## CAE3Cl

Session **2017**

BREVET de TECHNICIEN SUPÉRIEUR

**CONTRÔLE INDUSTRIEL et RÉGULATION AUTOMATIQUE**

E3 SCIENCES PHYSIQUES

**U31  CHIMIE-PHYSIQUE INDUSTRIELLES**

*Durée : 2 heures Coefficient : 2,5*

*Durée conseillée*

|  |  |
| --- | --- |
| Chimie industrielle | 45 minutes |
| Physique industrielle | 1 h 15 |

### Matériel autorisé :

* Toutes les calculatrices de poche y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu’il ne soit pas fait usage d’imprimante (Circulaire n° 99-186, 16/11/1999).

### Tout autre matériel est interdit. Aucun document autorisé.



*Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu’il est complet.*

*Le sujet se compose de 10 pages, numérotées de 1/10 à 10/10.*

* ***Chimie industrielle : page 2 à page 4***
* ***Physique industrielle : page 5 à page 7***
* ***Annexes : page 8 à page 9***
* ***Schéma (installation de cogénération) : page 10***

**S’il apparaît au candidat qu’une donnée est manquante ou erronée, il pourra formuler toutes les hypothèses qu’il jugera nécessaires pour résoudre les questions posées. Il justifiera alors clairement et précisément ces hypothèses.**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| BTS CONTRÔLE INDUSTRIEL ET RÉGULATION AUTOMATIQUE | | Session 2017 |
| CHIMIE-PHYSIQUE INDUSTRIELLES | Code : CAE3CI | Page 1/10 |

**MÉTHANISATION ET COGÉNÉRATION**

À l’heure où le réchauffement climatique est au centre des préoccupations internationales, les techniques de production d’énergies renouvelables et les technologies d’énergies propres offrant une meilleure efficacité énergétique, sont en plein développement.

La méthanisation est une technologie permettant de produire du biogaz, constitué principalement de méthane, par transformation de la matière organique contenue dans des déchets par des bactéries, en l’absence de dioxygène, au sein d’un appareil appelé digesteur. Après traitement, le biogaz peut servir de combustible dans une installation dite de cogénération afin de produire simultanément de l’électricité et de la chaleur. Il peut également être injecté directement dans le réseau de gaz naturel.

De nouvelles installations de ce type voient le jour ou sont au stade de projet dans de nombreuses communes de France.

**CHIMIE INDUSTRIELLE**

# TRAITEMENT DU BIOGAZ

Le biogaz produit dans une unité de méthanisation est un mélange de différentes espèces chimiques dont les proportions varient suivant la nature des déchets introduits dans le digesteur (déjections animales, déchets, boues de station d’épuration, déchets végétaux, …). Sa composition est la suivante : méthane (CH4), dioxyde de carbone (CO2), eau (H2O), diazote (N2), dioxygène (O2), sulfure d’hydrogène (H2S), ammoniac (NH3) et des espèces à l’état de traces (dihydrogène, monoxyde de carbone, organo-halogénés, siloxanes, minéraux...).

Le méthane, constituant principal du biogaz, doit donc être purifié avant d’alimenter une unité de cogénération ou être injecté dans le réseau pour avoir une qualité comparable à celle du gaz naturel.

Une communauté de communes a décidé de traiter, dans une installation de méthanisation, des déchets de diverses origines dont des déchets agricoles (lisiers), des boues de station d’épuration, des déchets d’abattoir et des déchets industriels.

### Cette installation produit en moyenne 250 m3.h1 de biogaz, soit une production annuelle de 2,2 millions m3 de biogaz.

**Données :**

Le biogaz obtenu a la composition moyenne suivante, exprimée en volume de l’espèce considérée par le volume de biogaz :

* Méthane : 60 %
* Dioxyde de carbone : 35 %

- Eau : 3,5 %

* Sulfure d’hydrogène : 0,5 %
* Siloxanes : 0,0002 %
* Autres : environ 1 %

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| BTS CONTRÔLE INDUSTRIEL ET RÉGULATION AUTOMATIQUE | | Session 2017 |
| CHIMIE-PHYSIQUE INDUSTRIELLES | Code : CAE3CI | Page 2/10 |

Les calculs des volumes de gaz, considérés comme parfaits, se feront dans les conditions normales de température et de pression (C.N.T.P), soit 0°C et 1,013×105 Pa. Dans ces conditions, le volume molaire d’un gaz supposé parfait est Vm = 22,4×103 m3.mol1.

* + Masses molaires : MH = 1,0 g.mol1 ; MC = 12,0 g.mol1 ; MO = 16,0 g.mol1

MFe = 56,0 g.mol1 ; MS = 32,0 g.mol1 ; MSi = 28,0 g.mol1

* + Couples redox : O2(g)/O2 et S(s)/S2
  + Dans les conditions de fonctionnement du procédé, les solubilités dans l’eau des espèces gazeuses présentes sont, en fonction de la pression :

Tableau des solubilités

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **P = 1 bar** | **P = 10 bar** |
| **CO2** | 600 g.m3 | 6 000 g.m3 |
| **CH4** | 15 g.m3 | 150 g.m3 |

Il existe plusieurs procédés d’épuration du biogaz qui diffèrent d’une installation à l’autre, mais l’ordre de séparation des impuretés est toujours le même.

**Q1.** À la lecture des documents figurant en annexe pages 8 et 9, donner trois critères qui justifient l’intérêt d’éliminer en premier le sulfure d’hydrogène.

# Désulfurisation

L’opération unitaire de désulfurisation consiste à éliminer le sulfure d’hydrogène (H2S) contenu dans le biogaz. La méthode utilisée est une adsorption de sulfure d’hydrogène sur des

« éponges ferrugineuses ». Ces éponges ferrugineuses sont constituées de copeaux de bois imbibés d’oxyde ferrique (Fe2O3) empilés dans une tour d’adsorption de manière à offrir une surface d’échange importante entre le solide et le gaz. Ce traitement est suffisamment efficace pour abaisser la teneur en sulfure d’hydrogène du biogaz en dessous de 1 ppm.

La circulation du biogaz au sein des copeaux permet, à leur surface, une réaction entre le sulfure d’hydrogène gazeux et l’oxyde ferrique solide pour former du sulfure de fer (Fe2S3) et de l’eau.

**Q2.** Écrire l’équation de la réaction chimique correspondante.

**Q3.** Calculer le débit en volume, exprimé en m3.h1, de sulfure d’hydrogène entrant dans la tour d’adsorption. Montrer que son débit en masse vaut 1,9 kg.h1.

**Q4.** Sachant que 1,00 kg de copeaux imbibés d’oxyde ferrique adsorbent 200 g de sulfure d’hydrogène, déterminer la masse de copeaux utilisés par heure de fonctionnement de la tour.

**Q5.** Déterminer la quantité de matière d’oxyde ferrique qui aura réagi pendant un cycle de fonctionnement de 7,0 jours avec un débit de sulfure d’hydrogène à éliminer de 1,9 kg.h1.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| BTS CONTRÔLE INDUSTRIEL ET RÉGULATION AUTOMATIQUE | | Session 2017 |
| CHIMIE-PHYSIQUE INDUSTRIELLES | Code : CAE3CI | Page 3/10 |

Le sulfure de fer (Fe2S3) formé lors de l’élimination du sulfure d’hydrogène est un composé ionique solide composé d’ions fer(III) Fe3+ et d’ions sulfure S2. La régénération des copeaux se fait par une réaction d’oxydation des ions sulfure par le dioxygène de l’air. Le soufre solide formé est ensuite extrait à l’aide d’un solvant.

**Q6.** Après avoir écrit les demi-équations d’oxydoréduction de chacun des couples d’oxydoréduction mis en jeu lors de la réaction d’oxydation des ions sulfure, donner l’équation d’oxydoréduction globale de cette réaction.

L’équation de la réaction de régénération de l’oxyde ferrique (Fe2O3) à partir du sulfure de fer s’écrit finalement :

2 Fe2S3(s) + 3 O2(g) 2 Fe2O3(s) + 6 S(s)

# Élimination des autres impuretés

Le dioxyde de carbone est présent en quantité importante dans le biogaz (35 % en volume). La méthode d’élimination de ce composé est basée sur la différence de solubilité dans l’eau du dioxyde de carbone et du méthane. Le biogaz, débarrassé du sulfure d’hydrogène, est envoyé en pied d’une colonne où il circule à contre-courant d’un flux d’eau injecté en tête de colonne, sous une pression de 10 bars et à la température ambiante. L’eau saturée en dioxyde de carbone sous une pression de 10 bars sort de la colonne en pied et est ensuite régénérée par un retour à la pression atmosphérique (dégazage par dépressurisation).

**Q7.** Le débit massique de dioxyde de carbone dans la colonne est de 170 kg.h1. En utilisant le tableau des solubilités page 3, déterminer le débit en volume d’eau nécessaire pour dissoudre tout le dioxyde de carbone contenu dans le biogaz, dans les conditions de fonctionnement de la colonne.

**Q8.** En déduire le débit en masse de méthane qui sera perdu par solubilisation dans l’eau lors de ce traitement.

Après l’élimination du dioxyde de carbone, le biogaz, constitué essentiellement de méthane à plus de 97 %, est saturé en vapeur d’eau. Cette eau peut être éliminée par condensation en refroidissant le biogaz. Il ne reste alors plus que les siloxanes à éliminer pour obtenir du méthane de qualité similaire à celle du gaz naturel.

Les siloxanes sont des composés organosiliciés, cycliques ou linéaires, utilisés dans les produits d’hygiène (savon, shampoing, déodorant…), les peintures, les encres, les résines, les détergents…

La molécule de siloxane, présente dans le biogaz, est l’octaméthylcyclotétrasiloxane de formule brute C8H24O4Si4.

**Q9.** Écrire l’équation de combustion complète de ce composé, sachant qu’il se forme, entre autres, de l’oxyde de silicium, SiO2, encore appelé silice.

**Q10.** Après lecture des documents figurant en annexe page 9, justifier la nécessité d’éliminer les siloxanes.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| BTS CONTRÔLE INDUSTRIEL ET RÉGULATION AUTOMATIQUE | | Session 2017 |
| CHIMIE-PHYSIQUE INDUSTRIELLES | Code : CAE3CI | Page 4/10 |

**PHYSIQUE INDUSTRIELLE**

Le choix du matériel de cogénération s’est porté ici sur un moteur à gaz à combustion interne qui est bien placé en termes de montant d’investissement, de frais de maintenance et d’efficacité énergétique.

L’énergie électrique produite peut être utilisée pour les besoins propres de l’unité industrielle de méthanisation ou revendue à l’opérateur qui, à travers le réseau électrique, va pouvoir alimenter ses clients.

Le but de la cogénération est de récupérer la chaleur habituellement perdue dans un moteur thermique pour améliorer de manière conséquente le rendement global de l’installation.

Cette énergie thermique quant à elle doit être consommée à proximité de son lieu de production. Elle peut alimenter les installations industrielles de méthanisation mais aussi des locaux publics, des entreprises horticoles pour chauffer les serres, des habitations, etc.

# Étude théorique du moteur à gaz

Le fonctionnement du moteur à gaz sera modélisé par le cycle théorique d’Alphonse Beau de Rochas (*schéma 1*).



**P**

**3**

*Schéma 1* : cycle de Beau de Rochas

**2**

**4**

Admission

**0**

Échappement

**1**

### V

**Description du cycle :**

* + - Étape 0 à 1 : admission à pression constante du mélange air-biométhane :

P1 = 1,00 x 105 Pa ; T1 = 293 K

* + - Étape 1 à 2 : compression adiabatique réversible du mélange.

Le taux de compression, τ = V1 / V2, est égal à 11,0.

* + - Étape 2 à 3 : combustion isochore du mélange de biométhane et d’air.
    - Étape 3 à 4 : détente adiabatique réversible des gaz à l’issue de la combustion.
    - Étape 4 à 1 : ouverture de la soupape d’échappement, transformation isochore.
    - Étape 1 à 0 : échappement isobare.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| BTS CONTRÔLE INDUSTRIEL ET RÉGULATION AUTOMATIQUE | | Session 2017 |
| CHIMIE-PHYSIQUE INDUSTRIELLES | Code : CAE3CI | Page 5/10 |

### On supposera que le mélange gazeux peut être assimilé à un gaz parfait de masse molaire Ma = 29,0 g.mol1 et possédant les caractéristiques physiques suivantes :

* capacité thermique massique à pression constante : cp = 1,00 kJ.kg1.K1
* capacité thermique massique à volume constant : cv = 714 J.kg1.K1
* rapport ɤ de ces capacités : ɤ = cp / cv = 1,40
* constante des gaz parfaits : R = 8,31 J.mol1. K1

Lors d’une transformation adiabatique réversible, un gaz parfait obéit à la loi de Laplace : T x Vɤ-1 = constante,

Le pouvoir calorifique du biométhane est de 48 650 kJ.kg1. Le pouvoir calorifique d’un carburant est l’énergie libérée lors de la combustion totale d’un kilogramme de ce carburant.

Les 12 cylindres du moteur sont assimilés à un seul cylindre de volume V1 contenant **1,00 mole**

du mélange gazeux étudié.

**Q11.** À l’aide de la loi de Laplace, calculer la température T2.

**Q12.** Le titre en masse du méthane dans le mélange gazeux initial est égal à 2,70 %. Vérifier que l’énergie Q2-3 échangée par le gaz lors de la combustion est bien égale à 38,1 kJ. En déduire la valeur de la température T3.

**Q13.** Vérifier que la températureT4 vaut : T4 = 998 K

**Q14.** Calculer l’énergie Q4-1, échangée par le gaz lors de la transformation isochore.

**Q15.** Calculer le travail fourni par le moteur au cours d’un cycle en appliquant le premier principe de la thermodynamique.

**Q16.** En déduire le rendement théorique d’un cycle ηth.

# Production d’électricité et d’eau chaude

Le débit massique d’alimentation du moteur en biométhane est de 0,0260 kg.s1.

**Q17.** Calculer la puissance thermique comb fournie par la combustion, exprimée en kW.

**Q18.** La puissance électrique fournie par l’alternateur étant de Pélec = 500 kW, déterminer le rendement du groupe (moteur, alternateur).

Le moteur est refroidi par de l’eau d’un circuit dont la température passe de 70 à 80 °C au contact du moteur. Le débit d’eau de refroidissement du moteur est de 3,00 L.s1. Cette eau passe ensuite dans un échangeur, à contre-courant de l’eau provenant du circuit d’eau chaude (voir schéma page 10) qui ramène sa température à 70 °C

La masse volumique de l’eau est considérée égale à 1 000 kg.m3 et sa capacité thermique massique est ceau = 4,18 kJ.kg1.K1.

**Q19.** Calculer le flux de chaleur 1 (puissance thermique), exprimé en kW, cédé à l’eau du circuit d’eau chaude par l’eau de refroidissement du moteur.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| BTS CONTRÔLE INDUSTRIEL ET RÉGULATION AUTOMATIQUE | | Session 2017 |
| CHIMIE-PHYSIQUE INDUSTRIELLES | Code : CAE3CI | Page 6/10 |

La température d’entrée de l’eau du circuit d’eau chaude dans l’échangeur est de 74 °C et sa température de sortie de 79 °C.

**Q20.** Sachant qu’il n’y a pas de pertes thermiques dans l’échangeur, calculer le débit en volume d’eau du circuit d’eau chaude.

Un autre échangeur à plaques est placé en aval du premier échangeur et a pour rôle de récupérer l’énergie thermique des fumées avant leur évacuation à travers un silencieux d’échappement (voir schéma page 10). Le débit massique des fumées est de 1,0 kg.s1 et leurs températures d’entrée et de sortie de l’échangeur sont respectivement de 545 °C et 110 °C.

**Q21.** Le flux de chaleur 2 (puissance thermique) cédé par les fumées à l’eau du circuit d’eau chaude vaut : 2 = 435 kW. En supposant qu’il n’y a pas de pertes thermiques dans l’échangeur, déterminer la température de l’eau en sortie de l’échangeur à plaques.

**Q22.** Déduire des questions précédentes le flux thermique total T reçu par l’eau du circuit d’eau chaude.

**Q23.** Calculer le rendement global de cette installation de cogénération.

Fin de l’énoncé

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| BTS CONTRÔLE INDUSTRIEL ET RÉGULATION AUTOMATIQUE | | Session 2017 |
| CHIMIE-PHYSIQUE INDUSTRIELLES | Code : CAE3CI | Page 7/10 |

***ANNEXE***

### MÉTHANE (CH4)



* **Mention d’avertissement** : Danger
* **Mention de danger** :

H220 - Gaz extrêmement inflammable.

H280 - Contient un gaz sous pression ; peut exploser sous l’effet de la chaleur.

* **Conseils de prudence** :

**- Prévention** :

P210 - Tenir à l’écart de la chaleur, des surfaces chaudes, des étincelles, des flammes nues et de toute autre source d’inflammation. Ne pas fumer.

*Source : FDS AIR LIQUIDE Édition révisée n° 2 – 40 du 01/06/2015*

*Autres données relatives au méthane :*

Limites d'explosibilité exprimées en pourcentage volumique (*Source INRS*) Limite inférieure : 5

Limite supérieure : 15



**SULFURE D'HYDROGÈNE (H2S)**

**Mention d’avertissement** : Danger

* **Mention de danger** :

H220 - Gaz extrêmement inflammable.

H280 - Contient un gaz sous pression ; peut exploser sous l’effet de la chaleur. H330 - Mortel par inhalation.

H335 - Peut irriter les voies respiratoires.

H400 - Très toxique pour les organismes aquatiques.

* **Conseils de prudence :**

**- Prévention** :

P260EIGA - Ne pas respirer les gaz, vapeurs.

P210 - Tenir à l’écart de la chaleur, des surfaces chaudes, des étincelles, des flammes nues et de toute autre source d’inflammation. Ne pas fumer.

P273 - Éviter le rejet dans l’environnement.

*Source : FDS AIR LIQUIDE Édition révisée n° 3 – 40 du 01/06/2015*

*Autres données relatives au sulfure d'hydrogène*

Limites d'explosibilité exprimées en pourcentage volumique (*Source INRS*) Limite inférieure : 4

Limite supérieure : 44

Valeur limite d'exposition : 10 ppm

**Toxicité** (*Source INERIS*) :

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **Seuils d’effets létaux** | | **Seuils d’effets irréversibles** | |
| **Temps (min)** | **Concentration** | | **Concentration** | |
| **mg/m3** | **ppm** | **mg/m3** | **ppm** |
| **1** | 2 129 | 1 521 | 448 | 320 |
| **10** | 963 | 688 | 210 | 150 |
| **20** | 759 | 542 | 161 | 115 |
| **30** | 661 | 472 | 140 | 100 |
| **60** | 521 | 372 | 112 | 80 |

N.B. : seuil de détection olfactive = 0,008 à 0,1 ppm - Seuil d'anesthésie olfactive = 150 ppm ppm est l'abréviation de partie par million, 1 % correspond à 104 ppm.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| BTS CONTRÔLE INDUSTRIEL ET RÉGULATION AUTOMATIQUE | | Session 2017 |
| CHIMIE-PHYSIQUE INDUSTRIELLES | Code : CAE3CI | Page 8/10 |



**DIOXYDE DE CARBONE (CO2)**

* **Mention d’avertissement** : Attention
* **Mention de danger** :

H281 - Contient un gaz réfrigéré ; peut causer des brûlures ou blessures cryogéniques.

* **Conseils de prudence**

**- Prévention** :

P282 - Porter des gants isolants contre le froid/un équipement de protection du visage/ des yeux.

*Source : FDS AIR LIQUIDE Édition révisée n° 2 – 50 du 29/07/2015*



**OCTAMÉTHYLCYCLOTÉTRASILOXANE (C8H24O4Si4)**



**Mention d'avertissement :** Attention

* **Mention de danger** :

H226 - Liquide et vapeurs inflammables. H361f - Susceptible de nuire à la fertilité.

H413 - Peut être nocif à long terme pour les organismes aquatiques.

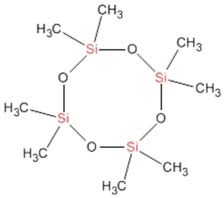
* **Conseils de prudence :**

**- Prévention** :

P210 - Conserver à l'écart de la chaleur. P273 - Éviter le rejet dans l'environnement.

*Source : FDS MERCK Version 4.0 du 02/02/2015*

*Autres données relatives à l’octaméthylcyclotétrasiloxane :*

Formule semi-développée :

La combustion de ce composé conduit à la formation de silice, SiO2. La silice est un composé solide, constituant principal du sable. Sa formation au sein d’un moteur peut donc conduire à des dysfonctionnements entraînant des frais de maintenance conséquents, voire une dégradation du matériel.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| BTS CONTRÔLE INDUSTRIEL ET RÉGULATION AUTOMATIQUE | | Session 2017 |
| CHIMIE-PHYSIQUE INDUSTRIELLES | Code : CAE3CI | Page 9/10 |

**SCHÉMA DE L’INSTALLATION DE COGÉNÉRATION**



Air

110°C

Silencieux

échappement

Gaz

545°C

Fumées

79°C

80°C

Moteur

Circuit d’eau chaude

Alternateur

74°C

70°C

Énergie thermique

Énergie électrique

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| BTS CONTRÔLE INDUSTRIEL ET RÉGULATION AUTOMATIQUE | | Session 2017 |
| CHIMIE-PHYSIQUE INDUSTRIELLES | Code : CAE3CI | Page 10/10 |