de formaldéhyde ».
- Essai 13: identique à une marche normale avec urée en solution 71% « préparé en laboratoire ».

Les feuilles de marche sont présentées en annexes.

III-1.2. Explication du déroulement des essais :

- Essai 1: La résine urée-formaldéhyde condensé de rapport molaire (U/ F)= (1/1,69) a été synthétisée selon le protocole suivant :

Première phase : dans un réacteur de laboratoire de 4 litre, équipé d'un thermomètre, un pH-mètre et un système d'agitation magnétique (cf., Figure III.1), les quantités de matières premières sont injectées et mélangés,

Le pH est réglé à 8,5 avec une solution de soude à puis la température est réglée à 92°C, Le pH diminue naturellement puis est maintenu entre 7,3 et 7,6 grâce à l'addition de quelques gouttes de soude,

La température doit rester à 92°C, Après 15 min, le pH est réglé à 5- 5,3 avec de l'acide acétique, Cette phase s'achève lorsque là on atteint une viscosité de 2100 Cps,



Figure III.1 : Réacteur utilisé pour la synthèse des résines

Deuxième phase : le pH est réglé à 8,7 par addition de soude à 33%, Puis on ajoute l'urée dans le réacteur afin de corriger notre produit, Enfin la résine est refroidie,

- Essai 2: utilisation des quantités de la marche industriel pour un rapport molaire de 1,69.
- Essai 3: on a travaillé pour un rapport final de 1, 2, on a modifier la quantité de la première fraction, la deuxième fraction reste la même.

Le rapport primaire était de 1,45 ; après ajout du catalyseur on a remarqué une montée de température de 10°C et une viscosité très élevée, sans aspect collant on à éviter de l'analysé,

Le polymère va comporter des nœuds de réticulation, Plus un polymère va être réticulé et plus la viscosité sera importante, Le polymère forme alors un gel et il devient insoluble, La viscosité est donc proportionnelle à la fonctionnalité,

Formation de gel, lors de la polymérisation par condensation en batch, il existe certains monomères ayant une fonctionnalité supérieure à deux,

Si la réaction est poussée assez loin un réseau réticulé appelé « gel » se forme, une molécule de poids moléculaire infini s'étend tout le long de la matière formée.

- Essai 4: diminution du rapport molaire initial à 1,647 et le rapport molaire final à 1,23.
- Essai 5 : augmentation du rapport molaire final à 1,01 « excès de formaldéhyde ».
- Essai 6 : diminution du rapport molaire initial à 1,648 et le rapport molaire final à 1,27 « la correction par étape ».
- Essai 7 : substitution des sels tampon avec un rapport molaire initial de 2,04 et correction par étape du rapport molaire final à 1,47.

Essai 8 : les mêmes quantités de la marche normale avec utilisation de l'urée en solution à 71%.

- Essai 9 : un excès de formaldéhyde pour un rapport molaire initial de 2,2 et final à 1,72.
- Essai 10 : un défaut de formaldéhyde pour un rapport molaire initial de 1,7 et final de 1,32.
- Essai 11 : un excès de formaldéhyde pour un rapport molaire initial de 2,23 et final de 1,72.

III-1.3. Les analyses de l'urée-formol utilisée dans les essais

Tableau III.1 : Les analyses de l'urée-formol utilisée dans les essais

pH	6,8
Densité	1,298
Viscosité	133,38
Formaldéhyde	57,65
Urée	22,86
P.T	10,04

III-2. Comparaison des résultats des essais

Tableau III.2 : Comparaison entre essai « 1 et 7 » : Substitution des sels tampons par une haute T et un ajout de NaOH

	Essai 1	Essai 7
Rapport molaire initial	2,466	2,04
Rapport molaire final	1,7	1,47
Durée de condensation	55 min	15 min

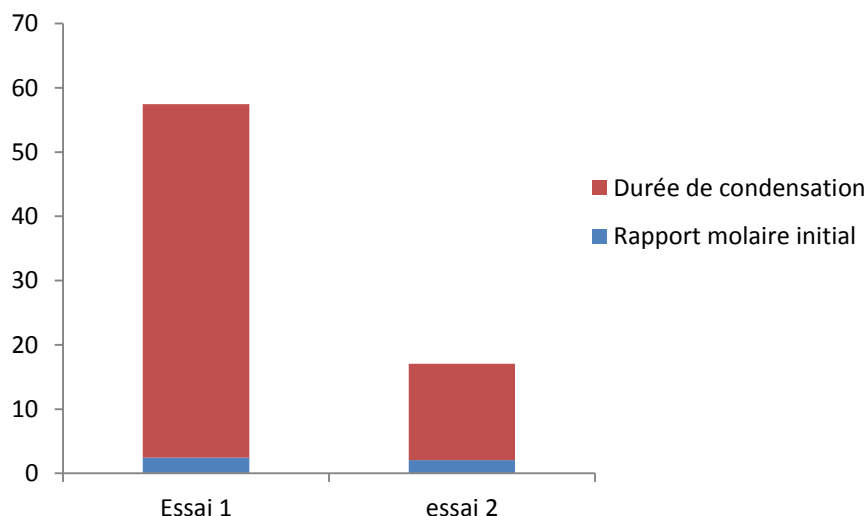


Figure III.2 : Comparaison du rapport molaire initial et durée de condensation

Interprétations :

L'augmentation du rapport molaire initial est proportionnelle à la durée de condensation, Le rapport initial à une influence sur la durée de condensation,

III-2.2. Résultats d'analyses des essais « 1 et 7 »

Tableau III.3 : Résultats d'analyses des essais « 1 et 7 »

	Essai 1	Essai 7
Aspect	Jaunâtre	Laiteux
pH à 20°C	10,15	8,19
Viscosité à 20°C	3891,89	773,29
Temps de gel à 100°C	94	92
Pds spécifique	1,35	1,312
Formald libre	0,58	0,55
Extrait sec	75,88	71,72
Rapport final	1,7	1,47

Interprétations des résultats

- On constate que l'essai 7 « substitution des sels tampon et correction par étape » donne une colle qui répond aux normes et par conséquent on pourra remplacer les sels tampon par une augmentation de T et un ajout progressif de NaOH, tout en gardant le rapport molaire initial avoisinant les normes, soit: $RM = 2,04$ « essai 7 » et $RM = 2,02$ « les normes »,

-En corrigeant notre produit par étape, on obtient un rapport molaire « 1,47 » avoisinant les normes,

III-2.3. Influence du rapport molaire final sur le temps de gel

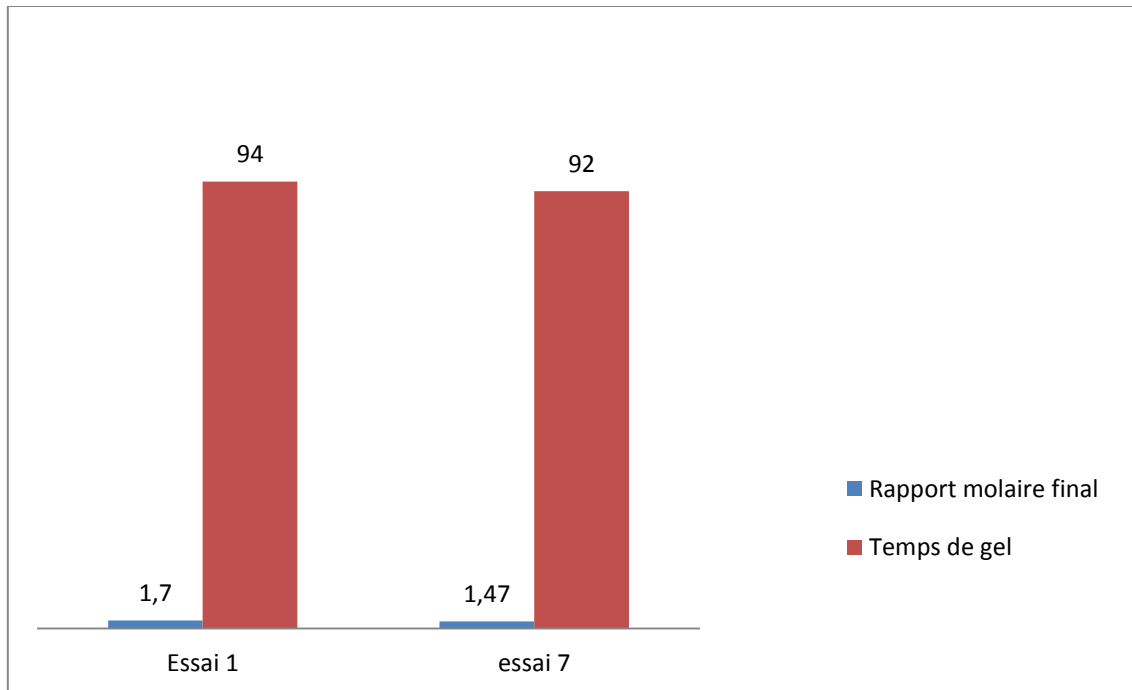


Figure III.3 : Comparaison du rapport molaire final et temps de gel.

Interprétation du graphe

- Un rapport final haut donne un temps de gel élevé,
- Un rapport final bas donne un temps de gel bas,
- Un rapport molaire final à une influence sur le temps de gel,

III-2.4. Influence du rapport finale sur le formaldéhyde libre

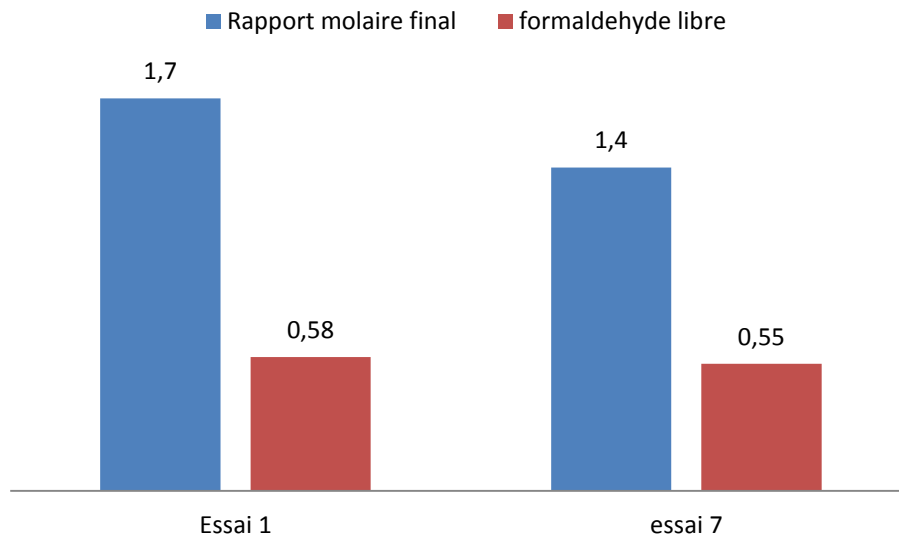


Figure III.4 : Comparaison du rapport final et formaldéhyde libre

Interprétation du graphe

- Un rapport final élevé donne un formaldéhyde libre élevé dans le produit fini,
- Un rapport final bas donne un formaldéhyde libre bas dans le produit fini,
- Le rapport molaire final à une influence sur la présence de formaldéhyde libre dans le produit finie,

III-2.5. Influence du rapport molaire finale sur le résidu sec

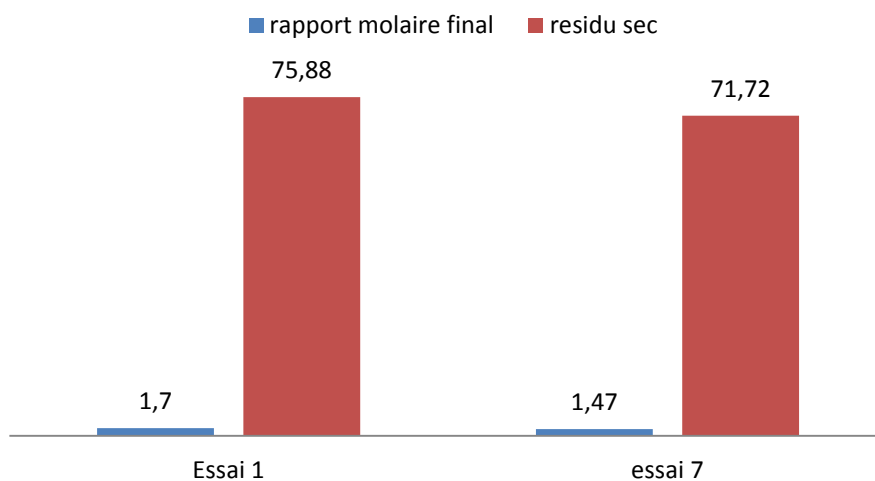


Figure III.5 : Comparaison du rapport final et résidu sec

Interprétation du graphe

- Un rapport molaire final élevé donne un résidu sec élevé,
- Un rapport molaire final faible donne un résidu sec faible,
- Le rapport molaire final à une influence sur le résidu sec,

III-3. Analyse des essais « 4 et 6 »

Tableau III.4 : Essai 4 et 6 (même rapport molaire initial)

	Essai 4	Essai 6
Rapport initial	1,647	1,648
Rapport final	1,233	1,277
Durée de condensation	37 min	40 min

III-3.1. Influence du rapport molaire initiale sur la durée de condensation

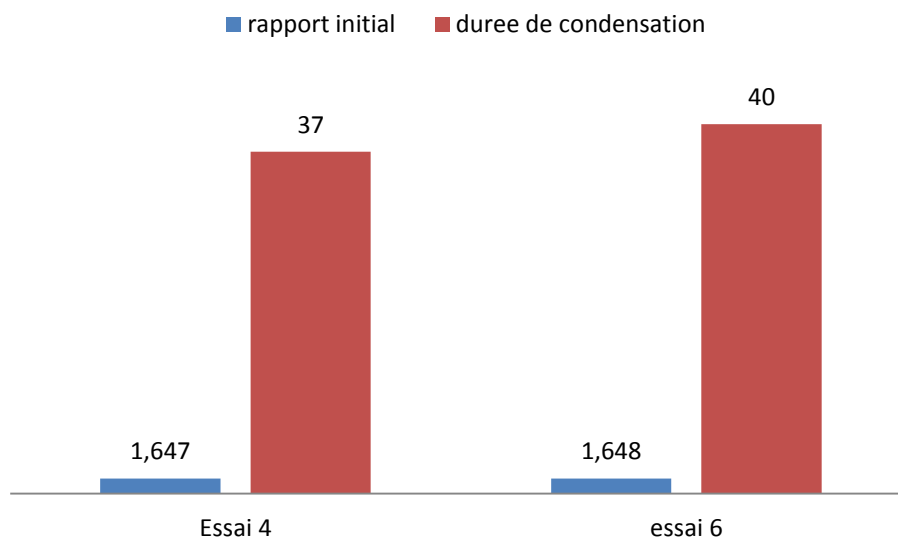


Figure III.6 : Comparaison de rapport initial et durée de condensation

Interprétation du graphique

- Un rapport molaire initial de condensation donne une durée de condensation presque égale,
- Le rapport molaire initial influe sur la durée de condensation, ce résultat confirme les résultats trouvés dans les essais précédents,

Tableau III.5 : Analyses de l'essai 4 et 6

	Essai 4	Essai 6
Aspect	Jaunâtre	Laiteux blanchâtre
pH	8,47	8,37
Viscosité	635,9	480,76
Temps de gel	73	80,5
Densité	1,280	1,299
Formaldéhyde libre	0,91	0,54
Résidu sec	66,75	70,56
Rapport finale	1,233	1,277

III-3.2. Influence du temps d'addition de l'urée de correction sur la viscosité

Dans l'essai 4, ajout directe de l'urée de correction, l'essai 6, ajout de la quantité d'urée de correction par étape.

Le temps d'addition de la quantité d'urée de correction influe sur la viscosité finale du produit.

III-3.3. Influence du temps d'addition de l'urée de correction sur la viscosité

On remarque aussi que le temps d'addition de l'urée influe sur le formaldéhyde libre,

III-3.4. Influence du rapport molaire finale sur le temps de gel

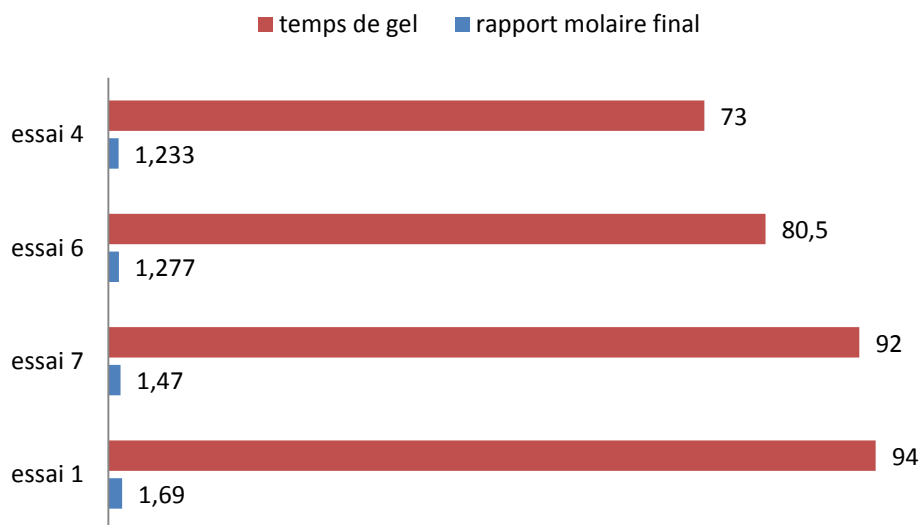


Figure III.7 : Rapport molaire en fonction du temps de gel (s)

Interprétation du graphe

On remarque que le rapport à une influence majeur sur le temps de gel,

III-4. les cas d'excès et de défaut d'urée

Tableau III.6 : Cas d'excès et de défaut d'urée

	Essai	Essai
	Défaut d'urée	Excès d'urée
Rapport initial	2,25	1,358
Rapport final	1,69	1,011
Durée de condensation	49 min	28 min

III-4.1. Influence de l'urée sur la durée de condensation

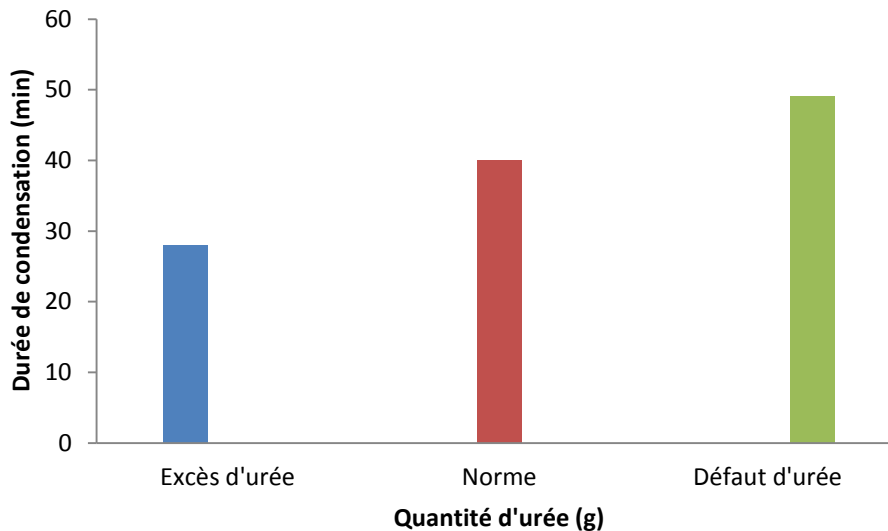


Figure III.8 : Durée de condensation en fonction de la quantité d'urée

Interprétation du graphe

- L'excès d'urée diminue la durée de condensation,
- Le défaut d'urée augmente la durée de condensation,
- L'urée est une matière active, qui influe sur la durée de condensation,

III-4.2. Evolution de la viscosité en fonction de la polycondensation

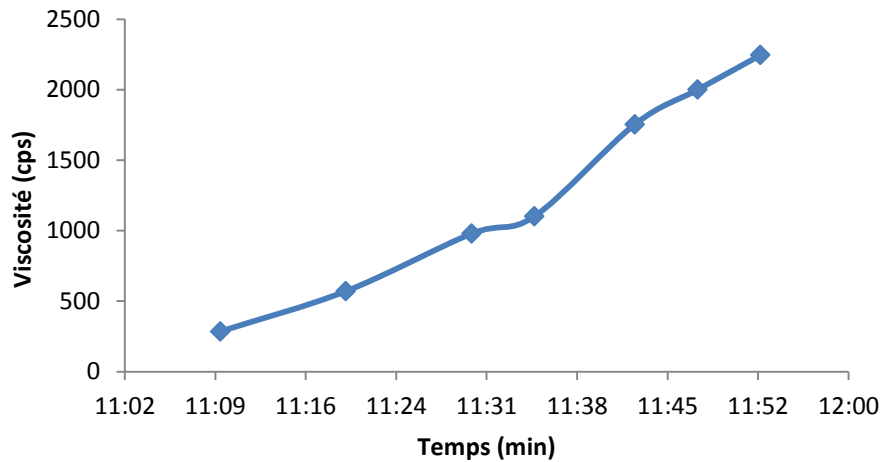


Figure III.9: Essai 02 évolution de la viscosité (défaut d'urée)

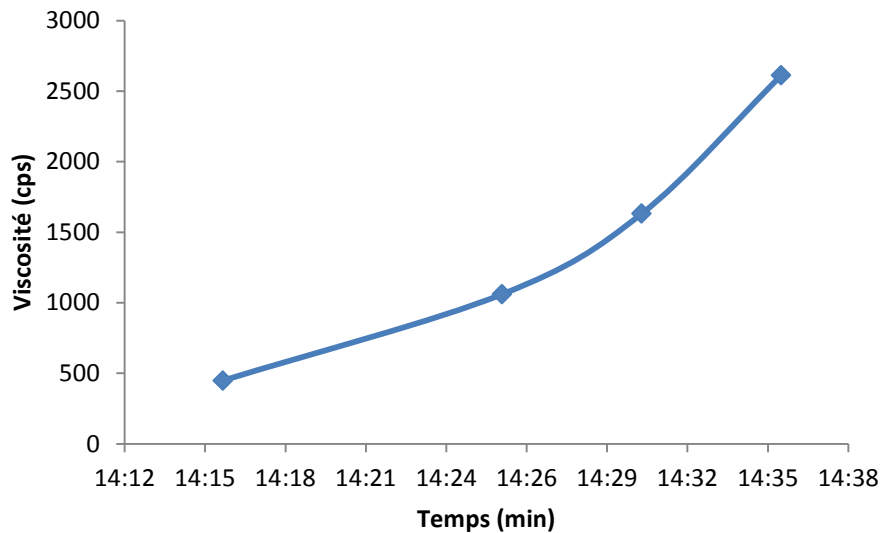


Figure III.10: Essai 05 évolution de la viscosité (excès d'urée)

On comparant ces deux graphes on remarque qu'avec une grande quantité d'urée la vitesse de condensation est supérieure par rapport au défaut d'urée qui est expliqué par la viscosité,

Par contre avec l'excès d'urée le temps de gel est supérieur au défaut d'urée qui est expliqué par la forte quantité en urée et la baisse de site actif,

III-4.3. Résultats d'analyse des essais 2 et 5

Tableau III.7: Analyse essai 2 et 5

	Essai 2	Essai 5
Aspect	Laiteux	Laiteux
pH à 20°C	9,25	9,25
Viscosité à 20°C	814	625,7
Temps de gel à 100°C	54,5	95
Pds spécifique	1,314	1,285
Formald libre	1,61	0,3
Extrait sec	53,52	67,35
Rapport	1,7	1,011

II-4.4. Influence de l'urée sur le formaldéhyde libre

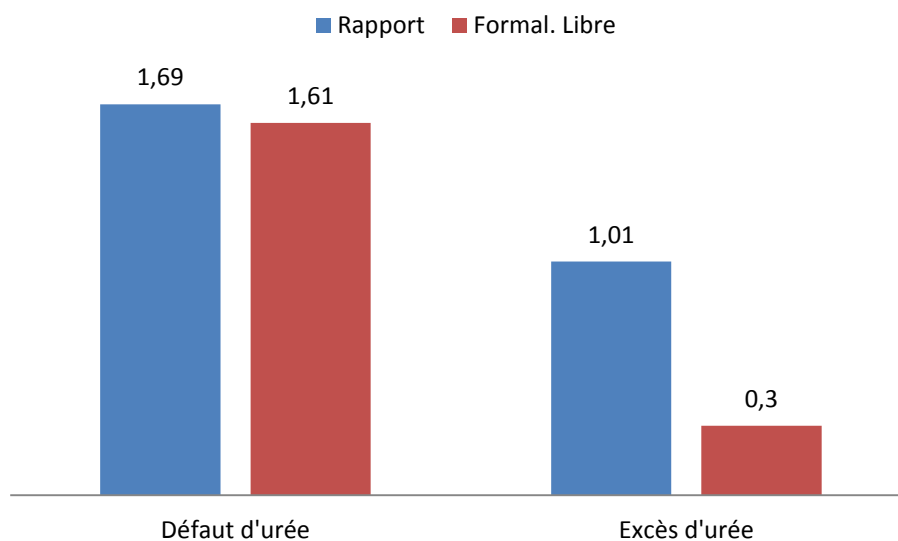


Figure III.11 : Comparaison entre la quantité d'urée et formaldéhyde libre.

Interprétation du graphe

L'urée et le monomère qui se fixe sur le formaldéhyde, avec une quantité d'urée basse et le formaldéhyde restant libre est présent en quantité importante, Avec une quantité suffisante d'urée se lie au le formaldéhyde,

III-4.5. Influence de l'urée sur le temps de gel

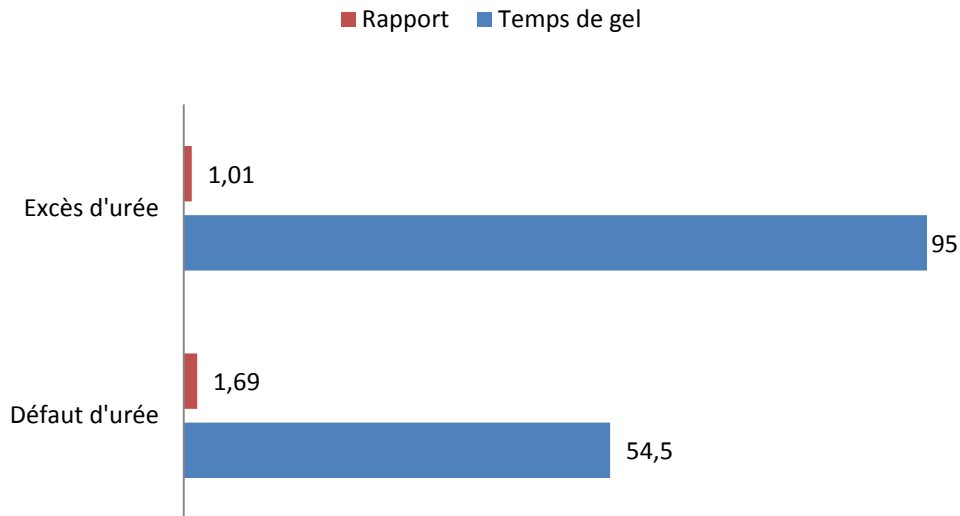


Figure III.12 : Comparaison entre la quantité d'urée et le temps de gel.

Interprétation du graphe

Avec une quantité d'urée élevée le temps de gel est plus grand, le manque de liaison libre pour la réticulation c'est le temps de gel,

Une quantité minimale d'urée présence de liaison et par cela la vitesse de réticulation est plus vite et un temps de gel petit,

III-5. Le cas de l'urée en solution

Tableau III.8 : Cas de l'urée en solution

	Urée préparé en cuve	Urée préparé en laboratoire
	Essai 8	Essai 13
Rapport initial	2,04	2,04
Rapport final	1,57	1,419
Durée de condensation	26 min	23 min
pH	5,6	5,5

III-5.1. Influence du rapport molaire initiale sur la durée de condensation (cas de l'urée en solution)

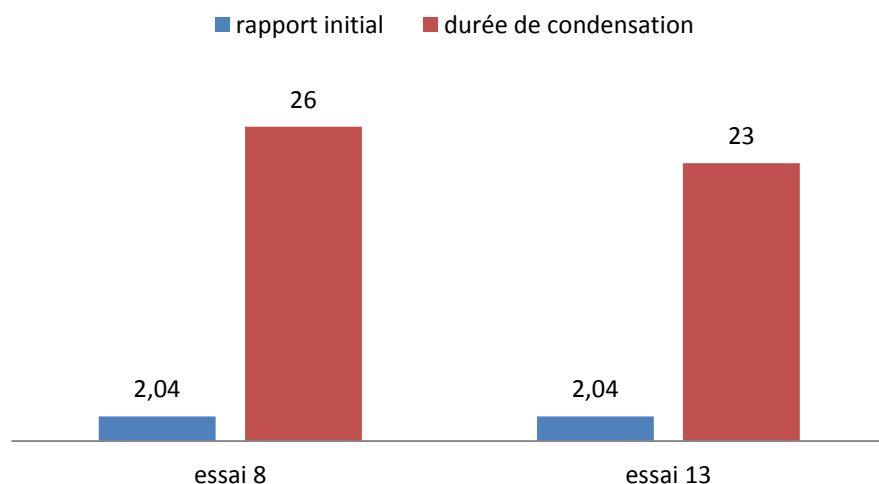


Figure III.13 : Comparaison entre le rapport molaire initial et durée de condensation

Interprétation du graphe

Un rapport molaire initiale donne un temps de condensation pareil, la petite différence et dû au décalage du pH,

Tableau III.9 : Analyse essai 8 et 13

	Urée préparé en cuve	Urée préparé au laboratoire
	Essai 8	Essai 13
Aspect	Laiteux	Laiteux
pH	6,95	8,68
Densité	1,31	1,315
Viscosité	559,61	763,11
Formal, libre	0,18	0,15
Résidu sec	68,97	69,99
Temps de gel	335,2	82

III-5.2. L'urée en solution en fonction du temps de gel

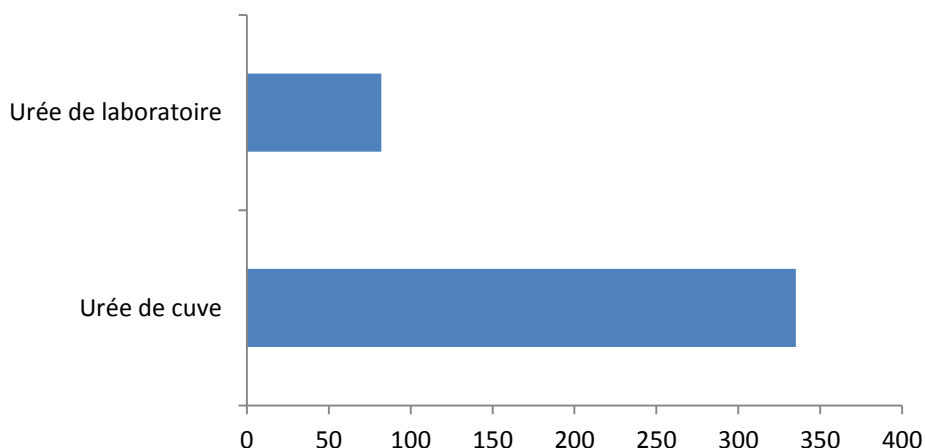


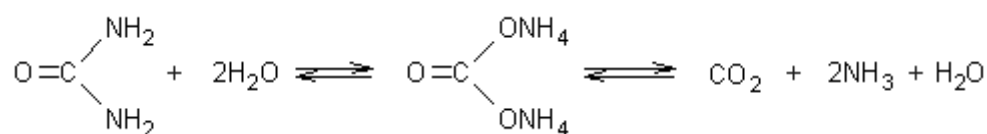
Figure III.14 : Temps de gel (min)

D'après les essais faits tous ont donné de bon analyse sauf dans l'essai 8 avec un temps de gel supérieur à 300 et apparition de mousse lors de sa préparation pareil que dans l'autoclave, la seule différence est dû à l'utilisation d'urée en solution à 71%, cela peut être dû à la décomposition de l'urée, contrairement à l'essai 13,

L'essai 13 est pareil que l'essai 08 préparé avec de l'urée en solution, sauf que sa préparation était suivie ou la température maximale ne dépasse pas les 100°C qui a donné de bon résultat, Hydrolyse de l'urée :

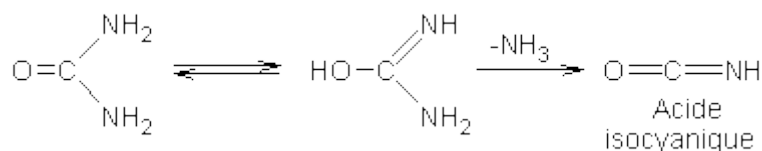
Dans l'eau seule :

En portant à ébullition une solution d'urée dans l'eau, l'hydrolyse n'est que partielle et donne du carbonate d'ammonium lui-même plus ou moins complètement hydrolysé en dioxyde de carbone, ammoniac et eau :

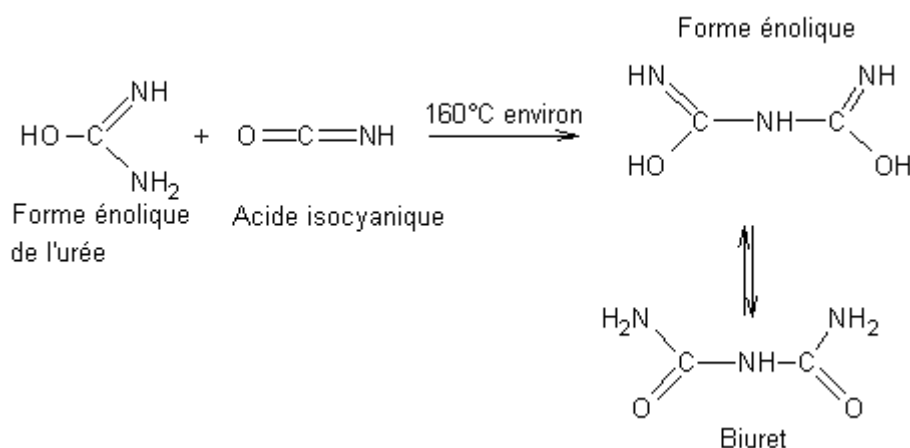


Obtention de l'acide isocyanique, du biuret, de l'acide cyanurique :

- Si on chauffe de l'urée sèche, dans un tube à essai par exemple, il fond ; on perçoit en même temps un dégagement d'ammoniac et la condensation d'un composé blanc se produit sur la paroi du tube, c'est l'acide isocyanique



- Si on continue de chauffer l'urée fondue présente dans le tube on voit, entre 140°C et 180°C, un solide se prendre en masse, il s'agit du biuret : $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$; c'est en fait la réaction entre l'urée et l'acide isocyanique qui conduit au biuret



Il s'est avéré que la dilution de l'urée se faisait avec de l'eau chaude, alors qu'on se moment elle se fait avec de la vapeur BP à 3,5bar, l'urée à une température de fusion de 133°C en connaissant que la vapeur à une température de 150°C qui peut être dépassée et la température de décomposition de l'urée dépend de sa température d'ébullition, alors tous les réactions qui précède peuvent avoir.

III-6. Cas d'un léger excès et défaut de formaldéhyde

Tableau III.10: Analyse essai 9 et 10

	Essai 9	Essai 10
Aspect	Laiteux	Laiteux
pH	7,8	8,68
Densité	1,305	1,29
Viscosité	407	641,01
Formal, libre	0,71	0,3
Résidu sec	68,3	67
Temps de gel	69	101,5

Les deux analyses ont clairement expliqué le léger défaut et excès en formaldéhyde exprimé en formaldéhyde libre, dans le cas du défaut de formaldéhyde le temps de gel et légèrement supérieur à la norme ce qui dû au comblement des sites libre par l'urée en excès, qui a minimisé les sites libre.

III-7. Important excès et défaut de formaldéhyde

Tableau III.11: Analyse essai 11 et 12

	Essai 11	Essai 12
Aspect	Translucide	Laiteux
pH	9,27	7,87
Densité	1,32	1,292
Viscosité	3714	1007,87
Formal, libre	0,36	0,28
Résidu sec	66,44	67,5
Temps de gel	74	99,8

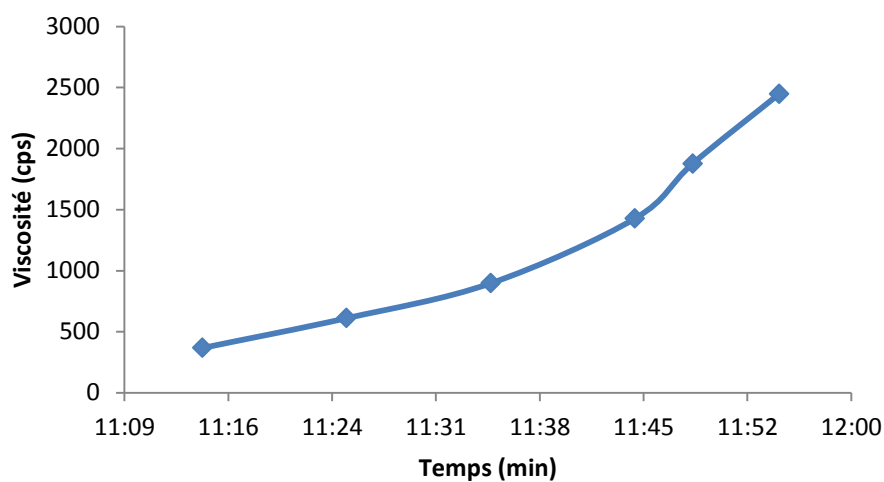


Figure III.15: Essai 11 évolution de la viscosité (excès de formaldéhyde)

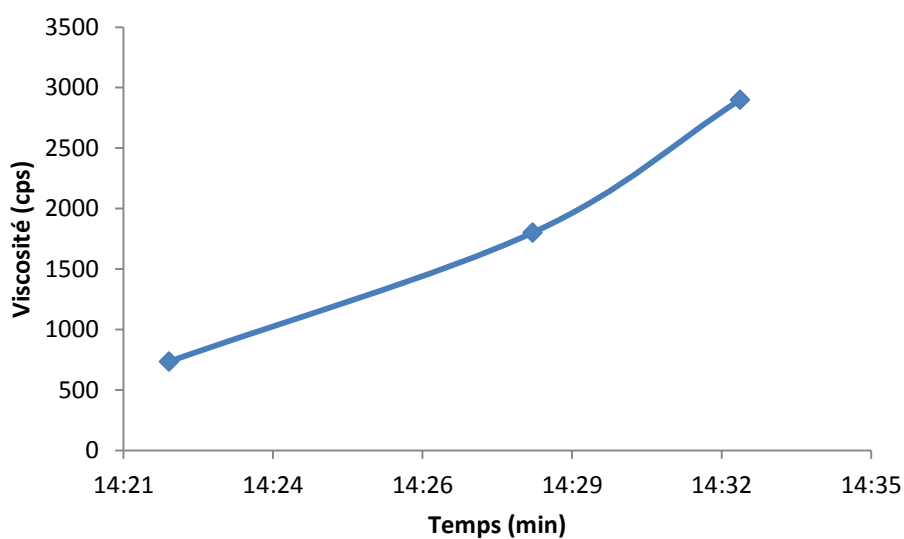


Figure III.16: Essai 12, évolution de la viscosité (défaut de formaldéhyde)

En comparant ces deux essais, on remarque qu'avec une petite quantité de formaldéhyde la vitesse de polymérisation est plus rapide qu'avec une plus grande quantité, cela est visible par la viscosité,

Avec le défaut de formaldéhyde il existe un nombre fini de monomère qui va directement par la suite se polymériser rapidement au contraire de l'excès,

L'inconvénient du défaut de formaldéhyde est au niveau de la réticulation avec l'ajout du durcisseur qui est plus lente par rapport à l'excès et ce par le manque de site actif, Un fort excès de formaldéhyde dans la RUL minimise le rendement mécanique,

III-8. Différence entre deux essais d'excès de formaldéhyde

Tableau III.12 : Différence entre deux essais d'excès de formaldéhyde

	Essai 9	Essai 11
Rapport initial	2,2	2,04
Rapport final	1,728	1,72
Durée de condensation	40 min	50 min
pH condensation	5,4	5,7
Temps de gel	69	74

Interprétation du tableau

En comparons ces deux essais d'excès de formaldéhyde on remarque que la durée de condensation est influencée par deux paramètres, le rapport molaire initial de condensation et le pH de condensation.

III-9. Différence entre deux essais de défaut de formaldéhyde

Tableau III.13 : Différence entre deux essais de défaut de formaldéhyde

	Essai 10	Essai 12
Rapport initial	1,758	1,7
Rapport final	1,32	1,319
Durée de condensation (min)	29	21
pH condensation	5,5	5,4
Temps de gel (s)	101,5	99,8

Interprétation du tableau

En comparons ces deux essais de défaut de formaldéhyde on confirme le cas d'excès de formaldéhyde que la durée de condensation est influencée par le pH de condensation et le rapport molaire initial de condensation,

Influence du formaldéhyde sur le temps de gel

- ✓ L'excès de formaldéhyde donne un temps de gel faible,
- ✓ Le défaut de formaldéhyde donne un temps de gel élevé,
- ✓ Le formaldéhyde est une matière active sur la qualité du produit finie, temps de gel,

Tableau III.14 : Comparaison générale des résultats

Norme	Essai 1	Essai 2	Essai 4	Essai5	Essai 6	Essai 7
Laiteux	Jaunâtre	Laiteux	Jaunâtre	Laiteux	Laiteux	Laiteux
7,8-8,5	10,15	9,25	8,47	9,25	8,37	8,19
700-900	3891,89	814	635,9	625,7	480,76	773,29
70-100	94	54,5	73	95	80,5	92
1,300	1,350	1,314	1,280	1,285	1,299	1,312
≤0,6	0,58	1,61	0,91	0,3	0,54	0,55
64-66	75,88	53,52	66,75	67,35	70,56	71,72

Norme	Essai 8	Essai 9	Essai 10	Essai 11	Essai 12	Essai 13
Laiteux	Laiteux	Laiteux	Laiteux	Translucide	Laiteux	Laiteux
7,8-8,5	6,95	7,8	8,68	9,27	7,87	8,68
700-900	559,61	407	641,01	3714	1007,87	763,11
70-100	335,2	69	101,5	74	99,8	82
1,300	1,310	1,305	1,290	1,320	1,292	1,315
≤0,6	0,18	0,71	0,30	0,36	0,28	0,15
64-66	68,97	68,30	67	66,44	67,5	69,99

On compare ces résultats, on remarque quelque résultat dans les normes, Ces résultats sont le cas de la substitution des sels tampon, et la dissolution de l'urée dans les normes (ou l'utilisation de l'urée en granulé).

Mais il est remarque que l'utilisation de l'urée on solution diminue le formaldéhyde libre présent dans le produit finie.

Un léger défaut à l'excès du rapport molaire n'influe pas beaucoup sur le produit fini, Le formurée utilisé peut influencer sur la préparation de la résine, car la quantité de chaîne de monométhylolurée est variable.

Remarque

Tous les essais ont été faite dans des conditions ou, les vapeurs ne sont pas récupéré, la perte on échantillon n'était pas pris en compte, la régulation de température n'était pas parfait, la polymérisation n'était pas vraiment arrête et les analyse en retard.

III-10. Conclusion

D'après les résultats on peut dire que les essais 1 et 7 avec la substitution des sels tampon et aussi un protocole réussit qui a donner des bonnes résultats, ce cas la vas pousser la condensation de la matière première formurée.

Les essais qu'on a pu réaliser et les recherche qu'on a pu s'appropriier on constater que la polymérisation et influencé principalement par la température et le pH, pour ça on propose une réalisation d'une résine UF avec une précondensation et une polymérisation suivie avec une température de 92°C au environ et un pH de 5 à 5,3, avec au dernier une correction par étape pour avoir la viscosité voulue.

Le rapport utilisé influe principalement sur le formaldéhyde libre du produit fini ainsi que les analyses mécaniques de la résine durcie.

Les résine UF sont fragiliser par l'eau qui est dû à la rupture hétéro-lytique des ponts méthylène-éther et les ponts méthylénique, pour ça elle est employée seulement en milieu intérieur.

La présence d'ammoniac dans la réaction influe sur la vitesse de polymérisation.

Les analyse obtenue ne font pas étape d'exactitude cause des conditions de stockage des échantillons, les designs de stockage sont fait dans des températures bien définit avec le suivit du pH.

La polymérisation ne s'arrête j'amaï, elle peut être retardé, pour ça les résine sont utilisé directement après préparation.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion général

La colle RUL est préparée par polymérisation d'urée et de formaldéhyde, au cours de l'ajout d'urée apparaît de la mousse et se passe d'étrange phénomène.

Ces phénomènes sont sûrement dû à la matière première utilisée, en solution ou en granulée, mais aussi à la méthode de préparation.

Pour comprendre ces phénomènes on a modifié l'utilisation de la matière première, et le rapport utilisé.

Les solutions obtenues ont bien démontré cela avec l'utilisation de l'urée en granulé qui ont donné de bon résultats que l'urée en solution, dû même pas d'apparition de mousse, en plus de ça on a remarqué que le rapport influe beaucoup sur la durée de condensation qui est surtout dû à la quantité de formaldéhyde présente, la faible quantité de formaldéhyde diminue la vitesse de polymérisation.

Il a aussi démontré que dans le cas de la substitution des sels tampon, le produit fini est conforme au design.

Notre étude nous a permis de proposer:

- L'utilisation de l'urée granulé, dans le cas contraire.
- Faire la dissolution avec de l'eau chaude.


REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

Références bibliographique

- [1] : DIDOUH Nasreddine et BENMOULAI Ali ; résines urée - formaldéhyde, projet de fin d'étude.
- [2] : HAZOURLI.S, BOUDIBA.L, ZIATI.M. Caractérisation De La Pollution Des Eaux Résiduaire De La Zone Industrielle D'EL-HADJAR, ANNABA. Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 06, Décembre 2007, pp. 45-55.
- [3] : Jean-Paul MAZAUD Chef du service Procédés SOFRESID S.A, Urée. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés.
- [4] : Manuel de production, installation: FORMALDEHYDE - FORMUREE.
- [5] : Rapport d'induction réalisé par Mlle Z.BAZE et Mr O.AOURAGHI, Ingénieurs de procès au niveau de l'unité de production du formaldéhyde.
- [6] : Manuel de production, installation: résines uréiques en solution RUL.
- [7] : Certificat de qualité du formaldéhyde issue du laboratoire du complexe
- [8] : Manuel du laboratoire, Collection De Méthodes Analytiques Pour Le Contrôle De L'usine De Formaldéhyde et résines d'ARZEW
- [9] : DIDOUH Nasreddine et BENMOULAI Ali ; résines urée - formaldéhyde, projet de fin d'étude.
- [10] : Hamid Reza MANSOURI, "Amélioration des résines Urée-Formaldéhyde et Phénol-Formaldéhyde pour le collage des panneaux à basse de bois", thèse de doctorat, université de Nancy 1, France, 2007
- [11] : Adcock T., Wolcott M.P., Peyer S.M. Urea formaldehyde/diphenylmethane
- [12] : Wieland S., Pizzi A., Hill S., Grigsby W., Pichelin F. *J.Appl.Polymer Sci.* (2006), in press
- [13] : Simon C., George B., Pizzi A. *J.Appl.Polymer Sci.* (2002), 86, 3681
- [14] : Chimie macromoléculaire/ Polycondensation - Polyaddition IUPAC
- [15] : Didier BAAR et Marcel LECOMTE, formol pur, fiche technique.

ANNEXE

Annexe A : Feuille de marche de la colle uréique liquide RUL



ENIP

T 840 Kgs

FEUILLE DE MARCHÉ RESENIP UL 0420

N°

Date 04-9/13

P. 2
PR. 2

Matières Premières	KGS	HEURE	TEMP C°	PH	Viscosité	OBSERVATIONS
UF. 80	11100					Durée Condensation I/.
URÉE	5222					II/.
ACIDE ACETIQUE	05					Quart A, B, C, D
SOUDE CAUSTIQUE	13	10 ^h 49	65°C			R 601 / R 602
		10 ^h 51		6,6		Densité UF. 80 Titre Urée : 71%
ACIDE ACETIQUE	7,5	11 ^h 02	88°C			Resultats Labo.
		11 ^h 15	90°C	6,2	8-50	Ph : 7,85
		11 ^h 30	90°C	X	300	Viscosité : 815
		12 ^h 00			650	Densité : 813
		12 ^h 20			1140	67,4
		12 ^h 40			1900	Autoclaviste :
						Nom :
						Visa :
						Transfert :
						Début :
						Fin :
						Notes :
SOUDE CAUSTIQUE	32	12 ^h 46				
		12 ^h 55	86°C	7,9	1162	

FINISSAGE

URÉE	2622	14 ^h 50	54°C	8,7	717	75045
SOUDE CAUSTIQUE	30K	20 ^h 20	32°C	7,9	11	
RESULTATS LABO.	PH :	Viscosité :	Densité :			
D 608 MELANGE	PH :	Viscosité :	Densité :			
D 608	Niveau Initial	Niveau Final	par fraction			

Annexe B : Norme de caractérisation de la Colle Uréique Liquide RUL

<i>Propriétés mesurées</i>	<i>Méthode de mesure</i>	<i>Unité de mesure</i>	<i>Valeurs exigées</i>
pH	21.023	-	7.8-8.5
Poids spécifique	33.001	g /cm ³	1.3
Viscosité	33.001	cps	700 -900
Extrait sec à 100°C	17.007	%	64-66
Temps de gel	42.027	s	70-100
Taux de CH₂O libre	12.078	%	≤ 0.6

Source : manuel de production, unité de production de résines uréiques en solution

Annexe C : Tableau des normes d'analyse

Analyses	Méthode	Unité de mesure	Spécifications
Aspect	Visuelle	-	Liquide laiteux
pH à 20 à 20°C	21.023	-	7.8 , 8.5
Viscosité à 20°C	33.001	cps	700 , 900
Temps de gel à 100°C	42.027	Secondes	70÷100
Pds Spécif. à 20°C	31.001	gr/cm3	1,300
Formaldéhyde libre	52.078	%	≤0.6
Extrait sec à 120°C	57.007	%	64.0÷66.0