

SESSION 2004

**BREVET TECHNICIEN SUPÉRIEUR
CHIMISTE**

Génie Chimique

**Durée : 3 heures
Coefficient : 3**

Matériel autorisé :

Calculatrice de poche à fonctionnement autonome, sans imprimante et sans dispositif de communication externe (circulaire n° 99-186 du 16/11/99).

Document autorisé :

Deux schémathèques fournies avec le sujet.

**Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet comporte 5 pages, numérotées de 1 à 5.**

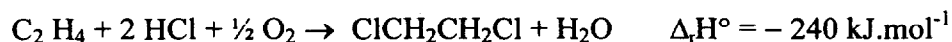
Code sujet : CHGEN-P04

FABRICATION EN CONTINU DU 1,2-DICHLOROÉTHANE PAR OXYCHLORATION DE L'ÉTHYLÈNE

A. DESCRIPTION DU PROCÉDÉ

1. PRINCIPE

La réaction mise en jeu est:



Cette réaction a lieu en phase gazeuse à 225 °C sous 5 bar, dans un réacteur **K** à lit fluidisé constitué de billes de silice supportant le catalyseur, chlorure de cuivre (II).

Le dioxygène, fourni par l'air, ainsi que l'éthylène, sont en léger excès par rapport à la stœchiométrie ; ceci permet de convertir totalement le chlorure d'hydrogène.

Dans ces conditions, on ne tiendra pas compte des réactions parasites formant notamment d'autres dérivés chlorés.

La forte exothermicité de la réaction est récupérée par des sels fondus pour produire de la vapeur d'eau sous pression.

Les gaz, débarrassés des poussières de catalyseur, sont refroidis par un premier lavage à l'eau pour condenser le dichloroéthane qui est récupéré par décantation, l'eau et le dichloroéthane étant totalement non miscibles à l'état liquide.

Les gaz sont ensuite lavés à l'eau et neutralisés par de l'ammoniac pour éliminer les traces d'acidité restantes.

Ils sont ensuite traités dans une colonne d'absorption de façon à récupérer le dichloroéthane résiduel, avant d'être brûlés.

Le dichloroéthane brut est traité dans un ensemble de colonnes pour le séparer des impuretés légères et lourdes.

2. FABRICATION DU DICHLOROÉTHANE BRUT

2.1. Les réactifs utilisés

- l'éthylène gazeux est disponible à 25 °C et sous 20 bar ;
 - le chlorure d'hydrogène gazeux est disponible à 25 °C et sous 10 bar ;
 - le dioxygène provient de l'air atmosphérique à 25 °C sous 1,0 bar ;
- Ces trois réactifs sont injectés à débits constants dans le réacteur **K**.
- le catalyseur est déjà présent dans le réacteur.

2.2. Le réacteur **K**

De forme cylindrique, il est muni d'une plaque poreuse supportant le lit de solide constitué de billes poreuses d'alumine de 0,2 mm de diamètre, sur lesquelles le catalyseur au chlorure de cuivre (II) a été déposé.

Les gaz sont injectés de façon uniforme pour fluidiser le lit de catalyseur.

Un faisceau tubulaire, alimenté en sels fondus, permet d'évacuer la chaleur dégagée par la réaction et de maintenir la température à 225 °C ; la forte turbulence du lit fluidisé permet d'obtenir une température homogène.

Les gaz sortant du réacteur sont envoyés vers un cyclone **S₁** pour piéger les poussières de solide qui sont recyclées dans **K**.

Les gaz sortant de **S₁** sont envoyés dans la colonne de lavage et refroidissement **D₁**.

2.3. Récupération du dichloroéthane brut

La colonne **D₁** est vide.

On récupère en bas de colonne un mélange liquide à 120 °C :

- une partie est envoyée à débit constant dans un échangeur à faisceau tubulaire **E₁** pour y être refroidie à 80 °C, puis envoyée au milieu de la colonne **D₁**.
- l'autre partie est envoyée dans le décanteur florentin **S₂**.

On injecte en tête un débit constant de phase aqueuse à 10 °C provenant du décanteur **S₂**.

La phase lourde sortant du décanteur **S₂**, constituée de dichloroéthane, d'impuretés organiques et d'un peu d'eau est envoyée vers une colonne de déshydratation (à ne pas représenter).

2.4. Purification des gaz

Les gaz sortant de **D₁** à 40 °C sont envoyés vers une deuxième colonne identique **D₂** ; celle-ci est alimentée en ammoniac gazeux de façon à neutraliser les traces d'acidité ; le milieu doit être basique après traitement.

Le refroidissement des gaz est réalisé par un contre-courant de phase aqueuse à 10 °C provenant du décanteur **S₂**.

Le liquide sortant de **D₂** est envoyé vers le décanteur florentin **S₂**.

La phase aqueuse légère est envoyée en partie vers un échangeur à faisceau tubulaire **E₂** pour y être refroidie à 10 °C. L'autre partie est envoyée vers un traitement.

Une partie de la phase aqueuse refroidie à 10 °C est envoyée à débit constant en tête de **D₂**.

Les effluents gazeux à 15 °C sont envoyés vers une colonne d'absorption (à ne pas représenter), avant d'être brûlés.

Le réacteur **K**, les colonnes **D₁** et **D₂**, le cyclone **S₁** et le décanteur **S₂** fonctionnent sous 5 bar. Cette pression est réglée sur la sortie des gaz de **D₂**.

B. SCHÉMA

Représenter, à l'aide des normes fournies, le schéma de cette installation correspondant à la totalité de la partie **A.2** : FABRICATION DU DICHLOROÉTHANE BRUT.

On inclura tous les éléments de sécurité, de régulation, de circulation des fluides et la robinetterie permettant un fonctionnement correct de l'installation.

C. EXERCICES DE GÉNIE CHIMIQUE

1. Étude du réacteur K

On désire obtenir à la sortie du réacteur K un débit de 10 mol.s^{-1} de dichloroéthane.

On injecte dans le réacteur :

- du chlorure d'hydrogène dans les conditions stœchiométriques (totalement consommé) ;
- de l'éthylène avec un excès de 5 % ;
- de l'air humide contenant 2 mol d'eau pour 100 mol d'air sec. Il doit fournir le dioxygène nécessaire à la réaction avec un excès de 5 %.

Le catalyseur à base de chlorure de cuivre (II) supporté par de la silice est présent dans le réacteur.

Le réacteur fonctionne sous 5,00 bar et 225 °C.

1.1. Bilans de matière

1.1.1. Calculer les débits molaires de chacun des constituants injectés dans le réacteur, ainsi que le débit total.

1.1.2. Calculer les débits molaires de chacun des constituants du mélange sortant du réacteur ainsi que le débit total.

1.2. Étude du fonctionnement du réacteur

On considère dans cette partie que le débit molaire total des gaz sortant du réacteur est de 40 mol.s^{-1} .

1.2.1. Calculer le débit volumique des gaz sortant du réacteur à 225 °C sous 5,00 bar.

1.2.2. Sachant que la vitesse des gaz à la sortie du réacteur est de $0,02 \text{ m.s}^{-1}$, calculer le diamètre du fluidiseur.

1.2.3. Calculer la taille des particules de catalyseur pouvant ainsi être entraînées.

1.2.4. Calculer la pression partielle de dichloroéthane dans le gaz sortant du réacteur.

Estimer grossièrement la température de rosée du dichloroéthane (début de condensation) à l'aide du tableau donné en page 5/5.

Indiquer qualitativement quelle serait l'influence de la pression totale sur cette température.

1.3. Étude thermique

Tous les gaz sont injectés dans le réacteur à 25 °C.

Le fonctionnement du réacteur est supposé isotherme grâce à l'homogénéisation apportée par la turbulence du lit fluidisé associée à l'évacuation de la chaleur dégagée par la réaction grâce à un faisceau tubulaire ; la chaleur de la réaction sert à réchauffer les gaz entrant.

1.3.1. Calculer la puissance thermique à fournir aux gaz entrant pour les réchauffer de 25 °C à 225 °C (on prendra comme débit total entrant 56 mol.s^{-1}).

1.3.2. Calculer la puissance thermique libérée par la réaction.

1.3.3. En déduire la puissance thermique à évacuer par le système de refroidissement en supposant que les pertes thermiques correspondent à 5 % de la puissance thermique libérée par la réaction.

2. Étude de la récupération du dichloroéthane

Les gaz sortant de la colonne D_2 sont supposés saturés en vapeurs d'eau et de dichloroéthane. Ils contiennent également tous les incondensables, à savoir : le diazote, le dioxygène et l'éthylène n'ayant pas réagi. La pression totale est toujours égale à 5,00 bar.

On utilisera les résultats de la question 1.1.2.

2.1. À l'aide des valeurs des pressions de vapeur de l'eau et du dichloroéthane à 15 °C, calculer la pression partielle de l'ensemble des incondensables à 15 °C et en déduire la fraction molaire des incondensables dans le mélange gazeux.

2.2. Calculer alors les débits molaires de vapeur d'eau et de dichloroéthane entraînés par les incondensables à 15 °C.

2.3. Calculer le rendement de récupération en dichloroéthane.

2.4. Calculer la perte massique journalière en dichloroéthane à la sortie de la colonne D_2 . Conclure sur l'intérêt du traitement de ces gaz en sortie de D_2 dans une colonne d'absorption.

Données

Les gaz sont supposés parfaits et occupent 22,7 L.mol⁻¹ à 0 °C sous 1,00 bar.

Vitesse limite de chute d'une particule solide dans un gaz : $U = \frac{d^2 \cdot \rho_s \cdot g}{18 \cdot \eta_g}$, avec :

- d = diamètre de la particule
- ρ_s = masse volumique du solide
- η_g = viscosité du gaz
- $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$

Composition de l'air pur : 21 % de dioxygène et 79 % de diazote

Masse molaire du dichloroéthane : 99 g.mol⁻¹

Masse volumique du catalyseur : $1,6 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

Viscosité moyenne des gaz : $2,6 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}$

Capacités thermiques des gaz : $2,7 \times 10^{-2} \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Enthalpie de la réaction d'oxychloration de l'éthylène, à 225 °C : $\Delta_r H^\circ = -240 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Pressions de vapeur, en bar :

Température (°C)	15	40	60	80	100	120
Eau	0,02	0,07	0,20	0,47	1,00	2,00
Dichloroéthane	0,07	0,21	0,47	0,92	1,65	2,98