

**BACCALAURÉAT TECHNOLOGIQUE
STL - CHIMIE DE LABORATOIRE ET DE PROCÉDÉS INDUSTRIELS**

**ÉPREUVE DE GÉNIE CHIMIQUE
Partie écrite**

**Durée de l'épreuve : 3 heures
Coefficient : 3**

Le sujet comporte 6 pages numérotées de 1/6 à 6/6.
La page 6/6 est à rendre avec la copie.

L'usage de la calculatrice est autorisé.

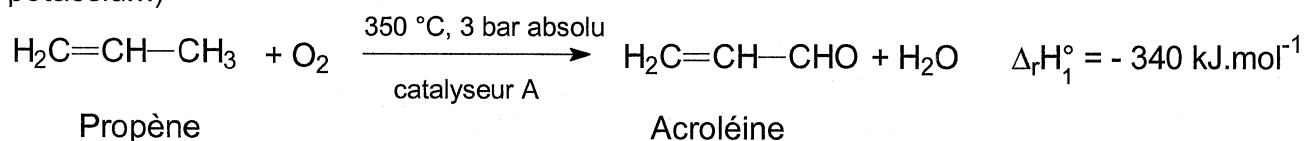
A. PRINCIPE

Les premiers développements industriels de la synthèse de l'acide acrylique datent d'environ 1930. Son emploi essentiel est la fabrication de polymères qui trouvent de nombreuses applications (feuilles plastiques, poudres à mouler, émulsion pour peinture...)

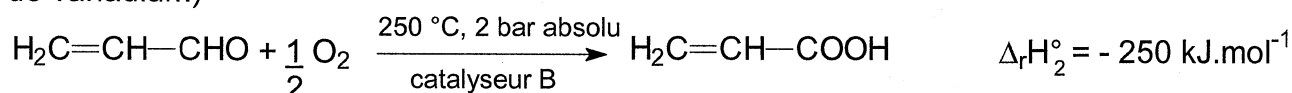
On le fabrique essentiellement à ce jour par oxydation catalytique du propène en phase vapeur avec passage par l'intermédiaire de l'acroléine selon le procédé **NIPPON SHOKUBAI**.

Cette transformation se fait en deux étapes :

Étape 1 : oxydation du propène en acroléine (catalyseur A : oxydes mixtes de bismuth et de potassium)



Étape 2 : oxydation de l'acroléine en acide acrylique (catalyseur B : oxydes mixtes de molybdène et de vanadium)



Le procédé **NIPPON SHOKUBAI** utilise deux réacteurs en série fonctionnant dans des conditions opératoires différentes avec des catalyseurs de compositions distinctes.

De nombreuses réactions secondaires se produisent, conduisant à la formation de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone, de méthanal, d'acide méthanoïque, d'acide éthanoïque et d'autres impuretés lourdes. L'amélioration des connaissances au niveau des catalyseurs utilisés ont permis de limiter la formation de ces sous-produits et de les séparer du produit pur. L'acide acrylique ainsi fabriqué atteint une pureté de 99,5 à 99,9 % en masse.

B. DESCRIPTION DE L'INSTALLATION

1. Réaction

Le propène arrivant liquide sous une pression de 50 bar est vaporisé par une détente à 3 bar absolu puis est mélangé avec de l'air comprimé de telle sorte que le rapport molaire dioxygène/propène soit voisin de 2 (régulations non exigées). Ce mélange est ensuite additionné de vapeur d'eau pour faciliter l'homogénéisation du milieu et limiter les risques d'explosion des mélanges gazeux dans les deux réacteurs de type faisceau tubulaire vertical à lit fixe **E1** et **E2**.

Avant de pénétrer par le haut du réacteur **E1** dans les tubes remplis de catalyseur (ne pas représenter le catalyseur), le mélange ternaire ainsi formé est porté à une température de 300 °C par croisement avec l'effluent issu de la première réaction au sein d'un faisceau tubulaire horizontal **E3** fonctionnant à contre-courant.

Dans le premier réacteur **E1**, du sel fondu (nitrate de sodium et de potassium) circulant dans la calandre à contre-courant des gaz doit permettre de maintenir la température de réaction constante à 350 °C en agissant sur son débit.

L'énergie produite par la réaction et évacuée par ce fluide thermique est utilisée pour la production de vapeur basse pression au sein d'une chaudière (à ne pas représenter). La pression du réacteur **E1** est asservie au débit sortant de son effluent gazeux.

On injecte à nouveau de l'air et de la vapeur d'eau entre **E3** et **E4**. Le mélange réactionnel, après passage dans **E3**, est dirigé à la seconde étape de transformation après préchauffage au sein d'un faisceau tubulaire horizontal **E4** par échange thermique à contre-courant avec les produits qui sortent du second réacteur.

La température du second réacteur **E2** est maintenue constante à 250 °C à l'aide d'un circuit d'eau déminéralisée circulant dans la calandre à contre-courant des gaz réactionnels. À la sortie, l'eau déminéralisée est à l'état vapeur. Cette vapeur est utilisée dans une autre partie de l'installation au sein d'une chaudière vapeur basse pression précédemment citée (à ne pas représenter). La pression du réacteur **E2** qui doit être à 2,0 bar absolu est régulée elle aussi à l'aide du débit sortant de ses effluents gazeux.

2. Absorption

Afin d'empêcher leur évolution ultérieure, les produits gazeux formés au sein du second réacteur sont envoyés, après passage dans **E4**, dans la partie basse d'une colonne **D**, appelée colonne d'absorption, équipée de deux tronçons à garnissage et fonctionnant à une pression absolue de 1,5 bar. Cette opération ramène la température du mélange réactionnel de 145 °C à 65 °C en injectant en partie haute de la colonne, de l'eau déminéralisée à l'aide d'une rampe de pulvérisation. Le débit d'eau est asservi au niveau du pied de colonne.

Les gaz non condensés sont en partie recyclés à l'entrée du premier réacteur (l'injection se faisant avant) après avoir subi une compression à l'aide d'un compresseur **C**. Les gaz non recyclés dont le débit régule la pression de la colonne sont brûlés dans un incinérateur (à ne pas représenter).

En pied de colonne, la solution aqueuse composée d'acide acrylique, d'acide méthanoïque, d'acide acétique et des produits lourds (20 % en masse d'acide acrylique) est reprise par une pompe centrifuge **P**. Une partie de cette solution est envoyée vers un réservoir de stockage **R** tandis que l'autre partie est recyclée entre les deux tronçons de la colonne d'absorption **D**.

Avant d'être injectée entre les deux tronçons, la solution aqueuse d'acide acrylique recyclée est refroidie au sein d'un faisceau tubulaire **E5** alimenté en eau de refroidissement et circulant dans la calandre à co-courant. Cette recirculation permet de maintenir constante la température de tête de la colonne d'absorption **D** en agissant sur son débit.

La solution aqueuse d'acide acrylique non recyclé est dirigée à débit constant vers un réservoir de stockage **R** avant de subir des distillations successives sous vide qui permettront d'éliminer l'eau, les acides méthanoïque et éthanoïque et les produits lourds (à ne pas représenter).

C. TRAVAIL DEMANDÉ

I. Schéma

Compléter le document joint (annexe à compléter, page 6/6) en représentant les appareils principaux, leurs liaisons et tous les organes nécessaires aux contrôles, à la bonne marche de l'installation et à la sécurité.

Les composés organiques mis en jeu sont volatils, inflammables et toxiques.

II. Cours

1. Pour faire de la vapeur d'eau saturée, on utilise une chaudière vapeur à tubes d'eau. Faire un schéma légendé et expliquer le fonctionnement. Préciser les différents organes de mesure et de sécurité nécessaires en expliquant le rôle des capteurs et des régulations utilisées.

2. Préciser quelle est la qualité de l'eau utilisée dans une chaudière. Expliquer.

III. Exercices

1. Étude des réactions au sein des échangeurs E1 et E2

Échangeur E1

L'échangeur **E1** est alimenté en continu par 15 kg.h^{-1} de propène, 103 kg.h^{-1} d'air et 32 kg.h^{-1} d'eau ; il produit en régime normal de fonctionnement 19 kg.h^{-1} d'acroléine.

1.1. Calculer les débits molaires entrants de propène Q_a , de dioxygène Q_b , d'eau Q_c et le débit d'acroléine Q_d sortant de **E1** en mol.h^{-1} .

1.2. Déterminer le réactif limitant en justifiant la réponse.

1.3. Vérifier que le rapport molaire dioxygène/propène est voisin de 2.

1.4. Calculer le rendement molaire de la première réaction par rapport au propène.

Échangeur E2

Le rendement molaire en acide acrylique par rapport à l'acroléine est de 97 % dans le deuxième échangeur **E2**. On rappelle que le débit massique entrant d'acroléine dans le deuxième réacteur **E2** est de 19 kg.h^{-1} .

1.5. Calculer le débit molaire Q_n d'acide acrylique sortant de **E2**.

1.6. Montrer que le flux thermique dégagé par cette réaction est de l'ordre de $8,2 \times 10^4 \text{ kJ.h}^{-1}$.

2. Étude thermique de l'échangeur E2

L'eau de refroidissement arrive dans cet échangeur à la pression atmosphérique à une température de 10 °C et en ressort à la même pression à l'état vapeur et à sa température de vapeur saturante.

On considère que les effluents gazeux entrent et sortent à la température de l'échangeur **E2** qui est de 250 °C .

2.1. Calculer le débit massique V en kg.h^{-1} de la vapeur produite en supposant qu'il n'y a pas de pertes de chaleur.

2.2. Calculer le coefficient de transmission thermique globale K du faisceau tubulaire **E2** en $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

3. Étude de la pompe P

La canalisation entre le fond de la colonne et son milieu mesure 15 m de long, 10 cm de diamètre intérieur et présente cinq coudes, quatre vannes, un clapet anti-retour, trois capteurs et un échangeur à faisceau tubulaire.

Le débit de pompage en fonctionnement normal est de $2,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

La dénivellation est de 6,0 m et sa différence de pression est négligeable.

3.1. Calculer la vitesse u de la solution aqueuse d'acide acrylique en recirculation.

3.2. Calculer la perte de charge totale de la canalisation.

3.3. Calculer la hauteur manométrique totale de la pompe centrifuge P.

3.4. Calculer la puissance utile de la pompe centrifuge P.

DONNÉES

Masse molaire moléculaire

Composé	Propène	Air	Eau	Acroléine	Acide acrylique
Masse molaire moléculaire en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	42	29	18	56	75

Composition molaire de l'air : 20 % de dioxygène et 80 % de diazote

Caractéristique du circuit de pompage

Coefficient de perte de charge : 11 cm de fluide par mètre de canalisation

Longueur équivalente des accidents :

Coude : 3,0 m de canalisation droite

Vanne : 6,0 m de canalisation droite

Clapet : 10 m de canalisation droite

Pertes de charge induite par l'échangeur à faisceau tubulaire E5 : 35 m de fluide

Pertes de charge induite par les trois capteurs : 2,0 m de fluide

Masse volumique de la solution aqueuse d'acide acrylique : $\rho = 1,15 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Accélération de la pesanteur : $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

Équation de Bernoulli entre deux points A et B d'un circuit avec pompe :

$$H_{mt} + \frac{P_A}{\rho g} + \frac{v_A^2}{2g} + z_A = \frac{P_B}{\rho g} + \frac{v_B^2}{2g} + z_B + J$$

Caractéristique de l'échangeur E2

Surface d'échange du faisceau tubulaire : $S = 1,2 \text{ m}^2$

Moyenne logarithmique des écarts de température : $\Delta\theta_{ml} = \frac{\Delta\theta_1 - \Delta\theta_2}{\ln\left(\frac{\Delta\theta_1}{\Delta\theta_2}\right)}$

Enthalpie massique de vaporisation de l'eau : $L_{v_{\text{eau}}} = 2535 - 2,9 \times \theta$, avec θ en $^\circ\text{C}$ et $L_{v_{\text{eau}}}$ en $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Capacité thermique massique de l'eau liquide : $C_l = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

