



Faculty of Sciences and Technology
Department of Process Engineering
Ref :...../U.M/F.S.T/2024

كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم هندسة الطرائق
رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option : **GÉNIE DES PROCÉDÉS DES MATÉRIAUX**

THÈME

**L'INFLUENCE DU DURCISSEUR SUR LE TEMPS DE GEL
DU COLLE UREIQUE**

Présenté par :

- MOSTEFAI MOHAMED AYOUB
- BENZIANE INES FATIMA ZOHRA

Soutenu le 01/07/ 2025 devant le jury composé de :

Présidente :	FEDDAL Imène	Grade MCA	U - Mostaganem
Examinatrice :	FARES Zineb	Grade MAA	U - Mostaganem
Encadrante :	BENATMANE Saadiya	Grade MCA	U - Mostaganem
Co-encadrant:	KESSAS Mohamed	Grade DOCT	U - Mostaganem

Année Universitaire : 2024 / 2025

Résumé : L'objectif de notre travail, réalisé en étroite collaboration avec le département technique du complexe CP1Z, est d'étudier les performances influence du durcisseur sur le temps de gel, en respectant les spécifications commerciales des produits finis (collants uréiques). Notre démarche de travail comprend deux parties, la première partie porte sur une présentation du complexe CP1Z et des généralités sur les collants uréiques., suivi par procédé de fabrication de la résine uréique liquide rul. La seconde partie est consacrée à résultats et discussion. Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion dans laquelle les résultats trouves sont récapitulés, suivie de quelques recommandations.

Mots Clés : Complexe Cp1z, Le temps de gel, Le durcisseur.

Abstract: The objective of our work, carried out in close collaboration with the technical department of the CP1Z complex, is to study the performance influence of the hardener on the gel time, respecting the commercial specifications of the finished products (urea adhesives). Our work approach consists of two parts, the first part focuses on a presentation of the CP1Z complex and general information on urea adhesives, followed by the manufacturing process of liquid urea resin rul. The second part is devoted to results and discussion. Finally, we end our work with a conclusion in which the results found are summarized, followed by some recommendations.

Keys Words: The CP1Z Complex, The gel time, The hardener

ملخص :

الهدف من عملنا، الذي يتم تنفيذه بالتعاون الوثيق مع القسم الفني لمجمع CP1Z ، هو دراسة تأثير أداء المصلب على وقت الهلام، مع مراعاة المواصفات التجارية للمنتجات النهائية (مواد لاصقة اليوريا). يتكون نهج عملنا من جزأين، الجزء الأول هو عرض لمركب CP1Z ومعلومات عامة عن لاصقات اليوريا، يليه عملية تصنيع قاعدة راتنج اليوريا السائلة. والجزء الثاني مخصص للنتائج والمناقشة. وأخيرا نختتم عملنا بخاتمة تلخص النتائج التي توصلنا إليها، متبوعة ببعض التوصيات.

الكلمات المفتاحية: مجمع CP1Z، وقت الهلام، المصلب .

DEDICACES

Ce projet de fin d'étude est dédié à nos chers parents, qui nous ont toujours poussé et motivé dans nos études. Ce projet fin d'étude représente donc l'aboutissement du soutien et des encouragements qu'ils nous ont prodigués tout au long de notre scolarité. Qu'ils en soient remerciés par cette trop modeste dédicace.

C'est un moment de plaisir de dédier cet œuvre, à nos chers et adorable frères et sœur en signe d'amour, nous vous souhaitons une vie pleine de bonheur et de succès et que dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.

A tous nos amis qui nous ont toujours encouragés, et à qui on souhaite plus de succès.

Finalement, à toutes les personnes qui ont participé à l'élaboration de ce travail.

REMERCIEMENTS

*En premier lieu, ont tiens tout d'abord à remercier **DIEU** le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'achever ce modeste travail.*

*On tient à exprimer notre profonde gratitude et nos remerciements les plus chaleureux et les plus sincères à notre encadreur **Mme BENATMANE Saadiya**. Merci à vous, pour le suivi de ce travail, pour l'encadrement et pour les corrections apportées à ce manuscrit.*

*J'exprime également mes remerciements à **Mme FEDDAL Imane**, enseignante l'université de Mostaganem, qui m'a fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de présider le jury d'examen.*

*Que **Mme FARES Zineb** enseignante à l'université de Mostaganem, trouve ici toute nos reconnaissances pour avoir accepté de porter un regard critique sur cet humble travail de recherche. Et toutes les personnes qui ont contribué au succès de notre stage et qui nous ont aidée lors de la rédaction de ce mémoire.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à **Monsieur BELHADJ MEHAMED HICHAM** le DRH pour son soutien constant, ses encouragements, sa disponibilité et son aide tout au long de la réalisation de ce mémoire, qui ont grandement facilité ce travail.*

*Nous sommes reconnaissants envers **Monsieur BELABBAS MOHAMED** le chef du département de laboratoire au complexe CP1Z d'Oran, qui a contribué au succès de mon stage et qui m'a aidé lors de la rédaction de ce mémoire.*

*Merci également à **ma famille** pour leur affection, leur soutien inconditionnel et leur encouragement, qui m'ont été précieux tout au long de cette aventure, Sans oublier mes amis et mes collègues.*

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Schéma labo contrôle	11
Figure I.2 : Schéma section 100	13
Figure I.3 : Schéma section 200	15
Figure I.5 : Schéma section 500	19
Figure I.4 : Schéma section 300 (refroidissement du Gaz de synthèse)	16
Figure I.6 : Schéma section 600	21
Figure I.7 : Schéma section 700	22
Figure I.8 : Un Ventilateur	24
Figure I.9 : Evaporateur de méthanol	25
Figure I.10 : Schéma Production du gaz de formaldéhyde	28
Figure II.1: Réaction de synthèse d'une résine UF : phase de méthylation.....	39
Figure II.2 : Réaction de synthèse d'une résine UF : phase de condensation.....	39
Figure II.3 : Réseau tridimensionnel d'une résine UF durcie.....	40
Figure II.5 : viscosimètre Hoppler	45
Figure III.1 : Densimètre	50
Figure III.2 : Viscosimètre.....	51
Figure III.3 : pH-mètre	52
Figure III.4 : Etuve avec thermostat à 120°C	52
Figure III.5 : Matière sèche restant après évaporation.....	51
Figure III.6: Formaldéhyde libre.....	53
Figure V.1 : Durcisseur Chlorure d'ammonium 15%	58
Figure V.2 : Durcissement des colles	58
Figure V.3 : Durcisseur Sulfite de Sodium 15%	59
Figure V.4 : Durcisseur Désulfité de sodium 15%	59

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.2 : caractéristique de la colle L10	44
Tableau III.1: Caractéristiques de l'urée	49
Tableau III.2 : caractéristiques de la formurée 80.....	50
Tableau V.1 : Les analyses physico-chimiques de la colle	57

LISTE DES ABREVIATIONS

CP1Z : Complexe Pétrochimique Arzew

SONATRACH : Société Nationale Pour La Recherche, La Production, Le Transport, La Transformation Et La Commercialisation Des Hydrocarbures

F36 : Formaldéhyde 36%

UFC80 : Formuree 80

L10 : Résines Uréiques Liquides

CPG : La Chromatographie En Phase Gazeuse

CH4: Methane

CH3OH: Le Methanol (Alcool Méthylque)

MP : Moyenne Pression

N : Azote

FeMo : Molybdate De Fer

RTO : Réseau De Transport Ouest

MUF : Melamine- Uree -Formaldehyde

UF : Uree-Formaldehyde

PF : Phenol-Formaldehyde

MDI : Isocyanate

H2CO : Le Formaldéhyde (Ou Méthanal)

CH3COOH : Acide Acétique

NOAH : La Soude

HP : Haute Pression

BP : Basse Pression

PH : Potentiel Hydrogène

V105 : Désulfurer

V106 : Séparateur Gn

F204 : Rechauffeur Gn

CPS : Unité De Viscosité

U200 : Service Planning Programmation Et Expédition

ENIP : L'entreprise National Des Industries Pétrochimiques

ED : Eau Déminéralisée

ER : Eau De Refroidissement

11F1 : Eaux De Chaudière

F208 : Eaux Chaudière

V701 : Eaux Gazeuse

11D1 : Eaux Condensat

11D3 : Dégazeur

TH : Titre Hydrotimétrique

RTO : Réseau De Transport Ouest

GN : Gaz Naturel

NI : Nickel

H301 : Echangeur De Chaleur

F208 : Ballon De Séparation

H302 : Rechauffeur D'eau

V303 : Séparateur

H610 : Rebouilleur

V601 : Une Colonne De Séparation

V605 : Séparateur

H303 : Rechauffeur

V701 : Dégazeur

K401 : Turbine à Gaz

HP : Haute Pression

BP : Basse Pression

V501 : Séparateur

V501 : Réacteur

H501 : Echangeur

H510 : Aérocondenseur

H503 : Ballon De Flashe

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	4
PRESENTATION DU COMPLEXE CP1Z	4
I. Présentation du complexe CP1Z	5
I.1 HISTORIQUE DU COMPLEXE CP1Z	5
I.2 SITUATION GEOGRAPHIQUE DU COMPLEXE.....	5
I.3 ACTIVITES PRINCIPALES DU COMPLEXE.....	5
I.4 DESCRIPTION DES DEPARTEMENTS.....	6
I.4.1 Département sécurité :	6
I.4.2 Département Personnel & Moyens Généraux PMG	6
I.4.3 Département administration/ social (ADM/SOC)	7
I.4.4 Département développements et ressources humaine (DRH)	7
I.4.5 Département finances et juridique (F).....	7
I.4.6 Département technico-commerciale (TC) :	7
I.4.7 Département maintenance (G)	7
I.4.8 Département approvisionnement (A)	8
I.4.9 Département technique	8
I.4.10 Département de production :	8
II. LABORATOIRE DU COMPLEXE :	8
II.1 LES SECTIONS DU LABORATOIRE :	9
I.1.1 Section contrôle :	9
II.1.2 Section des analyses chimiques :	9
II.2 ANALYSES EFFECTUES :	9
II.2.1 Analyse des eaux :	9
II.2.2 Analyses physico-chimiques :	9
II.2.3 Analyses Volumétriques :	10
II.2.4 Analyse colorimétrique :	10
II.2.5 Analyses du méthanol :	10
II.2.6 Analyse des gaz :	11
II.2.7 Les analyses physico-chimiques des résines :	11
III. Description du procédé de fabrication	12
II.1 UNITÉ DU METHANOL	12

II.1.1	PROPRIETES PHYSICO–CHIMIQUES DU METHANOL	12
II.1.2	UTILISATIONS	12
II.1.3	PROCEDE DE FABRICATION.....	12
II.2	SERVICE DES UTILITES	22
II.3	SERVICE RESINES SYNTHETIQUES (UNITE 100).....	24
II.3.1	PRINCIPAUX EQUIPEMENTS COMPOSANTS L'INSTALLATION	24
II.3.2	PRODUCTION DU GAZ DE FORMALDEHYDE	26
II.3.3	PRODUCTION DE FORMUREE 80% EN POIDS	28
II.3.4	LE SERVICE PPE (PLANNING & PROGRAMME ET EXPEDITION)	29
IV.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	29
CHAPITRE II.....		30
RESINES UREE-FORMOL		30
I.	GENERALITES :	31
I.1	Historique :	31
I.2	Adhésifs pour l'industrie du bois.....	31
I.3	Résines Urée-Formaldéhyde (UF) :	33
II.	SYNTHESE DE LA RESINE URÉE—FORMOL :	34
II.1	Éléments principaux	34
II.2	Condensation urée-formol.....	35
III.	FACTEURS AGISSANT SUR LA POLYMERISATION DE LA RESINE UREE FORMOL	36
III.1	Catalyseurs	37
III.2	Température et pression.....	38
IV.	SYNTHESE ET RETICULATION DES RESINES UREE- FORMALDEHYDE	39
V.	DESCRIPTION DU PROCEDE DE FABRICATION DE LA RESINE UREIQUE LIQUIDE RUL	40
V.1	Matières premières	40
V.2	Description et installation unité 600	41
V.3	Méthode de production en discontinu	42
V.4	Finissage de la résine dans l'autoclave R601/R602.....	43
V.5	Caractéristiques	43
VI.	ANALYSE DE CONTROLE A EFFECTUER PENDANT LA PREPARATION DE LA COLLE L10 :	44
VI.1	Détermination du PH :	44

VI.2 Détermination du PH de condensation :.....	44
VI.3 Contrôle de la condensation :.....	44
VI.4 Arrêt de la condensation	45
VI.5 Finissage :	45
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	46
CHAPITRE III	48
MATERIELS ET METHODES	48
Partie pratique.....	49
I. MATIERES PREMIERES UTILISEES.....	49
II. METHODES D'ANALYSES	50
II.1 Caractérisation des résines.....	50
II.1.1 Détermination de la densité	50
II.1.2 Détermination de la viscosité (η)	51
II.1.3 Détermination du pH.....	51
II.1.4 Détermination de l'extrait sec	52
II.1.5 Détermination du temps de gel des collants uréiques	53
II.1.6 Détermination de la teneur en formaldéhyde libre	53
III. PREPARATION.....	54
II.1 Explication du déroulement des essais :.....	54
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	55
CHAPITRE V :.....	56
RESULTATS ET DISCUSSION	56
INTRODUCTION.....	57
RESULTATS ET DISCUSSION.....	57
I. Les analyses de l'urée-formol utilisée dans les essais	57
II. Influence du durcisseur sur le temps de gel	58
Essai 01 :.....	58
Interprétations des résultats.....	59
Essai 02 :.....	59
Interprétations des résultats.....	59
Essai 03 :.....	59
Interprétations des résultats :	60
Essai 04 :.....	60
Interprétations des résultats :	60

Essai 05 :	60
Interprétations des résultats	60
Essai 06 :	60
Interprétations des résultats	60
Essai 07 :	61
Interprétations des résultats :	61
III. CONCLUSION	61
CONCLUSION GENERALE	62
CONCLUSION GENERAL	63
ANNEXE	64
ANNEXE A : FICHE TECHNIQUE COLLE LIQUIDE L10	65
ANNEXE B : FEUILLE DE MARCHE RESINE UREIQUE L10	66
ANNEXE C : SPECIFICATIONS DES PRODUITS RESINES	67
ANNEXE D : FICHE D'ANALYSES	68
ANNEXE E : NORME DE CARACTERISATION DE LA COLLE UREIQUE LIQUIDE RUL	69
ANNEXE F : TABLEAU DES NORMES D'ANALYSE	70



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

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 noire, et la modernisation ils tendent aux résines synthétique, ces derniers 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 on a comparé entre les essais ayant le même rapport préparé par des durcisseurs différents dans le cadre :

- le durcisseur sur le temps de prise répond aux normes.

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
CP1Z

I. Présentation du complexe CP1Z

I.1 HISTORIQUE DU COMPLEXE CP1Z

Dans le cadre de la politique d'industrialisation du pays et du développement de l'économie nationale, la société nationale SONATRACH et la société italienne SIR donnèrent naissance en 1969 à la société mixte ALMER dont le premier projet sera le complexe méthanol et résines synthétiques.

L'objectif de ce complexe est la production de méthanol et de résines synthétiques. Le 10 septembre 1970, ALMER signe un contrat avec la société HUPPHREYS et GLASGOW pour la construction de l'unité méthanol, contrat qui rentrera en vigueur en février 1971.

En novembre 1971, la société ALMER fut dissoute ; SONATRACH poursuivit la réalisation du projet en signant deux contrats avec la société italienne ITALCONSULT, le premier en 1972 pour la construction des utilités et le second contrat en 1973 pour celle des unités de production de résines.

Issue de la restructuration de SONATRACH, l'Entreprise Nationale de Pétrochimie a été créé par le décret n°83-410 du 06 Aout 1983, portant auparavant la création de l'entreprise nationale des industries pétrochimiques (ENIP) dont la mission devrait être la prise en charge des activités pétrochimiques et phytosanitaires.

I.2 SITUATION GEOGRAPHIQUE DU COMPLEXE

Le Complexe Méthanol et résines synthétiques occupe une étendue de 27 hectares sur le plateau du MOHGOUN dominant la baie d'Arzew. Il est situé au nord de la Raffinerie à deux Kilomètre de la ville. Il est desservi par la route nationale Oran-Arzew-Mostaganem.

I.3 ACTIVITES PRINCIPALES DU COMPLEXE

Le complexe CP1Z a pour activité la prise en charge de toute opération de transformation chimique des hydrocarbures liquides ou gazeux ainsi que leurs dérivés pour la production de produits pétrochimiques de base et des produits finis destinés au marché national et à l'exportation. Jusqu'à la fin des années 90 et avant l'arrêt de la production de quelques unités suite aux problèmes de commercialisation et obsolescence des produits, le complexe produisait les produits suivants :

- Méthanol, Grade A ;
- Formaldéhyde 36% ;

- Formurée 80 (UFC80)
- Résines phénoliques liquides ;
- Résines phénoliques en poudre à mouler ;
- Résines uréiques liquides ;
- Résines uréiques atomisées ;
- Résines uréiques en poudre à mouler ;
- Résines Mèlaminiques.

Mais à présent, le complexe fabrique principalement le méthanol et quelques résines

« Colle à bois et l'urée-formol » :

- ❖ Méthanol, Grade A ;
- ❖ Formaldéhyde 36% ;
- ❖ Formurée 80 ;
- ❖ Résines uréiques liquides L10.

I.4 DESCRIPTION DES DEPARTEMENTS

Dans ce complexe on aura onze départements comme suit :

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 deux (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 surgir et cela, par des moyens disponibles et en état de fonctionnement.

I.4.2 Département Personnel & Moyens Généraux PMG

- Ce deuxième département a pour but comme suit :
- Le suivie et le pointage du personnel
- L'établissent 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 des personnels en matière de prestation. Il est composé de deux services

- Services administratif
- Service social

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 fonctions 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. Le département maintenance 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 scindé en 02 service

- Service d'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) : qui étudie toute amélioration du procédé
- Service inspection : qui contrôle les équipements
- Service laboratoire : qui contrôle tous les fluides et matières entrant dans les
- Procèdes de fabrication

I.4.10 Département de production :

Ce département est relié directement à la sous-direction exploitation, il se charge principalement de la production du Méthanol, englobe quatre (04) services :

- Service méthanol.
- Service utilité.
- Service résines synthétiques.
- Service Planning Programmation et Expédition (U200)

II.LABORATOIRE DU COMPLEXE :

Le laboratoire est un élément clé dans l'industrie chimique et pétrochimique car il assure un suivi et un contrôle continu de la qualité des produits finis. Il est considéré comme le reflet de l'efficacité de tout complexe car il est le garant de la qualité des produits traités pendant le processus. Le laboratoire veille au bon fonctionnement des unités de traitement de matières premières et analyse les produits finis pour leur commercialisation, que ce soit sur le marché national ou pour l'exportation.

II.1 LES SECTIONS DU LABORATOIRE :

Le laboratoire de CP1Z se compose de différentes sections :

I.1.1 Section contrôle :

Qui sert à analyser :

- L'eau utilisée dans le processus de production.
- Les gaz de procédé générés pendant la production.
- Les résines synthétiques produites.
- Le méthanol produit.

II.1.2 Section des analyses chimiques :

- Préparation et standardisation de solution.
- Analyses de contrôle des unités résines. (Formaldéhyde, uréefromol, urée)

II.2 ANALYSES EFFECTUES :

II.2.1 Analyse des eaux :

Les analyses des eaux, qu'il s'agisse de leur traitement ou de leur contrôle, ont pour objectif de protéger les équipements du complexe industriel car certaines espèces telles que le chlorure et le calcium peuvent être corrosives. Dans le milieu de production de méthanol, l'eau doit être basique, ce qui explique pourquoi les utilités ajoutent des produits pour augmenter et stabiliser le pH du milieu.

Les eaux qui sont utilisées pour la production du méthanol sont :

- Eaux de l'entropie (eau de mer).
- Eaux déminéralisées (ED).
- Eaux de refroidissement (ER).
- Eaux de chaudière (11F1).
- Eaux de chaudière (F208).
- Eaux gazeuse (V701).
- Eaux condensat (11 D1).
- Dégazeur (11 D3).

II.2.2 Analyses physico-chimiques :

La méthode physico-chimique est ainsi nommée car elle utilise des appareils électriques pour mesurer différentes propriétés des produits et des fluides.

Deux exemples de mesures effectuées par cette méthode sont :

- La mesure du pH, qui permet de déterminer l'acidité ou la basicité d'une solution en mesurant la concentration d'ions H⁺.
- La mesure de conductivité, qui permet d'évaluer la capacité d'un fluide à conduire l'électricité et donc de déterminer sa teneur en ions dissous.

II.2.3 Analyses Volumétriques :

La méthode volumétrique est une technique de dosage qui utilise des solutions différentes.

Une des solutions est utilisée comme réactif pour former un complexe ou un couple de sels qui ont la particularité de se déposer.

Parmi les techniques de dosage volumétrique, on peut citer :

- Titre hydrotimétrique (T.H.)
- La complexations.
- Détermination des chlorures.

II.2.4 Analyse colorimétrique :

La spectrométrie d'absorption moléculaire est une méthode très précise pour déterminer la concentration de certains ions, qui est plus précise que la volumétrie. Cette méthode est très polyvalente et peut être utilisée pour mesurer la concentration de divers composés colorés dans une solution. Lorsqu'un faisceau lumineux d'une longueur d'onde donnée traverse une solution colorée, une partie de la lumière est absorbée en fonction de la concentration du composé coloré.

$$D = \log (I_0 / I) = \epsilon LC$$

On utilise la colorimétrie pour la détermination des phosphates, chlorures, silice etc.

II.2.5 Analyses du méthanol :

Le laboratoire est chargé d'analyser différentes caractéristiques du méthanol raffiné, telles que :

- Sa pureté.
- Sa densité.
- Le taux d'eau qu'il contient.
- La quantité d'hydrocarbures qu'il renferme.
- Son niveau d'acidité.
- Le résidu non volatil.
- Son intervalle de distillation.
- Son réaction au test au permanganate de potassium.

II.2.6 Analyse des gaz :

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode d'analyse chimique qui permet de séparer et d'identifier les composants d'un échantillon. Elle utilise un gaz porteur pour transporter l'échantillon à travers une colonne remplie d'un matériau de remplissage, appelé phase stationnaire. Les différents composants de l'échantillon interagissent différemment avec la phase stationnaire, ce qui entraîne leur séparation en différents pics chromatographiques.

Les pics chromatographiques sont ensuite analysés pour identifier les composants présents dans l'échantillon.

La CPG est largement utilisée dans l'industrie chimique et pétrochimique pour l'analyse de gaz, de liquides et de solides.

II.2.7 Les analyses physico-chimiques des résines :

Il s'agit ici de tests effectués sur des colles et des produits à base de formaldéhyde utilisés dans l'industrie. Les tests sont :

- La mesure de la viscosité absolue.
- Le temps de gel de la colle urée.
- La détermination du formaldéhyde oxydable.
- La détermination du formaldéhyde dans les condensats amino-formaldéhyde.
- La détermination du pouvoir tampon de la formurée UF80.

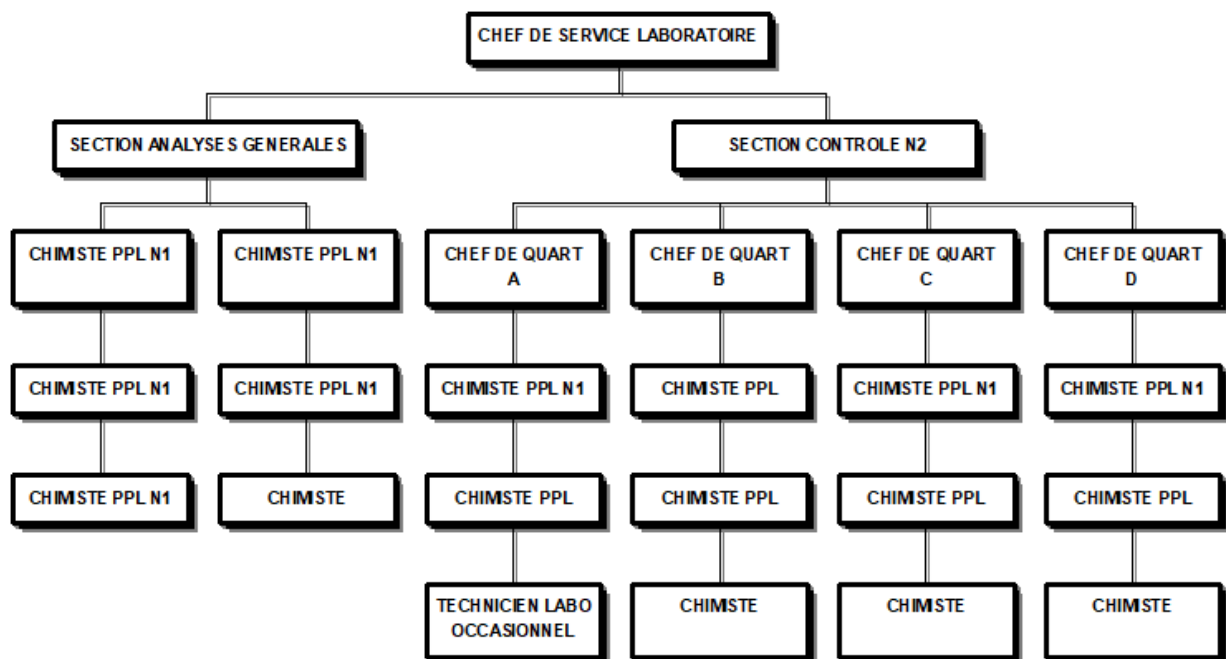


Figure I.1 : Schéma labo contrôle

III. Description du procédé de fabrication

II.1 UNITÉ DU METHANOL

Le méthanol est produit à partir du méthane CH_4 et de vapeur d'eau pour obtenir le gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$). Ce dernier destiné pour la fabrication du méthanol .

II.1.1 PROPRIETES PHYSICO–CHIMIQUES DU METHANOL

Le méthanol (alcool méthylique) de formule chimique $\text{CH}_3 \text{OH}$, est un liquide Incolore et possède une odeur agréable ; il est miscible dans l'eau. Le méthanol produit a une pureté supérieure ou égale à 99,85 %, sa masse Volumique à 25°C est de 0,7867, sa masse moléculaire est égale à 32 g /mole et sa Température d'ébullition est de $64,5^\circ\text{C}$ à une pression de 1bar, température de fusion $-97,68^\circ\text{C}$, conductivité thermique 190,16mW/m k a 25°C . Le méthanol est très toxique : 25 à 100 cm^3 de méthanol ingéré par l'homme Peuvent provoquer la mort.

II.1.2 UTILISATIONS

Le principal emploi du méthanol dans le monde est lié à la fabrication du formaldéhyde, lui-même matière première de base pour plusieurs produits chimiques (Résine) Il est aussi utilisé comme solvant, combustible, intermédiaire chimique, produit pharmaceutique, et matière première pour la fabrication de l'acide acétique.

II.1.3 PROCEDE DE FABRICATION

La synthèse du méthanol dans cette unité passe par six sections successives 100, 200, 300, 400, 500,600 et une section en parallèle 700

➤ *Section 100 :*

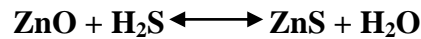
D'abord, le gaz naturel qui provient de RTO avec une pression d'environ 32 bar s'écoule vers le séparateur V106 après être détendu à une pression d'environ 29 bar à travers la vanne PIC_V 101 pour que toutes les traces des hydrocarbures lourds ou particules solides seront éliminés. Le gaz naturel sortant du V106 est réparti et utilisé comme :

- Gaz combustible dans le four de reforming.
- Gaz combustible pour les brûleurs auxiliaires.
- Gaz de procédé.
- Gaz de blinketing et pilote.

Le gaz du procédé sortant du V106 est détendu à une pression d'environ 27 bar par la vanne PIC_V 105 et préchauffé dans le F204 passe à travers le déssulfureur V105 pour éliminer

le soufre qui présente un empoisonnement pour le catalyseur du reforming au niveau du four, et comme notre gaz ne contient pas de soufre le désulfureur est by-passé, ensuite le gaz se dirige vers le four de reforming en passant à travers la vanne FRCV101 pour la régulation du débit ou il sera mélangé avec la vapeur MP1(27bar) avec un rapport de 3/1se qui présente la charge du four F201.

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



Le gaz combustible pour les bruleurs principaux est détendu à une pression d'environ 8 bar avec la vanna PICV103, après il se dirige vers les bruleurs du F201 en passant à travers la vanne FRCV103 pour contrôler son débit et la vanne ESDV101 pour arrêter l'alimentation des bruleurs en gaz en cas de déclanchement. Une partie du gaz détendu au niveau PICV103 à 8 bar est utilisée comme gaz combustible pour les bruleurs auxiliaires passe à travers la vanne PICV102 pour le détendre jusqu'à 3.5bar, après il se dirige vers les quatre bruleurs du F205 en passant à travers la vanne ESDV102 pour arrêter l'alimentation des bruleurs en gaz en cas de déclanchement.

Une partie du gaz détendu au niveau PICV103 à 8 bar est utilisée comme gaz de blinketing et pilote, le gaz passe à travers la vanne PCV101 ou il est détendu jusqu'à 1.5 bar puis il est réparti en deux conduites une pour pilote et l'autre pour blinketing.

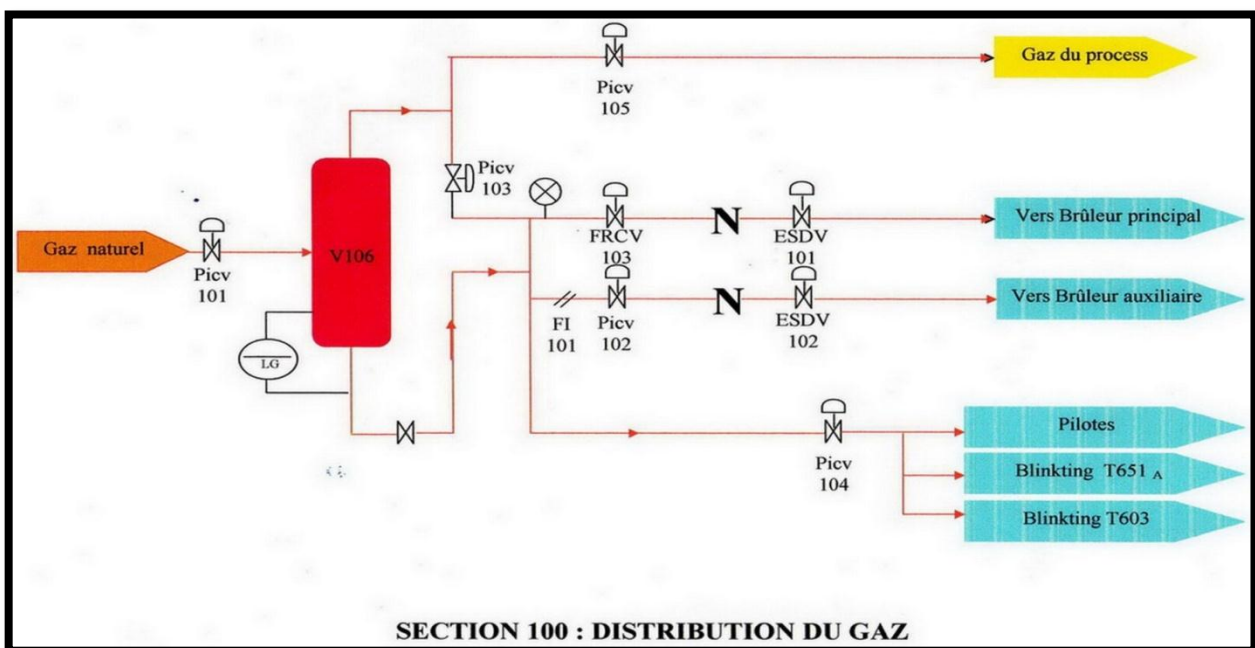


Figure I.2 : Schéma section 100

➤ **Section 200 : reforming du GN à la vapeur**

La vapeur surchauffée est mélangée au gaz naturel désulfuré, qui entre ensuite dans un four de reforming tubulaire à environ 360°C ou la réaction a lieu au-dessus d'un catalyseur de reforming à base de Nickel (NI). La quantité de vapeur ajoutée est contrôlée pour maintenir une proportion d'environ 3 moles de vapeur par atomes de carbone. La chaleur nécessaire à la réaction endothermique est fournie par la combustion de gaz combustibles dans la boîte du four, et est transmise aux produits réactifs à travers les parois des tubes de reforming, Le gaz final sort du four.

Le gaz final sort du four de reforming à environ 850°C et 20 kg/Cm². La température du reforming et les conditions de pression ont été choisies comme suit : Il est avantageux de réduire la teneur en méthane à la sortie du four de reforming autant que possible afin que la teneur en gaz inertes de la boucle de synthèse du méthanol, et par conséquent la perte de gaz de synthèse due à la purge de la boucle, puissent être réduites au minimum.

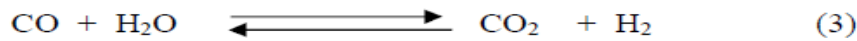
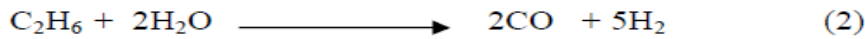
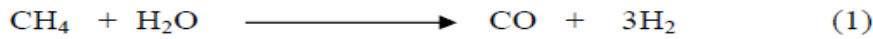
Donc une augmentation de la teneur en méthane du gaz qui sort du four de reforming veut dire une augmentation de tout le produit d'alimentation pour le même taux de production de méthanol. La teneur en méthane du gaz de synthèse diminue au fur et à mesure que la température de reforming ou le rapport vapeur/carbone augmente ou la pression de reforming diminue. D'où :

(1) La température de **850°C** a été choisi comme la température économique maximale, limitée par les matériaux de construction.

(2) La pression de **20 Kg/Cm²** a été choisi comme optimum après avoir comparé le cout de la compression de gaz de synthèse avec le cout du produit d'alimentation supplémentaire requis pour compenser la perte due à la purge de la boucle.

(3) Le rapport optimum vapeur/carbone de **3/1** a été choisi après avoir considéré les couts relatifs du produit d'alimentation, du combustible et de l'eau de refroidissement. Une augmentation de ce rapport réduit la teneur du méthane et donc la consommation du produit d'alimentation, mais il augmente le taux de combustible du four de reforming et le rendement de refroidissement dans le système de gaz fabriqué

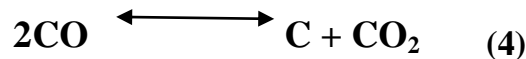
Les équations suivantes sont typiques des réactions qui ont lieu :



La réaction (1) réalise un niveau très proche de l'équilibre à la sortie du four de reforming ; normalement la réaction (2) se poursuit jusqu'au bout, c'est-à-dire que les hydrocarbures supérieurs sont complètement décomposés ; la réaction (3) atteint l'équilibre à la sortie du four de reforming. Le rapport normal vapeur/carbone produit beaucoup de vapeur en surplus de ce qui est requis, on atteint une valeur minimale au-dessus de laquelle le carbone élémentaire sera déposé sur le catalyseur de reforming suivant l'un ou l'autre des deux mécanismes suivants :

(1) *Par la décomposition thermique d'hydrocarbure* Cette réaction qui forme du carbone se produit relativement lentement et aboutit au dépôt d'un carbone fuligineux. En règle générale ce carbone peut être enlevé par un mélange de vapeur et d'air

(2) *Par réactions des produits pour former du carbone, par exemple :*



Ce carbone se forme à l'intérieur des pelotés de catalyseur et cause des dommages Irréparables

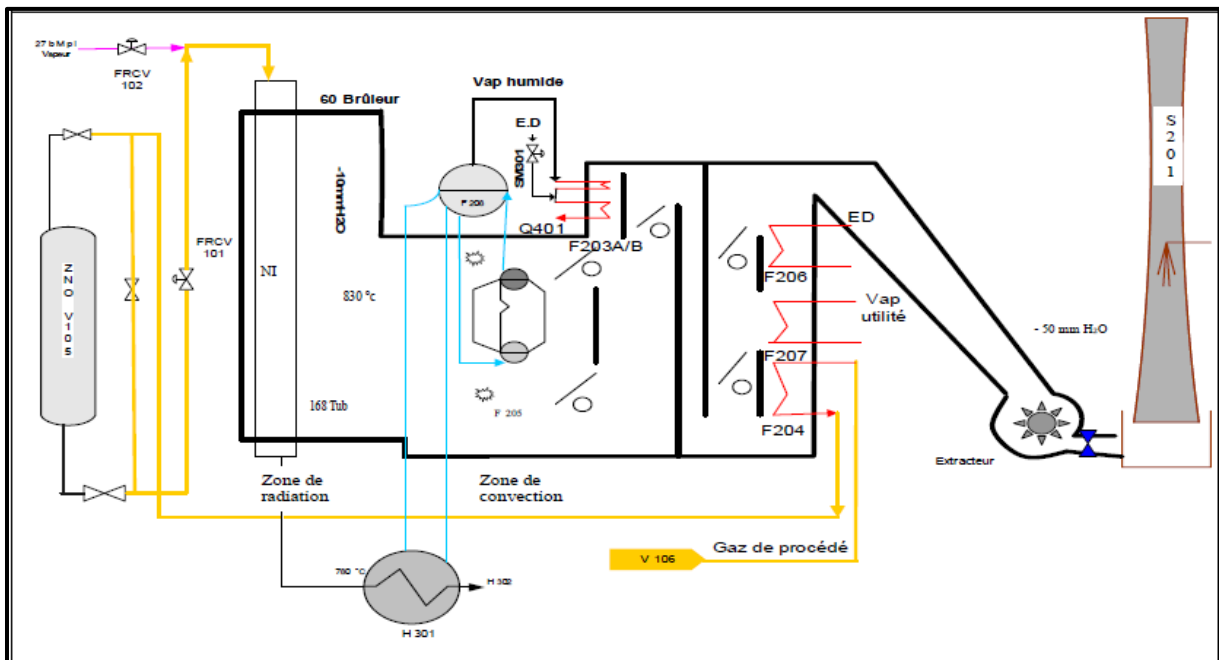


Figure I.3 : Schéma section 200

➤ **Section 300 : refroidissement du gaz de synthèse**

Le gaz de synthèse chaud sortant des tubes de reforming est refroidi jusqu'à 40°C avant d'être comprimé pour la synthèse de méthanol. Le refroidissement a aussi pour but de condenser et d'enlever la vapeur d'eau venant avec le gaz de synthèse. Il est d'abord refroidi dans l'échangeur **H301** avec l'eau qui s'écoule du ballon **F208** à environ 375°C, ensuite refroidi à environ 155°C dans un réchauffeur d'eau d'alimentation **H302**. Le gaz qui sort de l'échangeur **H302** avec de l'eau condensée entre dans le séparateur **V303**, ici l'eau est éliminée sous régulation de niveau par la vanne **LICV 302** et elle est envoyée à l'unité de récupération des Condensats, et le gaz saturé s'écoule vers le rebouilleur **H610** sur l'unité de distillation de méthanol où il est encore refroidi à environ 140°C avec plus de condensation de l'eau (La chaleur est échangée avec une solution de méthanol bouillant de la colonne **V601**).

Le gaz sortant de **H610** contient de l'eau qui sera séparé du gaz dans le deuxième séparateur **V605**, l'eau est de nouveau éliminée sous régulation de niveau par la vanne **LICV 601** puis envoyée vers l'unité de récupération des Condensats.

Le gaz saturé à 140°C s'écoule vers le réchauffeur d'eau d'alimentation **H303** où il est refroidi à environ 120°C (par échange thermique avec de l'eau froide s'écoulant vers le dégazeur **V701**), puis il entre dans l'échangeur **H304** où il est refroidi avec l'eau de refroidissement et sort à environ 40°C.

Le gaz de synthèse froid sort de **H304** contient de l'eau condensée et pénètre dans le troisième séparateur **V302**, comme au par avant l'eau est encore éliminé sous régulation de niveau par vanne **LICV 301** puis envoyée vers l'unité de récupération des Condensats, le niveau est surveillé afin d'éviter l'entraînement de l'eau au compresseur du gaz de synthèse. Le gaz de synthèse final peut être purgé vers l'atmosphère par une soupape de régulation de pression **PICV405**.

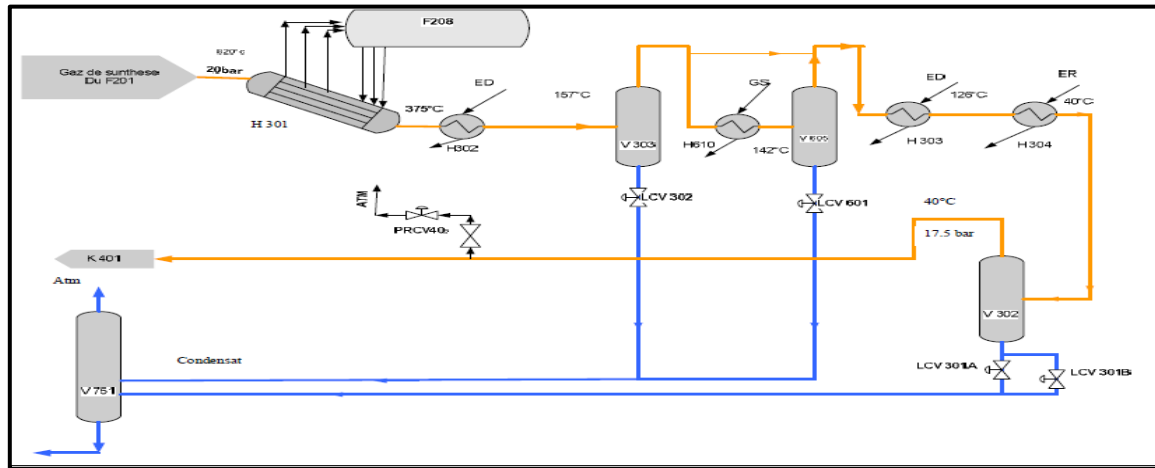


Figure I.4 : Schéma section 300 (refroidissement du Gaz de synthèse)

➤ **Section 400 : Compression du GS**

Le gaz de synthèse sec sortant du **V302** s'écoule vers le compresseur **K401** à pression **17,5** bar et à température **40 °C**, ou il sera comprimé à **50 bar** et **190°C** à deux corps BP et HP. Ce compresseur est entraîné par une turbine Q401 à vapeur HP = 80-84 bars. Le mélange passe dans un compresseur appelé reirculateur **K402** où il est comprimé à une Pression de **51** bar et une température **T=77 °C**.

➤ **Section/500 : La Synthèse du Méthanol :**

La réaction de la synthèse de méthanol de gaz de synthèse (**H₂, CO, CO₂**), s'effectue dans un réacteur à **04 lits catalytique** remplis par un catalyseur à base de cuivre **Cu**, ainsi la température de la réaction exothermique est de l'ordre de **210°C à 270°C** et une pression d'environ **45 Kg/cm²**, On obtient un taux de réaction suffisant pour donner environ **3%** du méthanol, la synthèse du méthanol peut être représenté par les réactions suivantes :



L'autre partie de gaz de synthèse non converti en méthanol venant du séparateur de méthanol brut **V502** est mélangé avec le gaz de synthèse venant du refoulement de **K401** est envoyé vers l'aspiration du recirculateur **K402** à une pression d'environ **44 Kg/cm²**. En quittant le **k402** à environ **46 Kg/cm²** le gaz est divisé après injection de **CO₂** comme suit :

1\ une quantité du gaz est prélevée du circuit principal pour alimenter gaz de quench pour le contrôle de la température à l'intérieur des lits catalytique de réacteur par (**TRC502, TRC503, TRC504**) et aussi pour le contrôle de la température du gaz qui

pénètre dans le réacteur **V501** par **TRC501**, afin de contrôler la température de la réaction exothermique.

2) le reste de gaz continu à s'écouler vers l'échangeur **H501** gaz/gaz où il est préchauffé par l'échange de chaleur avec du gaz chaud sortant du réacteur **V105**.

Le gaz quitte l'échangeur **H501** et pénètre dans le réacteur **V 501** pour convertir le gaz de synthèse en méthanol gaz, il sort à une température de 270°C où il préchauffe l'alimentation du réacteur, pour se refroidir à environ 130°C. Le gaz est refroidi davantage dans l'aérocondenseur **H510** à environ 150°C, puis s'écoule vers l'échangeur **H502 A/B**, d'où il sort à une température de l'ordre de 35°C (par échange de chaleur avec l'eau de refroidissement). Le mélange gaz/ liquide s'écoule vers le séparateur de méthanol **V502**, où le liquide sera séparé du gaz. Le liquide est envoyé vers le **ballon de flache V503** à travers la vanne **LICV501**, et le gaz est réparti comme suit :

- 1- une partie de gaz est recyclé pour rejoindre le gaz de synthèse fabriqué.
- 2- une autre partie est envoyée vers le collecteur de gaz de combustion (section 100) à travers la vanne **PRCV501**.
- 3- Une quantité de gaz est utilisée pour l'étanchéité de compresseur **K401**.
- 4- une partie passe à travers les vannes **PRCV406** et **FRCV406** (régulatrices de pression et de débit) et pénètre dans la ligne de gaz de procédé (appelé ligne d'hydrogène).

Dans le ballon de flash **V503** le gaz est éliminé à la partie supérieure et évacué par régulation de pression **PRCV502**, il est récupéré et renvoyé vers le collecteur de gaz de combustion (gaz de purge), ainsi qu'une autre partie envoyée vers la colonne de distillation comme Gaz de Stripping, une quantité de gaz est envoyée vers le ballon **V606**

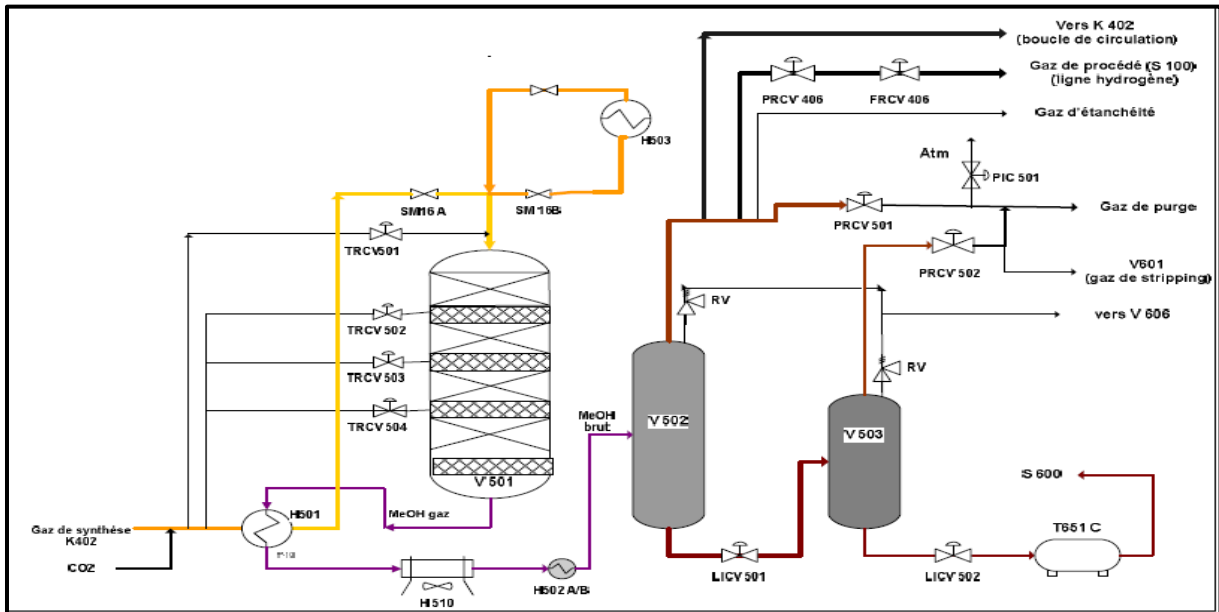


Figure I.5 : Schéma section 500

➤ **Section 600 : Distillation du méthanol brut**

Le méthanol brut provenant de l'unité de synthèse est traité dans deux colonnes de distillation afin de produire du méthanol qui répond aux spécifications requises.

La première colonne enlève les produits légers et la deuxième les produits lourds.

La colonne V601 (Élimination des produits légers) :

Une colonne avec 48 plateaux, pour l'élimination des gaz dissous dans le méthanol brut (CO₂, CO, H₂, CH₄, N₂).

Le méthanol brut est aspiré par la pompe P651 du bac T651/C de méthanol brut, le produit d'alimentation entre dans la partie supérieure de la colonne dans (40, 36,32^{ème} plateau)

• **Le reflux :**

Le produit est soutiré de tête de la colonne, il passe par l'échangeur H601 où l'échange de chaleur se fait entre les produits d'alimentation et produit de tête, ensuite par un aérocondenseur H602 d'où on obtient un mélange liquide/gaz.

Le gaz est condensé dans l'échangeur H604 à eau de refroidissement et le liquide est refroidi dans l'échangeur H603, d'où une petite quantité de gaz de méthanol avec les gaz légers sont envoyés vers le V 606 par la vanne régulatrice de pression PRCV602.

Le liquide venant de H603 et H604 est récupéré dans le ballon de reflux V 603 et aspiré par la pompe P602 pour le réinjecter dans la colonne V601 comme reflux.

- **Le rebouilleur :**

La chaleur cédée par le gaz de synthèse est reçue par le produit de fond de la colonne V601 par l'échangeur H610.

- Le niveau de la colonne est réglé par LICV602.
- Les pressions normales utiles au sommet et au fond sont de l'ordre de 1.46 et 1.88 bar respectivement.
- Les températures normales utiles au sommet et au fond sont de l'ordre de et °
Respectivement.

La colonne V602 (Élimination des produits lourds) :

La colonne V602 contient 63 plateaux.

- Le produit de fond de la colonne V601 est pompé par la pompe P602 pour alimenter la colonne V602 passant par la vanne FRCV610, l'alimentation de la colonne est dans (14, 16, 18 et 20 plateau).

- Le produit est soutiré de tête de la colonne, par la vanne régulatrice de pression PRCV603. Ensuite il est refroidi dans l'aérocondenseur H605A/B.

Le liquide est récupéré dans le ballon de reflux V604, ensuite aspiré par la pompe P605 pour le réinjecter dans la colonne V602 comme reflux.

- Le méthanol raffiné est soutiré des plateaux 59 et 55 et passe par l'échangeur H607 pour être refroidi jusqu'à 35°C et dirigé vers stockage dans les bacs T651A/B.

- **Le rebouilleur :**

La chaleur cédée par la vapeur BP est reçue par le produit de fond de la colonne V602 par l'échangeur H606.

- Du fond de la colonne l'eau est récupérée et envoyée vers bac sous terrain T603 à travers la vanne régulatrice de niveau de colonne LICV603 après être refroidi dans l'échangeur H609.

- Les pressions du sommet et du fond de la colonne doivent être respectivement de 1.53 et 1.95 bar durant le fonctionnement normal.

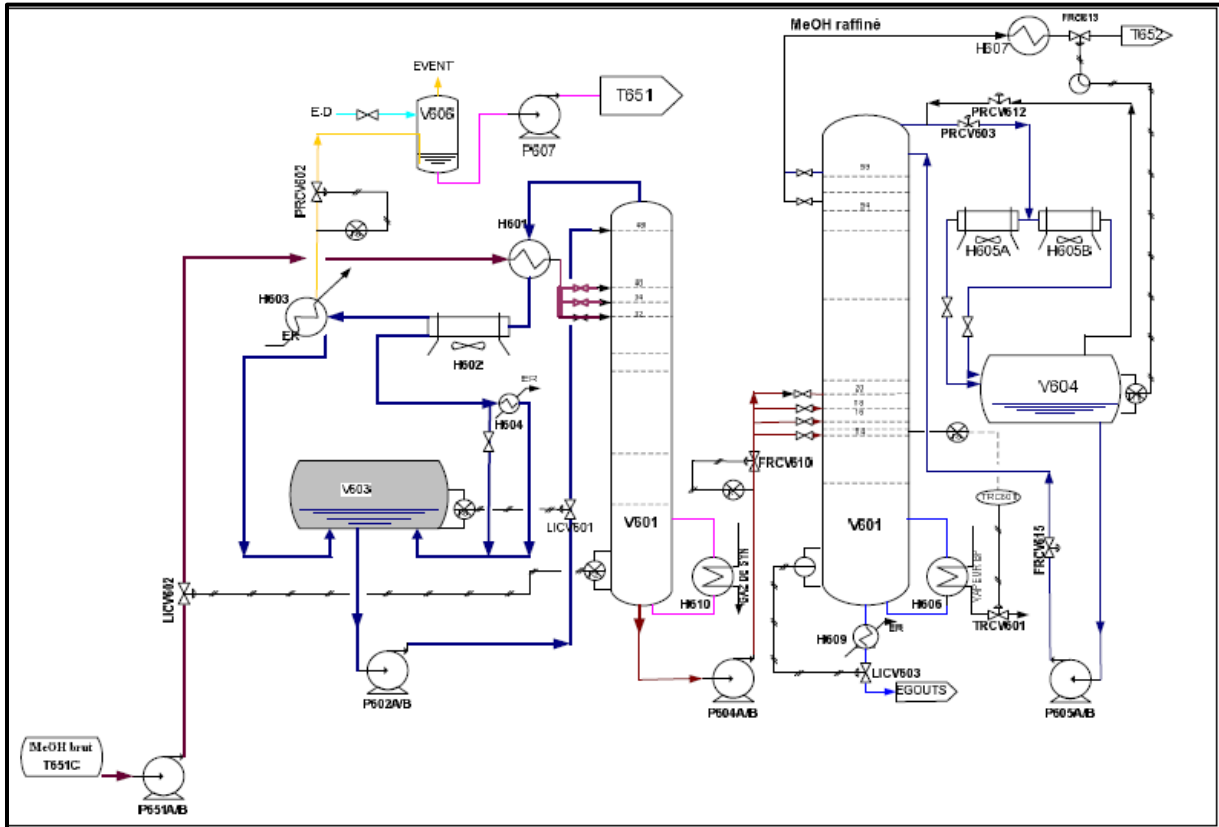


Figure I.6 : Schéma section 600

➤ **Section 700 : système vapeur**

Le système vapeur assure la force motrice de l'unité en économisant l'énergie Électrique. L'unité est conçue de façon que la plupart de la chaleur soit récupéré en Un système économique d'énergie. Le circuit vapeur peut être divisé en deux parties :

- 1- Récupération de l'eau déminéralisée des différents séparateurs.
- 2- Production de vapeur en utilisant cette eau récupérée.

L'eau issus des différents séparateurs V302, V303 et V605 alimente le dégazeur V751 afin d'éliminer les traces de gaz non dissout dans l'eau à l'aide d'un aspirateur d'air, le gaz sort de la tête du dégazeur et on récupère l'eau au fond.

L'eau est stockée ensuite dans le bac T751, puis pompé par la pompe P751 et passe par la vanne LICV702. L'eau s'écoule à travers l'échangeur H303 pour s'échauffer puis pénètre dans le dégazeur V701 en traversant la vanne régulatrice de niveau LICV701,

L'eau poursuit le circuit à l'aide de la turbopompe P701 ou il est pompé jusqu'à 105 bar ensuite il passe à travers la vanne FRCV701, puis il est chauffé par le gaz de synthèse au niveau de l'échangeur H302. Avant que l'eau pénètre dans le ballon F208 il est préchauffé dans l'échangeur F206 à l'aide des fumés du four.

Le F208 est relié à l'échangeur H301 et la chaudière F205 à l'aide de trois et six tubes respectivement, d'où l'eau s'écoule par gravité entre ces trois équipements.

La production de vapeur HP se fait dans le ballon F208, en sortant du F208 la vapeur est surchauffée dans l'échangeur F203 à l'aide des fumés dans la zone de convection, cette vapeur se dirige directement vers la turbine Q401 pour faire tourner le compresseur et au même temps se détendre en vapeur MP1.

La vapeur MP1 rejoint le réseau de la vapeur venant de l'utilité après la vanne HICV (PCV701) ou une partie sera mélanger avec le gaz de procédé et une autre partie alimente les turbopompe P701, ainsi que cette vapeur MP1 est détendue par la vanne PRCV 701 pour avoir la MP2, et l'utilisé pour faire tourner l'extracteur, recirculateur et les turbopompe d'huile -auxiliaires-. La vapeur MP2 est détendue en BP par la vanne PRCV703, elle est utilisée pour le rebouillage de la deuxième colonne V602.

Le circuit restant de la vapeur BP est considéré comme collecteur des différentes détentes de vapeur après utilisation dans les différents équipements, et elle est dirigée vers l'utilité.

Remarque :

Une injection du phosphate est au niveau d'alimentation du F208 pour abaisser le degré d'acidité. Une injection d'hydrazine est effectuée pour favoriser le dégazage chimique.

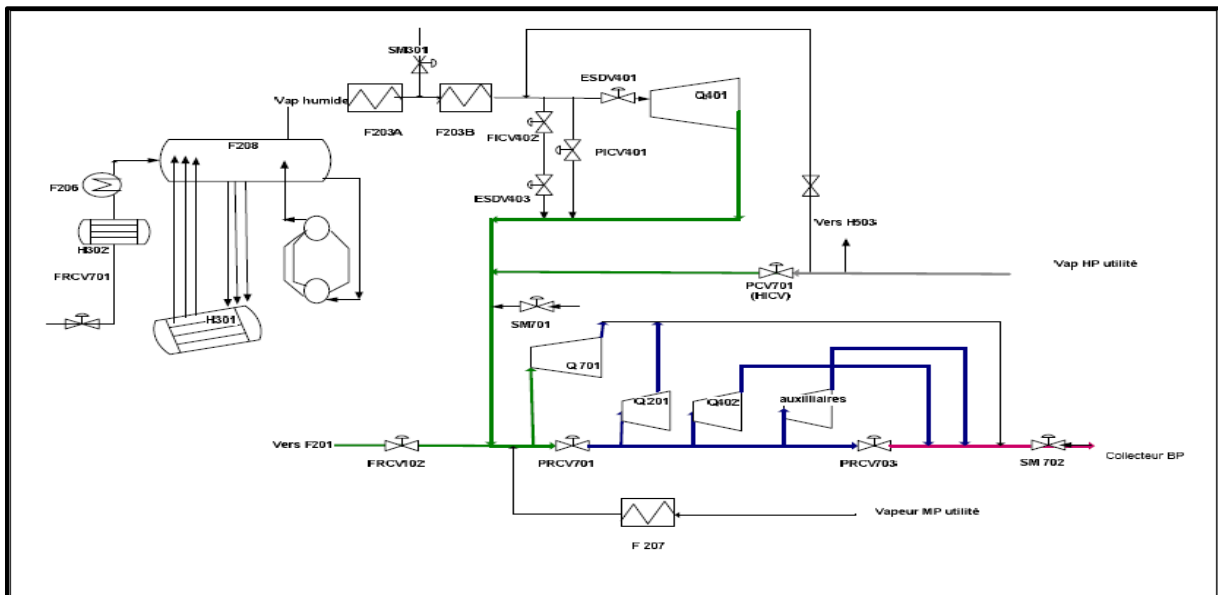


Figure I.7 : Schéma section 700

II.2 SERVICE DES UTILITES

Cette unité ou traite les matières dont les autres dont les autres unités de production ont Besoin :

- Air service
- Air comprimé : utilisé pour les instruments de régulation
- Azote pour inerte les installations
- Électricité
- Vapeur (MP- BP- HP)
- Gaz naturel
- Eau de refroidissement
- Eau déminéralisée.

Elle comprend les sections suivantes :

1. Unité 11

Contient deux chaudières F1 et F2. Leur rôle consiste à produire la vapeur pour alimenter les turbines. Les types de vapeur sont : HP à 60 bar qui sera d'étendu à MP à 18 bar qui sera d'étendu à BP à 3.4 bar

2. Unité 12

Pour déminéraliser l'eau semi déminée qui vient de l'entropie, on utilise 02 lits (12 d1) et (12 d2).

3. Unité 13

Son rôle est d'alimenter l'unité méthanol avec de l'eau froide de 22°C, cette unité contient 04 parties, chaque partie alimente des fans (13 FAN1) (13 FAN2) (13

FAN3) (13 FAN4). L'eau de refroidissement est nécessaire aux différentes unités

- ✓ Par une installation à cycle ouvert avec de refroidissement d'eau à contrecourant d'air, débit normal 4 000 m³ / h, température de sortie 32°C.
- ✓ Par un groupe de refroidissement d'eau par absorption destiné spécialement pour les unités résines, débit normal 360 m³/h, température de sortie 15°C

4. Unité 14

Reçoit le gaz qui provient de RTO sous une pression de 32 bar qui est utilisé comme alimentation du four et la chaudière.

5. Unité 15

Il y a 04 compresseurs (15 K1/K2/K3/K4) leurs rôles et la production de l'air instrument de 06 bar pour alimenter tout instrument qui marchent avec l'air.

6. Unité 17

On utilise l'azote (N) pour le démarrage de l'unité de méthanol et en cas d'arrêt (pour le nettoyage de tout élément).

7. Unité 18

Contient 03 générateurs 18G2, 18G4 et 18G5 leur rôle consiste à alimenter les équipements avec de l'électricité ; en cas de coupure électrique ces générateurs sont automatiquement mis en service.

8. Unité 25

Contient 03 Bacs de stockage 25 TK1, 25 TK2 et 25 TK3 pour stocker l'eau déminée.

II.3 SERVICE RESINES SYNTHETIQUES (UNITE 100)

L'unité 100 produit alternativement deux solutions :

- ✓ Le formaldéhyde à 36 %
- ✓ La formurée à 80 %

II.3.1 PRINCIPAUX EQUIPEMENTS COMPOSANTS L'INSTALLATION

L'unité 100 est composée principalement des équipements suivants :

- ✓ **Un Ventilateur :**

Il sert à envoyer dans les autres équipements l'air nécessaire à la réaction. Il aspire un mélange d'air frais et du gaz recyclé provenant de la tête de la colonne. Le mélange gaz recycle et l'air frais s'appelle gaz total.



Figure I.8 : Un Ventilateur

- ✓ **Echangeur de chaleur gaz - gaz**

Il est divisé en trois secteurs qui sert à chauffer l'air nécessaire à évaporer le méthanol, à chauffer le gaz air - méthanol avant la réaction et à refroidir les gaz de formaldéhyde après la réaction.

✓ **Evaporateur de méthanol**

Il sert à évaporer le méthanol liquide et le mélanger avec l'air pour former le gaz à réagir. C'est un cylindre vertical en acier inox rempli d'anneaux pall 35 x 35, comprenant des grilles de soutènement et un tore distributeur. La fonction des anneaux est d'augmenter la surface et le temps de contact entre le gaz et le méthanol.

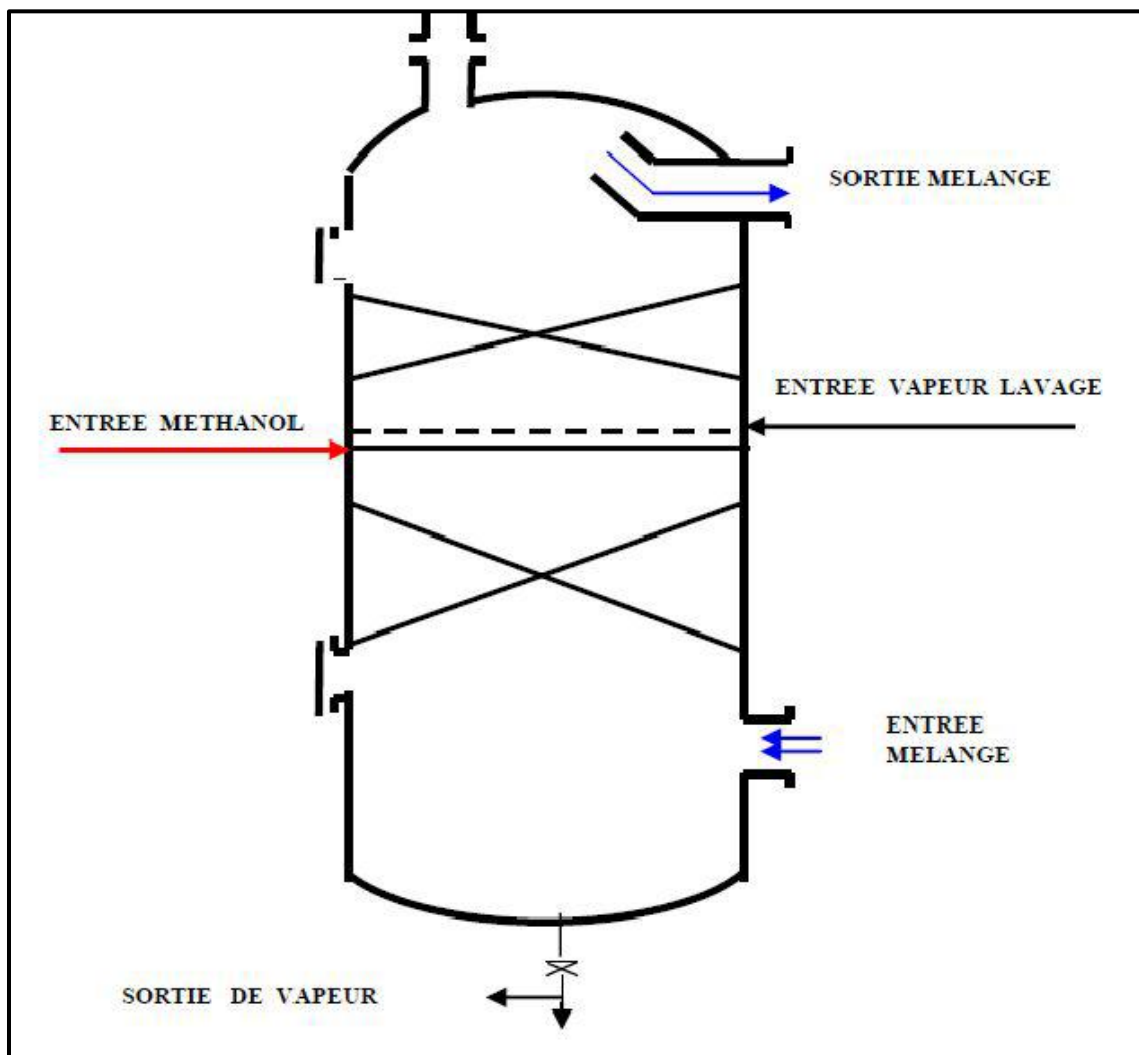


Figure I.9 : Evaporateur de méthanol

✓ **Chaudière de récupération**

C'est une chaudière de récupération de chaleur, elle sert à refroidir l'huile diathermique qui extrait de la chaleur de la réaction au niveau des deux réacteurs, cette chaleur est récupérée pour produire de la vapeur. Elle est composée d'une enveloppe cylindrique horizontale et d'un faisceau tubulaire formé par 46 tubes en U. l'enveloppe et les tubes sont en acier au carbone et l'appareil est couvert par un calorifugeage d'une épaisseur de 150 mm

✓ **Bac d'expansion**

Il sert à séparer les fractions gazeuses qui peuvent se trouver dans l'huile diathermique.

✓ **Deux Réacteurs isothermes**

Ils servent à la transformation du gaz méthanol – air en formaldéhyde à l'aide d'un catalyseur.

✓ **Une Colonne**

C'est une colonne d'absorption qui sert à réaliser l'absorption des gaz formaldéhyde par l'eau en cas de marche à formaldéhyde 36 ou par l'urée en cas de marche à formurée 80. Elle est en acier inox ; elle comprend 3 tronçons à remplissage (annaux PALL) et un tronçon intermédiaire avec 11 plateaux perforés, ces équipements de garniture servent à augmenter au maximum la surface et le temps de contact entre les gaz montants et le liquide descendant

✓ **Echangeurs à plaques**

Ils servent à refroidir les solutions des différents tançons de la colonne.

✓ **Plusieurs bacs**

Ils ont la fonction de stocker les matières premières, les produits additifs et les auxiliaires.

✓ **Four à méthane**

C'est un four de forme cylindrique vertical avec un serpentin dans la zone de radiation, il sert à chauffer l'huile diathermique au démarrage.

✓ **Pompes et filtres à corbeilles**

Chaque pompe a un filtre sur la tuyauterie d'aspiration pour éviter que la saleté puisse entrer et se déposer sur la roue de la pompe.

II.3.2 PRODUCTION DU GAZ DE FORMALDEHYDE

La production de formaldéhyde est basée sur l'oxydation de l'alcool méthylique au-dessus d'un catalyseur à base de molybdate de fer (FeMo), 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 où il est mélangé avec le méthanol contrôlé par la vanne XV101 en respectant le rapport MeOH/ (MeOH + 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.

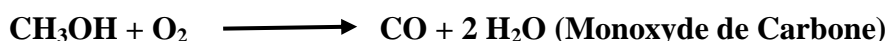
Une injection automatique de la vapeur BP contrôlée par la vanne XV103 est prévue pour chasser le méthanol de l'évaporateur dans le cas où le ventilateur FP101 s'arrête. L'évacuation est assurée par la vanne XV 102.

Le gaz chaud (air + méthanol) 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 une température de 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 E102 coté tube par les deux fluides : l'air total et le gaz total, il entre ensuite dans la colonne d'absorption dans le fond de la colonne

Les réactions secondaires



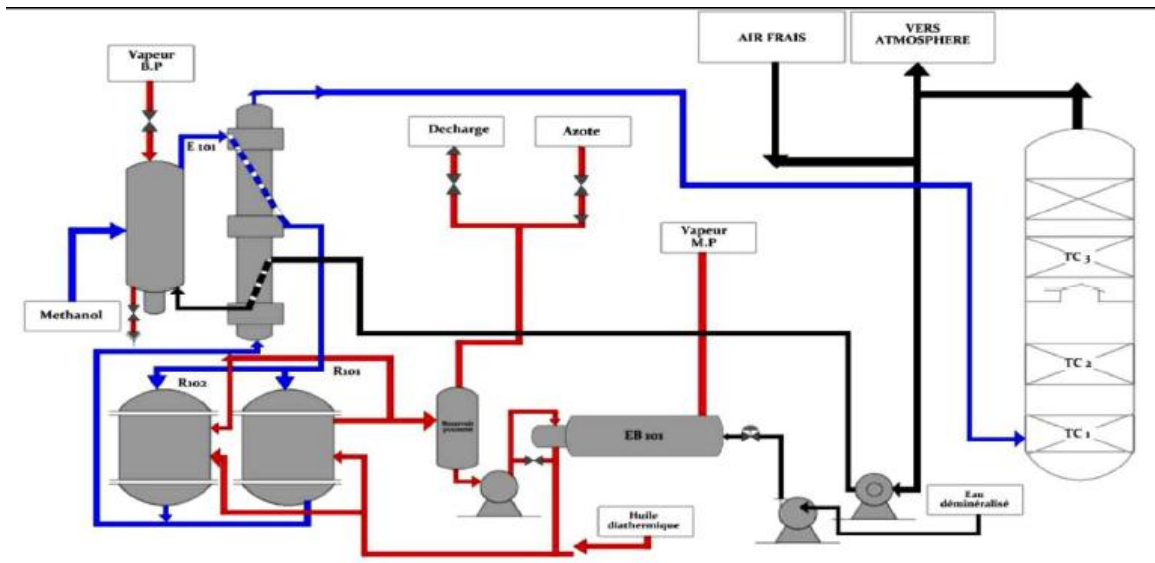


Figure I.10 : Schéma Production du gaz de formaldéhyde

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 déminéralisée se fait au niveau du **11^{ème} plateau** et en suite va descendre, 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 :** Il assure la déshumidification des 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.

II.3.3 PRODUCTION DE FORMUREE 80% EN POIDS

Pour l'absorption du formaldéhyde, l'injection de l'urée se fait au niveau du 7^{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 soutiré 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 soutiré 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.

II.3.4 LE SERVICE PPE (PLANNING & PROGRAMME ET EXPEDITION)

Est un service indispensable dans le complexe CP1/Z, il comprend l'unité 200 où on effectue le stockage de matières premières, produits finis et intermédiaires, et aussi la distribution de fluides de service, on y trouve aussi le magasin de stockage du complexe, et le service à pour deuxième tâche de faire les bilans de production, de consommation et de vente de tout le complexe.

IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[1] Disponible sur site web <https://www.collegesidekick.com/study-docs/13990028>

[2] R. Dumont, J.C. Guibet, J.Y. Portas : "Le méthanol. Réalité et perspective". (1987).

[3] Wu-Hsun Cheng. Harold H. Kung. " Méthanol production and use ". CRC Press.
(1994)

[4] Disponible sur site web <http://www.niethanex.com>, consulté le 17-06-2003.

[5] A. Chauvel, G. Lefebvre. P. Leprince. "Petroc hernie al processus, technical and économie characteristics". Tls Edition Teclinip. (1989).

[6] H I. de Lasa. IB. Dybkjaer. H. Topose. "Design of ammonia and méthanol synthesis reactors" citer dans "chemical reactor design and technology". (1956).

CHAPITRE II
RESINES UREE-FORMOL

I. GENERALITES :

I.1 Historique :

Dans la fabrication des premières colles pour le bois, l'homme a d'abord cherché à utiliser les produits que la nature mettait à sa disposition comme les extraits de poisson ou le blanc d'œuf (colle à base de protéines d'origine animale).

En effet, il faut attendre le vingtième siècle pour découvrir des adhésifs synthétiques industriels capables de remplacer les colles de fabrication artisanale.

- ✓ Avant 1800 : colle d'origine animale ou végétale : gélatine, colle de poisson ou d'amidon;
- ✓ 1895/1917 : fabrication industrielle de la caséine et de la gélatine; premiers emplois de colles à base de caséine pour la fabrication d'avions et de charpentes intérieures;
- ✓ 1926 : Colles pour panneaux de contreplaqué à base de soja;
- ✓ 1930 : Premières colles urée- formaldéhyde et résorcines (USA);
- ✓ 1931: ccommercialisation d'un film phénolique dénommé "Tegofilm" pour l'industrie aéronautique.

L'activité du secteur industriel des panneaux à base de bois et du papier mélaminé a augmenté en Europe de l'Ouest d'environ 30% en dix ans. Ce développement important a entraîné une augmentation de la production des résines de polycondensation. D'après la Fédération Européenne des Panneaux, la quantité des adhésifs utilisés en 1998 a été estimée à environ 3,4 millions de tonnes qui se répartissent comme suit :

- ✓ 2,6 millions de tonnes de résines Urée-Formaldéhyde (UF)
- ✓ 570 000 tonnes de résines à base de mélamine, dont :
350 000 de résines Mélamine-Urée-Formaldéhyde (MUF)
220 000 tonnes de résines utilisées pour l'imprégnation du papier mélaminé
- ✓ 260 000 tonnes de résines Phénol-Formaldéhyde (PF).

La résine représente 40 à 60 % du coût total du produit fini, donc on peut chercher à modifier la formulation de la résine afin d'abaisser son prix tout en conservant ou en augmentant la résistance mécanique du composite.

I.2 Adhésifs pour l'industrie du bois

Les colles therm durcissables les plus utilisées aujourd'hui dans l'industrie du bois sont les résines :

- ✓ Phénol-Formaldéhyde (PF) ;

- ✓ Urée-Formaldéhyde (UF) et Mélamine-Urée-Formaldéhyde (MUF)
- ✓ Isocyanate (MDI)
- ✓ Tannins et polyphénols naturels

Pour les produits destinés à une application extérieure, les résines PF sont les plus utilisées en Amérique du Nord, en Europe du Nord et en Allemagne. En France, en Italie et en Espagne, leur utilisation est très limitée en raison de la loi régissant les dégagements de phénol particulièrement toxique.

Pour les applications intérieures, les résines UF sont de loin les plus mises en œuvre grâce à leur prix de revient faible, un temps de pressage court et un bon comportement.

Les problèmes des résines UF sont liés à leur absence de résistance à l'eau et à l'émission de formaldéhyde, bien que dans le cas de certaines résines désignées E1, le problème a été considérablement réduit avec une baisse de l'émission de formaldéhyde.

Les résines MUF sont de meilleure qualité que les résines UF et ont une meilleure résistance à l'eau. Elles sont les plus utilisées en Europe pour un usage extérieur, en particulier en France, en Italie et en Espagne. Leur prix de revient est assez élevé et devrait augmenter encore. En Europe, la capacité de production de mélamine est inférieure à la demande en raison de son utilisation par l'industrie du papier et l'industrie chimique.

Le PMDI (polymère de 4,4' – méthyl diphényle di Isocyanate MDI) est le produit synthétique le plus récent dans le domaine des résines thermodurcissables et trouve d'importantes applications pour l'isolation (mousses thermo-isolantes) ainsi que pour le collage bois- métal et bois- plastique en combinaison avec des résines poly acétates de vinyle PVA. Il garantit de bonnes performances extérieures et des temps de pressage courts. Il ne libère pas de formaldéhyde mais la présence de groupes $-N=C=O$ libres peut être dangereuse pour la santé publique.

Pour l'utilisation du PMDI, il est nécessaire d'adapter et de modifier les installations car il peut provoquer des problèmes d'adhésion sur les plateaux des presses. La consommation de PMDI pour la fabrication de panneaux de particules, MDF et OSB est en constante augmentation dans les pays comme la France, l'Allemagne et l'Italie malgré le coût du produit (1500-2300 euros/tonne) qui peut être considéré comme un inconvénient.

Les colles de tannins sont bien connues et utilisées en Australie, dans les pays d'Amérique du Sud, en Afrique du Sud et se développent peu à peu en Europe. Elles peuvent donner des panneaux de qualité extérieure avec des temps de pressage courts et une émission de formaldéhyde peu importante.

Ce n'est qu'en 1929 que furent pris les premiers brevets pour l'emploi de ces résines en tant qu'adhésifs à froid; peu à peu des progrès furent faits dans la fabrication de ces adhésifs et actuellement des collages aussi bien à froid qu'à chaud peuvent être effectués par l'intermédiaire de ces résines

I.3 Résines Urée-Formaldéhyde (UF) :

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.

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.

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

Les panneaux de contreplaqué 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 (-CH₂-O-CH₂) et les ponts méthylène (-CH₂-).

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

II. SYNTHÈSE DE LA RESINE URÉE—FORMOL :

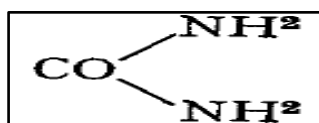
Les résines à base d'urée-formol, dont nous nous occuperons spécialement dans cet exposé, se présentent sous forme d'un liquide visqueux à peine opaque, d'un blanc grisâtre et à forte odeur de formaldéhyde. Elles contiennent environ 30 % d'eau en émulsion et sont généralement additionnées d'une charge cellulosique ou d'amidon. Elles ont la grande propriété de pouvoir être utilisées pour des collages les plus divers, soit à froid, soit à chaud et elles permettent ainsi de satisfaire la majeure partie des industries du bois. A ces grandes possibilités d'emploi, ces résines apportent de nombreux avantages que nous verrons ultérieurement en détail.

L'industrie des résines synthétiques à base d'urée-formol ou résines aminoplastes est relativement jeune. C'est, en effet, malgré cela elle a pris une place de plus en plus importante parmi les résines synthétiques.

II.1 Éléments principaux

Examinons d'abord les matières premières nécessaires à leur confection : l'urée et le formol.

a) *L'urée de formule :*



Est fabriquée industriellement suivant deux grands procédés :

❖ Le premier, le plus anciennement utilisé, consiste à partir de la cyanamide calcique en solution aqueuse, à précipiter le calcaire par un courant d'anhydride carbonique CO_2 ; le liquide débarrassé du carbonate de calcium par filtration est ensuite traité par l'acide sulfurique en présence de peroxyde de manganèse; les réactions principales sont les suivantes :

❖ Le second, utilisé en grand actuellement, est entièrement synthétique; on combine l'ammoniac (obtenu par synthèse directe de l'azote et de l'hydrogène) avec l'anhydride carbonique sous une pression élevée (50 à 100 atmosphères).

b) Le formol ou aldéhyde formique ou encore formaldéhyde :

Le formaldéhyde est normalement gazeux à l'état pur à 20°C , c'est un gaz incolore et à l'odeur irritante ; il est commercialisé principalement en solutions aqueuses de formaline

contenant de 37 à 60 % poids de produit pur. Celles-ci ont tendance à polymériser, et d'autant plus facilement qu'elles sont plus concentrées ; aussi, lorsqu'elles ne trouvent pas d'emploi immédiat, pour ce la doivent-elles être stabilisées par l'addition de méthanol (7 à 15% poids). Le formol est par ailleurs vendu, pour une faible part, sous forme de polymères solides par aldéhyde, trioxane.

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

- ❖ L'oxydation d'hydrocarbures paraffiniques.
- ❖ L'oxydation du méthanol,

Le formaldéhyde (ou méthanal) H_2CO est un intermédiaire de synthèse important de l'industrie chimique dans la fabrication des colles et des résines. Il est principalement obtenu à partir du méthanol.

Industriellement, l'air et l'alcool sont envoyés sur un catalyseur chauffé et l'on condense les vapeurs pour recueillir un liquide formé d'eau, d'alcool méthylique et d'aldéhyde formique. On utilise soit la solution aqueuse qui contient peu d'alcool méthylique permettant de maintenir en solution les polymères du formol qui tendent à se former; soit l'aldéhyde polymérisé à l'état solide connu sous le nom de trioxyde méthylène.

II.2 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 : formole /urée

L'étude systématique de cette condensation fut entreprise par POLLAK et RIPPER qui mirent en évidence l'importance des facteurs ci-dessus cités ainsi que celle de l'influence de certains catalyseurs. Depuis lors, de nombreuses théories ont été proposées pour établir le mécanisme des condensations et polymérisations des produits résultant de la combinaison urée-formol qui sont comme des réactions « par étapes ».

Nous ne pouvons donner ici qu'un très faible aperçu sur ces théories de condensation. Comme toutes les réactions qui mènent à des substances macromoléculaires par des condensations répétées de molécules semblables ou différentes, 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.

Une fonction de l'un des corps est saturée par l'autre par exemple et ce n'est qu'à un deuxième stade que l'accroissement de la molécule s'oriente dans les trois dimensions.

L'urée et le formol sont condensés dans des appareils en acier inoxydable à double fond de vapeur, dans des conditions rigoureuses de durée, de température et de pH. Le produit obtenu donne une masse très sirupeuse ; ce condensat plus ou moins concentré peut, par la suite, être mélangé avec des produits talque amidon, fécule, suivant les emplois ultérieurs auxquels il est destiné. La colle telle qu'elle se présente dans le commerce apparaît sous forme d'un liquide visqueux à peine opaque, d'un blanc grisâtre à forte odeur de formol. Mais ce condensat urée formol ne peut servir pratiquement tel quel comme adhésif dans le collage du bois. Il est nécessaire d'ajouter, au moment de l'emploi, un autre produit appelé « durcisseur » qui est un catalyseur augmentant la vitesse de polymérisation de la résine ce qui la transforme rapidement dans les conditions de température et de pression qui seront indiquées dans chaque cas envisagé, en un film adhérent aux fibres du bois.

III. FACTEURS AGISSANT SUR LA POLYMERISATION DE LA RESINE UREE FORMOL

Divers facteurs, en effet, peuvent avoir une influence sur la vitesse de polymérisation de cette résine synthétique. Comme nous l'avons vu, ces réactions de polymérisation sont considérées comme des réactions en chaînes ; l'étude des facteurs cinétiques rentrent donc dans celle plus générale de ces réactions en chaînes.

L'étude scientifique de ces facteurs cinétiques sur la polymérisation a été entreprise dans le cadre de celle des résines synthétiques en général. Les résultats obtenus sont surtout intéressants pour le problème de la fabrication des résines ; ils apportent actuellement, malgré de nombreuses lacunes, des indications précieuses qui sortent du cadre de cet article.

Mentionnons seulement les divers facteurs ayant une action marquée sur la vitesse de polymérisation et qui influent donc sur la prise de la colle. 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.

III.1 Catalyseurs

Nous commencerons par envisager ce dernier facteur qui est très important puisque, comme nous l'avons vu, la « Caurite » ne peut être employée seule comme adhésif. Il faut, lors de l'utilisation, ajouter un durcisseur qui peut être soit mélangé à cette dernière, dans la proportion de 10% en général, soit appliqué au préalable sur une des faces des pièces à coller ; durcisseur dont l'action est plus ou moins rapide et qui répond suivant les cas (collages à froid ou à chaud) à des besoins différents.

Le durcisseur n'est donc autre chose qu'un mélange de produits qui interviennent dans la polymérisation de la Caurite. Ils permettent d'accélérer la polymérisation dans des conditions de température où elle n'a spontanément qu'une vitesse trop faible. On sait également que dans certains cas, l'emploi de ces substances a pour effet de fournir des polymères moins élevés que ceux obtenus par une transformation purement thermique.

Les divers durcisseurs employés, caractérisés commercialement par leur couleur (jaune, rose, brun, etc...) ont des compositions qui ne sont connues actuellement que des fabricants eux-mêmes.

Toutefois nous pouvons avoir une idée générale de leur nature en nous reportant aux divers produits employés dans d'autres utilisations de ces résines urée-formol (matières moulées, vernis, etc...). Il est en effet indiqué, dans certains articles publiés sur ces derniers produits, que pour obtenir un rapide accroissement de viscosité, suivi presque aussitôt d'un durcissement total de la résine urée-formol, il est en général nécessaire d'ajouter certains corps qui, sous l'action de la chaleur, développent une acidité suffisante ; ces accélérateurs peuvent être constitués par des sels d'acides forts ou de bases faibles volatiles : sels d'ammonium, hexaméthylène tétramine ; acides organiques. Certains composés organiques de minéraux chlorés ou bromés donnent également les mêmes effets.

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

Enfin des recherches ont été entreprises sur la manière dont ces durcisseurs agissent sur la polymérisation de la résine ; mais à l'heure actuelle si quelques résultats ont pu être obtenus, on ne peut toutefois, dans l'état actuel de nos connaissances sur ces questions, se faire encore une idée bien nette de ces phénomènes.

III.2 Température et pression

Considérons maintenant les deux autres facteurs sur lesquels nous pouvons agir pour faciliter la polymérisation : la température et la pression. Ces deux facteurs physiques ont également une grande importance dans l'emploi des durcisseurs ; ils se combinent d'ailleurs avec un facteur plus secondaire : le temps de serrage. Des études théoriques ont été également entreprises pour l'étude de ces facteurs ; température (étude des probabilités de propagation et d'interruption des chaînes dans la polymérisation), et pression.

La température, d'une manière générale, accélère la vitesse de polymérisation de la résine urée-formol, mais il semble, d'après les études faites, que le degré de polymérisation varie, au contraire, en sens inverse. Ce degré, en effet, diminue quand la température augmente. Les actions combinées de la température et d'un durcisseur déterminé, permettent de faire des collages dans toutes les conditions. Dans le cas des collages à froid, par exemple, les temps de serrage dépendent de la température à laquelle on opère ; ils varient en sens inverse de la température, c'est-à-dire que plus la température est élevée et plus le temps de serrage est faible pour obtenir un bon collage.

La pression a enfin une assez grosse influence sur la polymérisation de la résine considérée ; il semble que les variations de volume résultant de la polymérisation ne peuvent suffire à expliquer le fait que de très fortes pressions augmentent beaucoup la vitesse de transformation. Des pressions très élevées permettent d'obtenir des polymérisations irréalisables dans les conditions ordinaires à même température et on pourrait peut-être éviter, dans certains cas, l'emploi des hautes températures ou l'emploi des catalyseurs. Mais, quoi qu'il en soit, dans le cas des résines urée-formol utilisées en tant qu'adhésif, la question pression est assez limitée ; nous verrons, en effet, que les pressions qui rentrent en jeu pratiquement atteignent au maximum 15 kg/cm² dans les collages, puisque la plupart des petits utilisateurs n'emploient que des presses à vis dans le cas des collages à froid.

En résumé donc, les colles formol-urée sont constituées par un condensat visqueux d'une part, et d'un agent durcisseur que l'on incorpore au moment de l'emploi. Il se produit une polymérisation de la résine, une insolubilisation de la colle entre les surfaces du bois en contact ; insolubilisation qui peut être accélérée par chauffage et par pression. Les mélanges obtenus (colle + durcisseur) ont une vie assez brève (2 à 8 heures selon la nature et la dose du durcisseur et la température ambiante). D'une manière générale, ils doivent être utilisés dans

un délai maximum de 3 heures à la température de 20 °C ; leur viscosité augmente d'autant plus vite que la température est plus élevée.

IV. SYNTHÈSE ET RETICULATION DES RESINES UREE-FORMALDEHYDE

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.

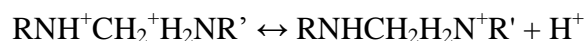
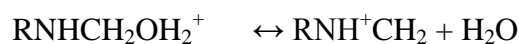
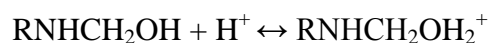


Figure II.2 : Réaction de synthèse d'une résine UF : phase de condensation.

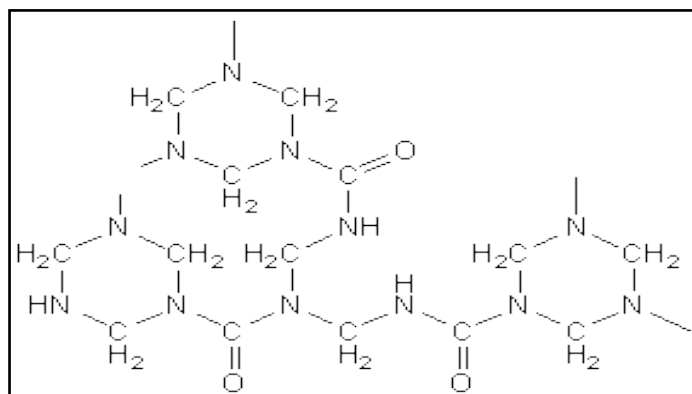
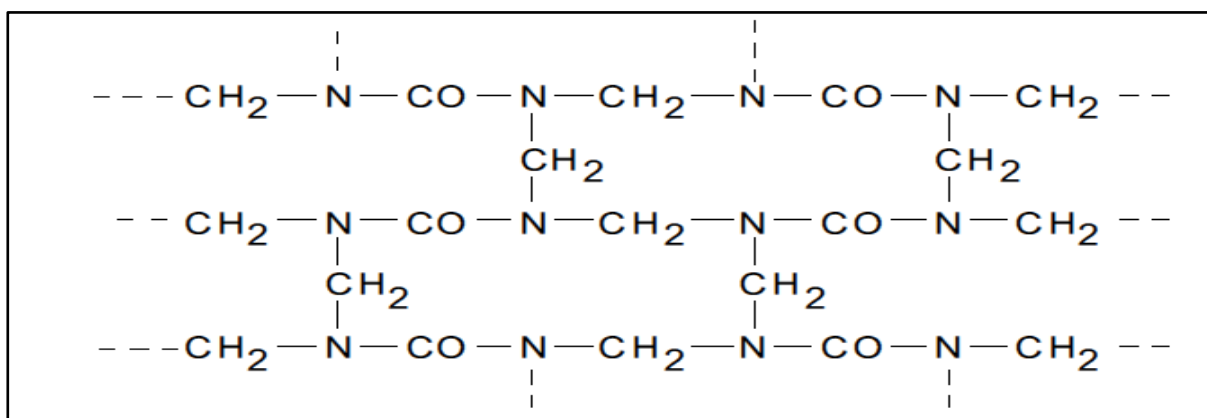


Figure II.3 : Réseau tridimensionnel d'une résine UF durcie.



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 mono moléculaire avec une énergie d'activation de $79,4\text{ kJmol}^{-1}$.

V. DESCRIPTION DU PROCEDE DE FABRICATION DE LA RESINE UREIQUE LIQUIDE RUL

V.1 Matières premières

La formurée à 80%	L'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Acide acétique à 80 %	Na OH en solution à 80 % :
PH 6.5 - 7.5. Formaldéhyde $57 \pm 0.5\%$. Urée $23 \pm 0.5\%$. Viscosité 155 ± 20 Cps.	Titre > 71%. Ammoniac < 0.02%. Anhydride carbonique < 0.02%. Humidité < 0.5%. PH dans la solution de Formaldéhyde (8 - 9.5).	Titre 79.5 - 80.5%.	Titre 29.5 - 30.5. Carbonate < 10%. Sulfate de sodium < 0.1%.

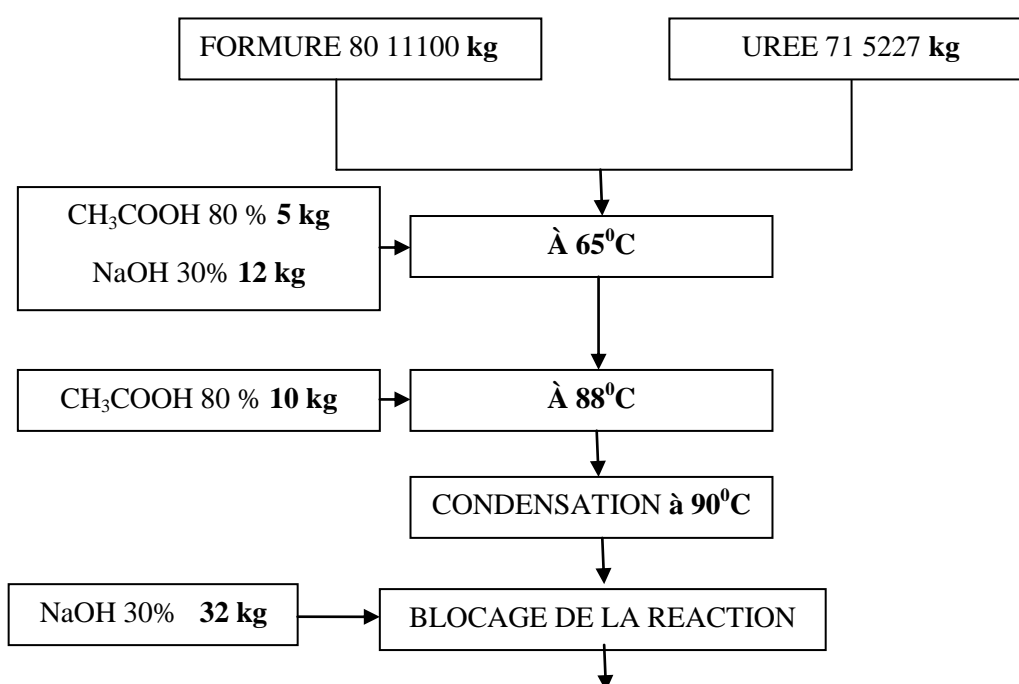
V.2 Description et installation unité 600

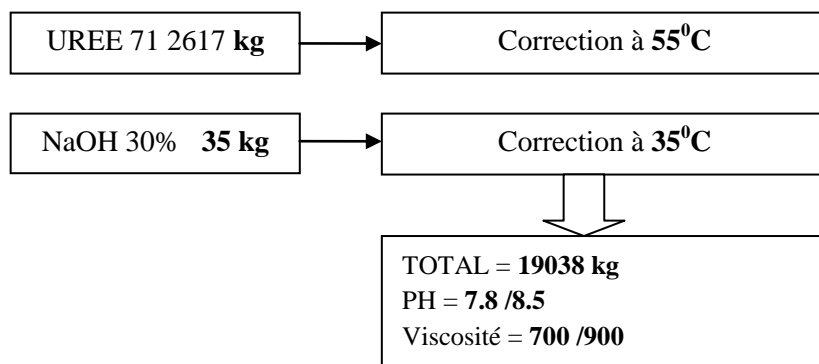
La résine uréique en solution est préparée par condensation du mélange formurée – urée en autoclave à une température de 90 - 95 °C, catalysé par l'acide acétique (CH₃COOH). Le processus de condensation est interrompu au moment choisi ou l'on peut déterminer par les mesures de la viscosité en portant le pH à des valeurs légèrement alcalines par l'ajout de la soude à 30 %. L'autoclave R 601 est muni d'un agitateur, une chemise de chauffage et de refroidissement. On verse de la formurée UFC 80 et l'urée à 71% selon les quantités fixées et 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 D 605 et D 603.

On chauffe le mélange jusqu'à une température de 65°C, ensuite, on ajoute de l'acide acétique CH₃COOH à 80% et on maintient la température à 90°C et le pH à 5,3 - 5,7. Lorsque la viscosité atteint 2200 cps, on bloque la réaction avec NaOH à 30 % et on refroidit la solution à une température de 35°C, enfin, on ajoute la deuxième fraction d'urée 71 % et on corrige le pH à 7,8 - 8,5 et la viscosité à 700 - 900 cps dans le finisseur D 608

On joint schéma général de la préparation





V.3 Méthode de production en discontinu

1\ Contrôler que les autoclaves R601/R602 soit vide et froid, que l'agitateur P601 soit arrêté et que la bouche soit ouverte.

2\ Assurer que les solutions de réaction existent dans les bacs.

La soude NAOH 30% ; L'acide acétique CH₃COOH 80% ; UREE CO(NH₂)₂ 71%.

3\ Ouvrir les vannes d'arrivée et routeur de l'eau de refroidissement pour maintenir la température en début de la réaction.

4\ Mettre en route le ventilateur (extracteur des fumées).

5\ Remplir l'autoclave de formuée 80% jusqu'au niveau de la première marque de la tige de mesure et en même temps contrôle précisément la quantité dans le tableau de la salle du contrôle.

6\ mettre en marche l'agitateur et introduire la solution d'urée (contrôle la concentration toujours 71%) presque jusqu'au niveau de la deuxième marque de la tige de mesure.

Pendant le temps de réaction la température du mélange augmente jusqu'à 65 °C à cause de la chaleur apportée par la solution d'urée chaude et par début de condensation.

7\ Attendre environ 5 min pour permettre à la masse de s'homogénéiser et effectuer le prélèvement et refroidir à T°=20°C pour la mesure du PH qui doit être autour de 7.2 réellement.

8\ Ajouter, toujours à 65°C, le mélange de sels tampons NaOH et CH₃COOH. Attendre aussi environ 5 min pour permettre à la masse de s'homogénéiser et effectuer le prélèvement et refroidir à T°=20°C pour la mesure du PH qui doit être autour de 6.9 réellement.

9\ fermeture les vannes d'arrivée et routeur de l'eau de refroidissement et ouverture de seule purge après en chauffe à 85°C par la vapeur BP,

10\ A 85 °C fermée la vanne de vapeur et purge et en attend l'augmentation

C.-à-d. stabilisation de température par TRC602/TRC601 à 88°C.

11\ A 88 °C introduire dans l'autoclave le catalyseur acide acétique CH₃COOH : à ce moment commence la condensation.

Cinq min après avoir ajoutés le catalyseur ont prélevé un échantillon et refroidir à T=20°C pour la détermination du PH qui doit être autour de 5.7 réellement.

12\ le dispositif de contrôle de température TRC 602/TRC 602 fixe à 90° -92°C, maintient cette température pendant toute la phase de condensation.

13\ blocage de la réaction à une viscosité de 2100cps par refroidissement et l'injection de la soude 30%, après 5min en mesure le PH =8.2 et la viscosité =2203cps.

V.4 Finissage de la résine dans l'autoclave R601/R602

Continuer à refroidir jusqu'en une température de 55°C et après en injecte une quantité de 2^{ème} fraction d'urée 71%, qui permet de diminuer le PH à 7 et viscosité à 856 CPS. Aussi continuer à refroidir jusqu'en une température de 35 °C et après en injecte la soude 30% qui augmenter le PH pour obtenir un milieu alcalin PH= 7.7.

V.5 Caractéristiques

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

Analyses	Spécifications
Aspect	Liquide laiteux
pH à 20°C	7.8 , 8.5
Viscosité à 20°C	700 , 900
Temps de gel à 100°C	70÷100

Pds Spécif. à 20°C	1,300
Formaldéhyde libre	≤0.6
Extrait sec à 120°C	64.0÷66.0

Tableau II.2 : caractéristique de la colle L10

VI. ANALYSE DE CONTROLE A EFFECTUER PENDANT LA PREPARATION DE LA COLLE L10 :

Les analyses de contrôle que l'on effectue pendant la préparation de la L10 sont exclusivement des mesures de pH et de viscosité. Elles sont effectuées dans l'ordre suivant :

VI.1 Détermination du PH :

Lorsque le mélange réactif atteint 65°C (après addition des sels tampons). On prélève de l'autoclave un échantillon de 100° gr. environ dans un bécher ayant les dimensions nécessaires pour la détermination du PH et on refroidit au bain-marie, dans de l'eau courante, jusqu'à 20°C.

VI.2 Détermination du PH de condensation :

Lorsque la température dans l'autoclave atteint 90°C on ajoute le catalyseur de condensation. Cinq minutes après l'addition du catalyseur on prélève un échantillon et on détermine le pH en procédant de la même façon qu'au point A).



Figure II.4 : ph mètre

VI.3 Contrôle de la condensation :

La condensation est contrôlée par des relevés de viscosité qui doivent être effectués 15 - 25 – 35 et éventuellement 45 minutes après l'addition du catalyseur. On prélève de l'autoclave un échantillon de produit et on ajoute, en agitant, la quantité de solution de NaOH 30%

nécessaire pour porter le pH à une valeur comprise entre 7,0 et 8,0, en bloquant ainsi la réaction de condensation.

Pour faciliter l'opération il est préférable de prélever de l'autoclave une quantité fixe de produit en se servant d'un bécher gradué ; de cette façon, il est également possible d'employer toujours la même quantité fixe de NaOH pour l'alcalinisation (pour 400 cm³ de produit-il. Faut 13 gouttes de NaOH 30%) et d'effectuer un Contrôle du pH en se servant d'un indicateur universel.



Figure II.5 : viscosimètre Hoppler

On verse dans un ballon la quantité de produit nécessaire pour mesurer la viscosité au moyen d'un viscosimètre Hoppler et on refroidit jusqu'à 20°C en agitant dans l'eau courante.

VI.4 Arrêt de la condensation

La condensation est bloquée au point de viscosité voulu (2100 CP à 20°C) et le temps de condensation correspondant. À cette viscosité est déterminé par extrapolation sur un diagramme viscosité - temps de condensation.

Vu l'augmentation de la viscosité dans le temps suit un développement logarithmique, il est préférable de tracer le diagramme viscosité - temps de condensation sur papier à logarithmes, de façon à obtenir un développement rectiligne.

La réaction est bloquée en alcalinisant le mélange réactif au moyen de NaOH 30% et en refroidissant l'autoclave.

Avant de faire passer la résine dans le réservoir de refroidissement on contrôle le pH et la viscosité selon les méthodes sus-indiquées (en ayant déjà alcalinisé le produit par addition de soude en autoclave, il est inutile d'en ajouter ultérieurement au moment du prélèvement de L'échantillon).

VI.5 Finissage :

- *Modification du rapport molaire et correction du pH final.*

La modification du rapport : molaire des matrices à lieu dans le réservoir de refroidissement en introduisant le volume nécessaire de solution d'urée 71%.

L'agitation étant en marche On laisse le produit s'homogénéiser .et on effectue ensuite la correction du pH avec la quantité nécessaire de soude. Avant de transvaser le produit fini dans les réservoirs de vente.

V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] HAKEM BOUBEKEUR ; AMELIORATION DE LA RESINE UREIQUE UREE/FORMALDEHYDE, projet de fin d'étude.
- [2] BENZAHRA Ismail ; Synthèse et caractérisation d'une résine Urée-Formaldéhyde phase aqueuse : Dosage du formaldéhyde libre, projet de fin d'étude.
- [3] DIDOUH Nasreddine et BENMOULAI Ali ; résines urée - formaldéhyde, projet de fin d'étude.
- [4] KASSOURI YAMINA ; INFLUENCE DE LA MATIERE PREMIERE « UFC80 et UREE » SUR LA PREPARATION DE RUL, projet de fin d'étude.
- [5] Disponible sur site web <https://www.inrs.fr/publications/bdd/plastiques/polymere.html>
- [6] Zanetti M. Adhésifs - Détermination de la viscosité (2002) Technologies pour résines MUF de haute performance avec un taux faible de mélamine. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1 (2003)
- [7] Référence: Pizzi, A. (2006). Urea-Formaldehyde Resins: Past, Present, and Future. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(3), 259-277.
- [8] Jean-Paul MAZAUD Chef du service Procédés SOFRESID S.A, Urée. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés.
- [9] Manuel de production, installation : FORMALDEHYDE - FORMUREE.
- [10] Rapport d'induction réalisé par Mlle Z. BAZE et Mr O. AOURAGHI, Ingénieurs de procès au niveau de l'unité de production du formaldéhyde.
- [11] Manuel de production, installation : résines uréiques en solution RUL.
- [12] Certificat de qualité du formaldéhyde issue du laboratoire du complexe
- [13] Manuel du laboratoire, Collection De Méthodes Analytiques Pour Le Contrôle De L'usine De Formaldéhyde et résines d'ARZEW

- [14] 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
- [15] Adcock T., Wolcott M.P., Peyer S.M. Urea formaldehyde/diphenyl methane
- [16] Wieland S., Pizzi A., Hill S., Grigsby W., Pichelin F. J. Appl.Polymer Sci. (2006), in press
- [17] Simon C., George B., Pizzi A. J. Appl.Polymer Sci. (2002), 86, 3681
- [18] Chimie macromoléculaire/ Polycondensation - Polyaddition IUPAC
- [19] Didier BAAR et Marcel LECOMTE, formol pur, fiche technique.

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

Partie pratique

Dans cette partie, nous allons décrire les différentes matières premières utilisées pour la préparation d'une solution aqueuse au 50% de colle sèche, addition de durcisseur et mesure du temps de gel en condition et avec appareillage définis, Nous allons aussi détailler les méthodes d'analyse utilisées pour la détermination des caractéristiques physico-chimiques de la colle fabriquée.

I. MATIERES PREMIERES UTILISEES

Les différentes matières premières utilisées sont les suivantes :

- L'urée solide,
- La formurée UFC 80,
- L'eau de condensats
- Et l'eau déminéralisée
- Durcisseur

• Urée solide :

Les caractéristiques de l'urée utilisée actuellement pour la production de la formurée, les colles uréiques liquides et solides sont :

Tableau III.1: Caractéristiques de l'urée

<i>Analyse</i>	<i>Résultat</i>
<i>Titre</i>	>98.8%
<i>Ammoniac</i>	< 0.02%
<i>Anhydride carbonique</i>	<0.02%
<i>Humidité</i>	< 0.5%
<i>pH dans la solution de Formaldéhyde</i>	8 – 9.5

- **Formurée 80 :**

Les caractéristiques de la formurée utilisée sont récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : caractéristiques de la formurée 80

<i>Analyse</i>	<i>Résultat</i>
<i>Aspect</i>	<i>Clair</i>
<i>Densité à 20°C</i>	<i>1285-1295g/l</i>
<i>CH₂O total</i>	<i>57% - 57.5%</i>
<i>CH₂O méthylolique</i>	<i>0.5 – 1.5%</i>
<i>Urée totale</i>	<i>23 – 23.5%</i>
<i>pH à 20°C</i>	<i>6.5 – 7.5</i>
<i>Viscosité à 20°C</i>	<i>155 ± 20cps</i>

II. METHODES D'ANALYSES

II.1 Caractérisation des résines

Il est important de connaître les caractéristiques des résines telles que la densité, l'extrait sec, la viscosité, le taux de formaldéhyde libre, le temps de gel et le pH pour déterminer leur qualité.

II.1.1 Détermination de la densité

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

On plonge avec précaution le densimètre dans une éprouvette remplie 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 III.1 : Densimètre

II.1.2 Détermination de la viscosité (η)

Elle est déterminée 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.



Figure III.2 : Viscosimètre

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 :

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

II.1.3 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.



Figure III.3 : pH-mètre

II.1.4 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.



Figure III.4 : Etuve avec thermostat à 120°C.



Figure III.5 : Matière sèche restant après évaporation

Ce test a été réalisé selon la méthode MA 57.007 de la norme Montedison

Résultats :

$$\% \text{ matière sèche} = \frac{A}{P} \times 100$$

A= poids en grammes d'échantillon séché

P= poids en gramme d'échantillon

Une moyenne est effectuée sur deux prises d'essai

II.1.5 Détermination du temps de gel des collants uréiques

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 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.

II.1.6 Détermination de la teneur en formaldéhyde libre

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.

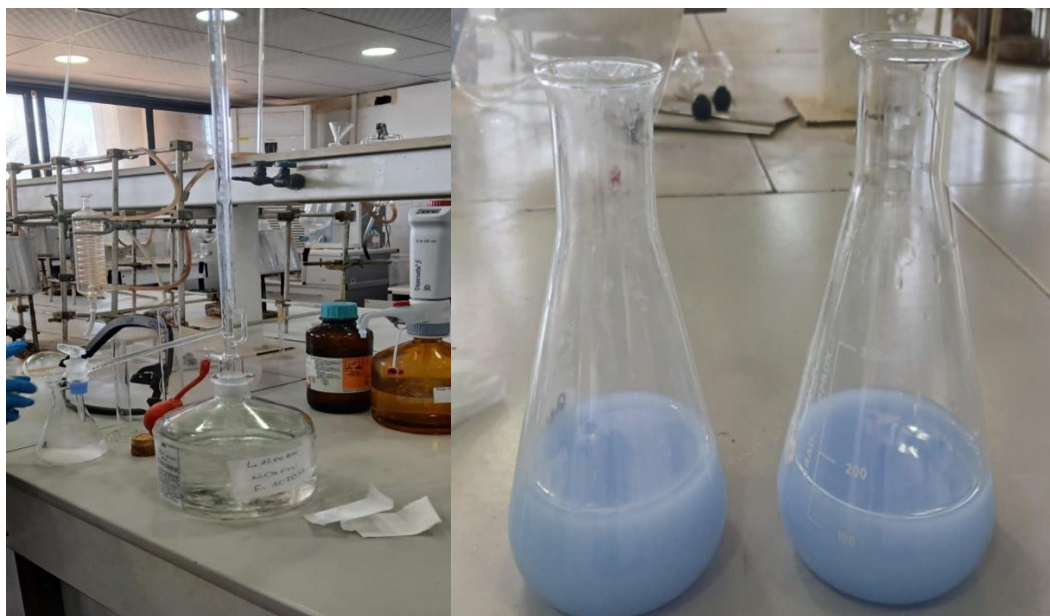


Figure III.6: Formaldéhyde libre

III. PREPARATION

Le durcisseur à 15% est préparé principalement par dissolution d'ingrédient dans de l'eau. Ce processus peut être intégré à la fabrication d'autres produits chimiques, comme dans le procédé Solvay pour la production de carbonate de sodium, où l'ingrédient est un sous-produit. Ce durcisseur liquide est souvent utilisé avec des résines aminoplastes telles que les résines urée-formol. La concentration de 15% suggère une solution aqueuse spécifique pour des applications précises. L'ingrédient agit comme un catalyseur, facilitant le durcissement des résines.

➤ Durcisseur

- | | |
|-----------------------------|---|
| 1) Chlorure d'ammonium 15% | (NH ₄ CL) |
| 2) Sulfite de sodium 15% | (Na ₂ SO ₄) |
| 3) Désulfite de sodium 15% | (Na ₂ SO ₃) |
| 4) Fluorure d'ammonium 15% | (NH ₄ F) |
| 5) Sulfate d'ammonium 15% | ((NH ₄) ₂ SO ₄) |
| 6) Sulfate de potassium 15% | (K ₂ SO ₄) |
| 7) Acide citrique 15% | (C ₆ H ₈ O ₇) |

II.1 Explication du déroulement des essais :

Préparation d'une solution aqueuse au 50% de colle sèche, addition de durcisseur et mesure du temps de gel en condition et avec appareillage définis. Diluer sous agitation la colle à analyser avec eau de réseau jusqu'à obtenir un contenu substance sèche (déterminée suivant la méthode N°57.007) correspondant au 50% de solution, Prélever 100gr de la solution diluée et les introduits dans un bécher de 200ml, Ajouter 3,3gr de la solution aqueuse de durcisseur, Le tout est homogénéisé moyennant agitateur mécanique et Prélèves 10ml de cette solution et l'introduits dans un tube a essaie en verre, On agite en sens rotatoire avec la barre à une vitesse d'agitation d'environ 10tr/seconde, On plonge le tube dans le récipient avec eau en ébullition et au même temps on fait partir le compte–secondes.

VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] HAKEM BOUBEKEUR ; AMELIORATION DE LA RESINE UREIQUE UREE/FORMALDEHYDE, projet de fin d'étude.
- [2] BENZAHRA Ismail ; Synthèse et caractérisation d'une résine Urée-Formaldéhyde phase aqueuse : Dosage du formaldéhyde libre, projet de fin d'étude.
- [3] Manuel de production, installation : FORMALDEHYDE - FORMUREE.
- [4] Rapport d'induction réalisé par Mlle Z.BAZE et Mr O.AOURAGHI, Ingénieurs de procès au niveau de l'unité de production du formaldéhyde.
- [5] Manuel de production, installation : résines uréiques en solution RUL.
- [6] Certificat de qualité du formaldéhyde issue du laboratoire du complexe
- [7] Manuel du laboratoire, Collection De Méthodes Analytiques Pour Le Contrôle De L'usine De Formaldéhyde et résines d'ARZEW

CHAPITRE V :
RESULTATS ET DISCUSSION

INTRODUCTION

L'influence du durcisseur sur le temps de prise du produit L10 est cruciale. Le processus de prise, où des liaisons de cristallisation se forment, est affecté par le durcisseur. Une prise prématurée, liée à une mauvaise formulation du durcisseur, peut nuire à l'adhérence et à la résistance du matériau. Il est donc essentiel de contrôler la quantité de durcisseur utilisée pour optimiser le temps de prise et garantir les propriétés finales souhaitées, comme l'imperméabilité et la résistance. Le durcisseur joue également un rôle dans l'évolution de la résistance au fil du temps, comme illustré pour le ciment, où la résistance augmente significativement après un jour, un mois et même un an.

RESULTATS ET DISCUSSION

On a effectué plusieurs essais en changeant les durcisseurs afin d'avoir le procès idéal pour détermination du temps de gel des collants uréiques.

On a procédé comme suit :

Essai 01 : Mélange collant contenant la résine et le durcisseur Chlorure d'ammonium 15%

Essai 02 : Mélange collant contenant la résine et le durcisseur Sulfite de sodium 15%

Essai 03 : Mélange collant contenant la résine et le durcisseur Désulfité de sodium 15%

Essai 04 : Mélange collant contenant la résine et le durcisseur Fluorure d'ammonium 15%

Essai 05 : Mélange collant contenant la résine et le durcisseur Sulfate d'ammonium 15%

Essai 06 : Mélange collant contenant la résine et le durcisseur Sulfate de potassium 15%

Essai 07 : Mélange collant contenant la résine et le durcisseur Acide citrique 15%

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

Les analyses physico-chimiques de la colle fabriquée sont obtenues dans le tableau suivant :

Tableau V.1 : Les analyses physico-chimiques de la colle

Analyses	Unité de mesure	Spécifications	L10
Aspect	-	Liquide laiteux	Liquide laiteux
pH à 20°C	-	7.8 , 8.5	8,63

Viscosité à 20°C	CPS	700 , 900	728,18
Pds Spécif. à 20°C	gr/cm ³	1,300	1 ,288
Formaldéhyde libre	%	≤0.6	0.72
Extrait sec à 120°C	%	64.0÷66.0	65.65

II. Influence du durcisseur sur le temps de gel

Pour cette étude on a comparé entre 7 essais ayant le même rapport préparé par des durcisseurs différents :

Essai 01 : Mélange collant contenant la résine et le durcisseur Chlorure d'ammonium 15%

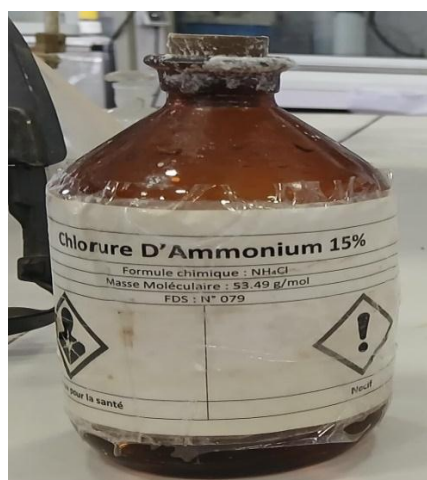


Figure V.1 : Durcisseur Chlorure d'ammonium 15%

On a suivi par chronomètre du temps de gel et de durcissement de résine est réalisé, Les aspects de gélification et du durcissement sont illustrés par le figure.



Figure V.2 : Durcissement des colles

A la fin de durcissement on a obtenu le temps de prise :

$$T = 101.55s$$

Interprétations des résultats

Dans l'essai 01, On constate que le durcisseur sur le temps de prise répond aux normes.

Essai 02 : Mélange collant contenant la résine et le durcisseur Sulfite de Sodium 15%

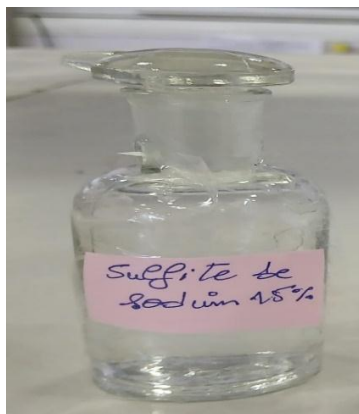


Figure V.3 : Durcisseur Sulfite de Sodium 15%

On a suivi par chronomètre du temps de gel et de durcissement de résine est réalisé.

A la fin de durcissement on a obtenu le temps de prise :

$$T > 300s$$

Interprétations des résultats

Dans l'essai 02, On constate que le durcisseur sur le temps et trop long de prise qui est non conforme aux normes.

Essai 03 : Mélange collant contenant la résine et le durcisseur Désulfité de sodium 15%

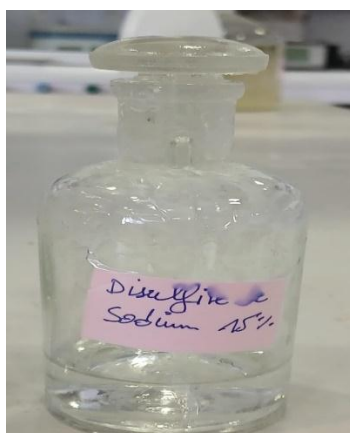


Figure V.4 : Durcisseur Désulfité de sodium 15%

On a suivi par chronomètre du temps de gel et de durcissement de résine est réalisé.

A la fin de durcissement on a obtenu le temps de prise :

T > 300s

Interprétations des résultats :

Dans l'essai 03, On constate que le durcisseur sur le temps et trop long de prise qui est non conforme aux normes.

Essai 04 : Mélange collant contenant la résine et le durcisseur Fluorure d'ammonium 15%

On a suivi par chronomètre du temps de gel et de durcissement de résine est réalisé.

A la fin de durcissement on a obtenu le temps de prise :

T = 182.75s

Interprétations des résultats :

Dans l'essai 04, On constate que le durcisseur sur le temps et trop long de prise qui est non conforme aux normes.

Essai 05 : Mélange collant contenant la résine et le durcisseur Sulfate d'ammonium 15%

On a suivi par chronomètre du temps de gel et de durcissement de résine est réalisé.

A la fin de durcissement on a obtenu le temps de prise :

T = 131.3s

Interprétations des résultats

Dans l'essai 05, On constate que le durcisseur sur le temps de prise répond aux normes.

Essai 06 : Mélange collant contenant la résine et le durcisseur Sulfate de potassium 15%

On a suivi par chronomètre du temps de gel et de durcissement de résine est réalisé.

A la fin de durcissement on a obtenu le temps de prise :

T > 300s

Interprétations des résultats

Dans l'essai 06, On constate que le durcisseur sur le temps et trop long de prise qui est non conforme aux normes.

Essai 07 : Mélange collant contenant la résine et le durcisseur Acide citrique 15%

On a suivi par chronomètre du temps de gel et de durcissement de résine est réalisé.

A la fin de durcissement on a obtenu le temps de prise :

$$\mathbf{T > 300s}$$

Interprétations des résultats :

Dans l'essai 07, On constate que le durcisseur sur le temps et trop long de prise qui est non conforme aux normes.

III. CONCLUSION

Nous constatons une variation de temps de gel et de durcissement selon le durcisseur D'après les résultats on peut dire que les essais 01 et 05 réussit qui à donner des bons résultats.

Les analyses obtenues 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.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERAL

L'objectif de cette étude était d'afin d'avoir le procès idéal pour détermination du temps de gel des collants uréiques Synthétisé au sein du complexe CP1Z.

Pour cela, plusieurs expériences étaient effectuées plusieurs essais en changeant les durcisseurs afin d'avoir le procès idéal pour détermination du temps de gel des collants uréiques.

Nous Avon était amené à comparer entre plusieurs essais ayant le même rapport préparé par des durcisseurs différents et en voire le changement sur la finale de la colle urée formol

Ainsi nous avons expérimente une variation de temps de gel et de durcissement selon le durcisseur.

En résumé, établir le temps du gel du collant uréique est essentiel, même si cela peut être un défi. En adoptant les principes de la chimie et les durcisseurs, il est possible de trouver des solutions pour atténuer le temps du gel.

ANNEXE

ANNEXE A : FICHE TECHNIQUE COLLE LIQUIDE L10

FICHE TECHNIQUE
COLLE LIQUIDE

L10

Nature :

Produit de condensation urée-formol sous forme liquide.

Applications :

La colle liquide L10 est utilisée à chaud ou à froid, en présence de durcisseurs dans tous les secteurs de l'industrie du bois et en particulier dans :

- La production des panneaux de particules et agglomérés de liège
- La production des contre-plaqués.
- L'assemblage des meubles, en menuiserie pour la production d'articles divers.

Livraison et stockage :

La colle liquide L10 est en général livrée dans des camions citernes calorifuges.

La colle liquide doit être conservée dans un endroit frais, dans des récipients fermés.

La température idéale de conservation est de 15 à 20°C.

La stabilité de la colle diminue si la température de conservation augmente. La viscosité devient plus importante et ceci pourrait entraîner des difficultés de mise en œuvre.

Propriétés :

Caractéristiques	Unité de mesure	Méthode	Spécifications
Aspect	-	Visuel	Liquide laiteux
pH à 20°C	-	21.023	7.8-8.5
Viscosité à 20°C	cP	33.001	700 +900
Temps de gel à 100°C	Secondes	42.027	70+100
Pds Spécif. à 20°C	gr/cm ³	31.001	1.30
Formaldéhyde libre	%	52.078	≤0.6
Extrait sec à 120°C	%	57.007	64.0-66.0

ANNEXE B : FEUILLE DE MARCHE RESINE UREIQUE L10



Activité RPC
Division PEC
Complexe
CP1/Z

FEUILLE DE MARCHE RESINE UREIQUE L10

N°

Date : 13/04/2025

Quart :

A-B-C-D

PHASE DE PREPARATION

Matière Premières	KGS	HEURE	TEMP °C	PH	Viscosité	OBSERVATIONS
UFC80	1100	10:30				R 601/R 602
UREE	5227	10:40				La Tare : 70
SOUDE CAUSTIQUE	12	11:50	65°C	7,3		Bac UFC 80 :
ACIDE ACETIQUE	5					Titre Urée : 71%
		5/min				Pression ER : 4,2
						Pression BP

PHASE DE CONDENSATION

ACIDE ACETIQUE	14	11:30	88°C			Durée condensation : 40 min
		5/min 11:40	90°C		285	
		11:55			693	LI D601 :
		12:05			979	LI D608
		12:15			1917	Glasses D602 : 64%
		12:20			2203	Glasses D604 : 32%
						NIVEAUX
				D605A :		
				D603A :		
				D605B :		
				D603B :		
				La Tare :		
SOUDE CAUSTIQUE	32	12:20			2203	Transfert D608 :
						Début :
						Fin :

PHASE DE FINISSAGE

UREE	2617	14:30	55		856	Transfert D216A/B : Début : Fin :
SOUDE CAUSTIQUE	25	18:30	32			
RESULTATS LABO.	PH :	Viscosité :	Densité :			
D608 MELANGE	PH :	Viscosité :	Densité :			Chef de Quart :
						Nom :
D608	Niveau initial :		Niveau final :			Visa :

ANNEXE C : SPECIFICATIONS DES PRODUITS RESINES

Département Technique

le 03/06/2020

Service Laboratoire

Spécifications des produits résinesSPECIFICATIONS F36

Analyses	Unité de mesure	Méthodes	Spécifications	
			TC1	D201 A&B
Aspect	-	-	Liquide clair	Liquide clair
pH à 20°C	-	21.005	-	3,0 ÷ 4,0
Poids spécifique à 18°C	g/cm ³	31.001	1,090 ÷ 1,095	1,107 ÷ 1,108
Titre	%p/p	52.024	37	36,00 ± 0,15
Méthanol	%p/p	57.020	-	1% environ
Acidité libre (sous forme HCOOH)	%p/p	52.023	-	≤0.02
Fer	mg/kg	53.003	-	≤1
Sodium	mg/kg	53.059	-	≤10

SPECIFICATIONS F30

Analyse	Unité de mesure	Méthode	Spécifications				
			TC1	TC2	7 ^{ème} plateau	D113/D114	D202 A&B
Aspect	-	-	-	-	-	-	Liquide clair
Couleur	Apha	32.001	-	-	-	-	< 30 Apha
pH à 20°C	-	21.005	≈8	≈8	6,7÷6,9	≈8	6,5 ÷ 7,5
Densité à 20°C	g/cm ³	-	1,300÷ 1,303	-	1,090÷ 1,095	1,300÷ 1,303	1,300± 0,005
Viscosité à 20°C	cP	33.001	-	-	-	-	135 ÷ 175
Formaldéhyde totale	%p/p	54.005	57÷59	22÷25	-	57÷59	57,0±0,5
Rapport molaire Formol T pour 1 mol urée T	-	-	≥5	≥2.5	-	≥5	≥5
Formaldéhyde méthylolique	%p/p	52.047	(Formol T- 0,2÷0,5)	-	-	(Formol T- 0,2÷0,5)	0,5 ÷ 1,5
Urée totale	%p/p	52.048	22÷23	20÷22	-	22÷23	23,0 ± 0,5
Pouvoir tampon	-	54.006	-	-	-	-	< 10
Cendres sulfatés	%p/p	57.041	-	-	-	-	0.1

ANNEXE D : FICHE D'ANALYSES

SPECIFICATIONS F36

Analyses	U. mesure	Méthodes	Spécifications
Aspect	-	-	Liquide claire
pH à 20°C	-	21. 005	3,0 + 4,0
Poids spécifique à 20°C	g/cm3	31.001	1,107 + 1,108
Titre	%	52.024	36,00 ± 0,15
Méthanol	%	57.020	1% environ

SPECIFICATIONS F80

Analyses	U. mesure	Méthodes	Spécifications
Aspect	-	-	Liquide clair
Couleur	Apha	32. 001	< 30 Apha
pH à 20°C	-	21. 005	6,5 + 7,5
Densité à 20°C	Gr/cm3	-	1,300 ± 0,005
Viscosité à 20°C	Cps	33. 001	135 + 175
Formaldéhyde totale	%	54. 005	57,0 ± 0,5
Formaldéhyde méthylolique	%	52. 047	0,5 + 1,5
Urée totale	%	52. 048	23,0 ± 0,5
Pouvoir tampon	-	54. 006	< 10

SPECIFICATIONS COLLE L10

Analyses	Unité de mesure	Méthode	Spécifications
Aspect	-	Visuelle	Liquide laiteux
pH à 20 à 20°C	-	21.023	7.8 + 8.5
Viscosité à 20°C	CPS	33.001	700 + 900
Temps de gel à 100°C	Secondes	42.027	70+100
Pds Spécif. à 20°C	gr/cm3	31.001	1,30
Formaldéhyde libre	%	52.078	≤ 0.6
Extrait sec à 120°C	%	57.007	64.0+66.0

SPECIFICATIONS COLLE S30

Analyses	Unité de mesure	Méthode	Spécifications
Aspect	-	Visuelle	Poudre blanche
pH à 20 à 20°C	-	21.023	8.0 + 9.0
Viscosité à 20°C	CPS	33.001	100 + 200
Temps de gel à 100°C	Secondes	42.027	25+85
Pds Spécif. à 20°C	gr/cm3	31.001	1,20±0.5

ANNEXE E : NORME DE CARACTERISATION DE LA COLLE UREIQUE 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 F : TABLEAU DES NORMES D'ANALYSE

Analyses	Method	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