

**SESSION 2006**

**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).**

**Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.  
Le sujet comporte 6 pages, numérotées de 1 à 6.**

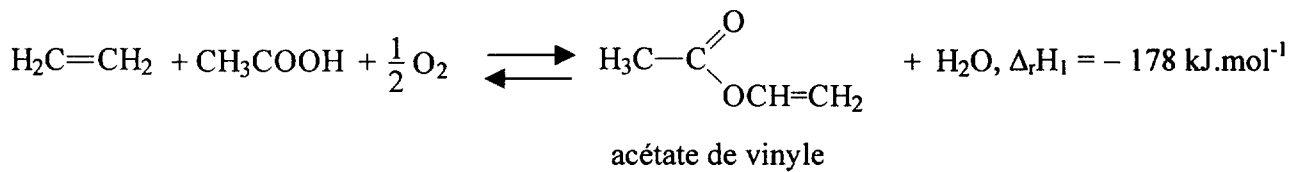
**L'annexe, page 6/6, est à rendre avec la copie.**

**Code sujet : CHGEN-P-06**

## FABRICATION DE L'ACÉTATE DE VINYLE

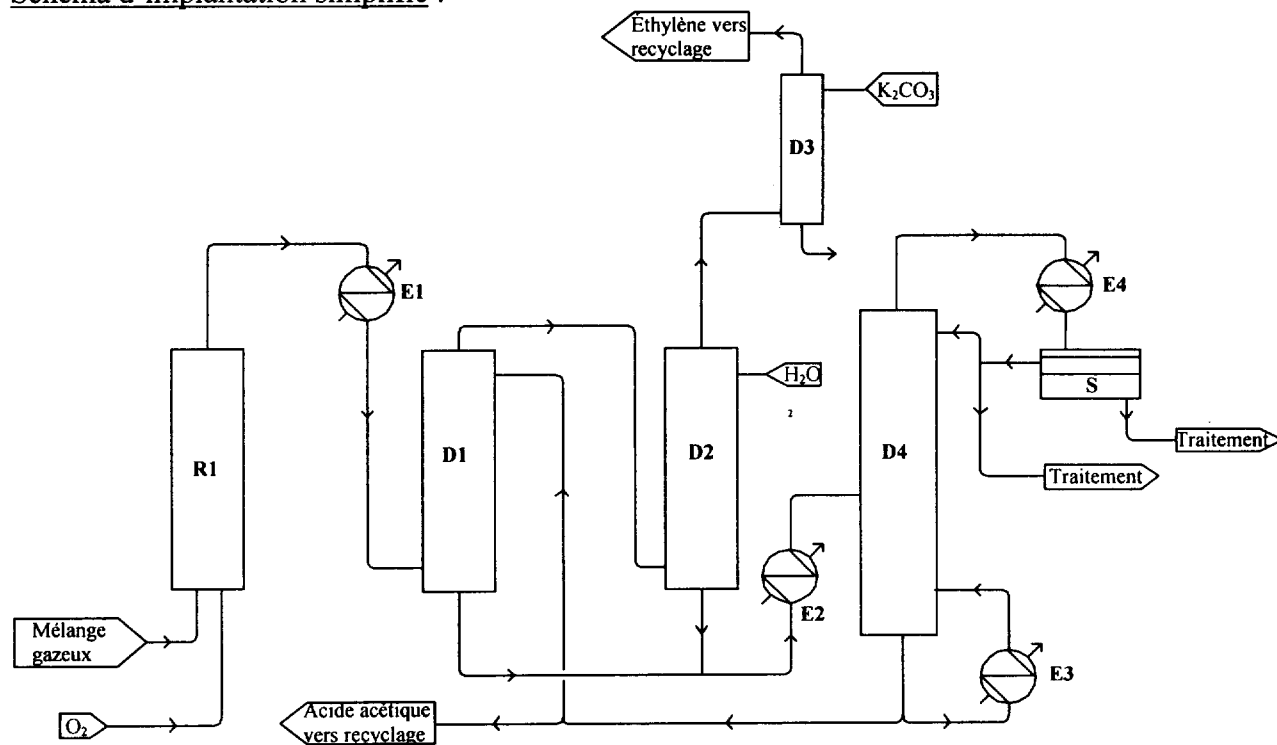
L'acétate de vinyle sert à la fabrication de polymères dont plusieurs sont utilisés dans la production d'adhésifs, de peintures, d'emballages alimentaires.

Il est obtenu par réaction en phase vapeur d'un mélange éthylène (ou éthène) / dioxygène et d'acide acétique en présence de palladium selon la réaction (1) :



### I- DESCRIPTION DU PROCÉDÉ

Schéma d'implantation simplifié :



#### 1. Réaction

Le mélange acide acétique / éthylène, vaporisé et préchauffé à 180 °C, est introduit à débit constant dans le réacteur tubulaire **R1**. Ce mélange est constitué de produits frais et de produits recyclés : l'acide acétique recyclé provient du pied de **D4** et l'éthylène recyclé est récupéré en tête de **D3** puis recomprimé.

Le réacteur est également alimenté en dioxygène.

Le mélange gazeux passe à l'intérieur des tubes de **R1**, qui contiennent le catalyseur. La réaction s'effectue à 180 °C et sous 8 bar. L'énergie dégagée par la réaction est évacuée par un fluide caloporteur circulant dans la calandre et permettant la production de vapeur basse pression.

#### 2. Absorption

Le mélange réactionnel est alors refroidi à 130 °C dans un échangeur à faisceau tubulaire **E1**, alimenté en éthylène recyclé, puis introduit dans une colonne d'absorption **D1** dans laquelle circule à contre courant une solution d'acide acétique. En pied, on récupère une solution acétate de vinyle – eau – acide acétique qui est

envoyée dans une colonne de distillation **D4**. Les gaz obtenus en tête de la colonne **D1** sont envoyés dans une seconde colonne de lavage **D2** alimentée en eau. La solution de pied de la colonne **D2** est ajoutée à celle du pied de colonne de **D1**.

Les gaz résiduels, constitués de dioxyde de carbone et d'éthylène, sont recomprimés puis débarrassés du dioxyde de carbone par absorption dans une colonne **D3** grâce à une solution de carbonate de potassium. L'éthylène ainsi purifié est recyclé.

Les colonnes d'absorption fonctionnent sous pression.

### 3. Rectification

La solution aqueuse d'acétate de vinyle fabriqué et d'acide acétique non transformé, sortant du pied de **D1** et **D2**, est envoyée au milieu d'une colonne à garnissage **D4** où elle est purifiée par rectification continue. Cette colonne permet de séparer l'acide acétique (qui est récupéré à 97 % massique en pied de colonne) qui est recyclé.

En tête de colonne **D4**, on obtient un hétéroazéotrope eau / acétate de vinyle qui est envoyé dans un décanteur **S**. La phase organique supérieure permet pour une part d'assurer le reflux de la colonne. L'autre partie est envoyée vers une suite d'appareils pour obtenir de l'acétate de vinyle pur.

La phase aqueuse est envoyée vers traitement.

## II - SCHÉMA

Réaliser le schéma de fabrication correspondant à la partie absorption et rectification, c'est-à-dire aux appareils **D1**, **D2** et **D4** (le refroidissement du mélange gazeux dans **E1** à la sortie du réacteur et le lavage des gaz résiduels dans la colonne **D3** ne sont pas à représenter) en tenant compte des indications complémentaires ci-dessous.

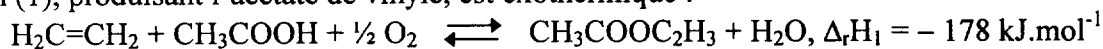
- Le mélange gazeux refroidi est envoyé dans la colonne d'absorption à garnissage **D1**, alimentée en acide acétique. Le débit d'acide acétique dépend du débit du mélange gazeux entrant dans la colonne.
- Les gaz sortant en tête de **D1** sont alors envoyés dans la colonne de lavage à garnissage **D2** dans laquelle circule, à contre courant des gaz, de l'eau dont le débit est régulé en fonction de l'analyse des gaz en sortie de **D2** en direction de **D3**.
- Les pieds de colonne de **D1** et **D2** sont envoyés dans un bac tampon **R2** en attente de rectification ; les niveaux en pied des colonnes **D1** et **D2** sont régulés.
- Le mélange acétate de vinyle – eau – acide acétique contenu dans **R2** est repris par pompe centrifuge, préchauffé jusqu'à sa température d'ébullition dans un échangeur à faisceau tubulaire **E2**, alimenté en vapeur, et envoyé à débit constant au milieu d'une colonne de rectification **D4** contenant 60 plateaux.
- Le bouilleur de la colonne **D4** est un échangeur à faisceau tubulaire **E3** monté en thermosiphon, alimenté en vapeur dont le débit est régulé en fonction de la pression différentielle entre le pied et la tête de colonne.
- L'acide acétique à 97 % massique obtenu en pied de **D4** permet d'alimenter la colonne d'absorption **D1**, le reste est recyclé en début de fabrication. Le niveau en pied de **D3** est régulé.
- En tête de colonne, l'hétéroazéotrope est condensé dans un échangeur à faisceau tubulaire horizontal **E4** puis envoyé dans un décanteur florentin **S** :
  - la phase légère organique est ensuite récupérée dans un bac tampon, dont le niveau est régulé. Une partie de ce mélange permet d'assurer le reflux (débit de reflux régulé en fonction de la température de tête de colonne), l'autre partie est envoyée dans une suite d'appareil de façon à obtenir l'acétate de vinyle pur. Le niveau dans ce bac tampon est régulé.
  - la phase lourde aqueuse est envoyée au traitement.

**L'éthylène et l'acétate de vinyle sont des substances très inflammables.**

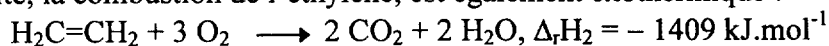
### III EXERCICES

#### 1. Réactions

La réaction (1), produisant l'acétate de vinyle, est exothermique :



Une réaction (2) parasite, la combustion de l'éthylène, est également exothermique :



Le débit du mélange gazeux entrant dans le réacteur est de  $1230 \text{ kmol.h}^{-1}$  ; sa composition est donnée dans le tableau figurant dans l'annexe, **page 6/6, à rendre avec la copie.**

**1.1.** Sachant que le taux de conversion global en éthylène est  $\tau_C = 10 \%$  et que la sélectivité de la réaction (1) est  $\sigma_1 = 90 \%$ , déterminer le débit de chaque composé dans le mélange gazeux en sortie de réacteur. On complètera le tableau de l'annexe (**page 6/6, à rendre avec la copie**) en justifiant tous les calculs.

**1.2.** Calculer la puissance (ou flux) thermique à évacuer au niveau du réacteur pour maintenir la température à  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , en tenant compte uniquement des deux réactions citées.

**1.3.** La puissance (ou flux) thermique à évacuer au niveau du réacteur est prise égale à  $2,0 \times 10^7 \text{ kJ.h}^{-1}$ , pour cette question.

Le fluide thermique permet de récupérer la majeure partie de la chaleur produite. Il est envoyé dans un échangeur de chaleur pour produire de la vapeur d'eau. Il existe des pertes thermiques lors du trajet du fluide thermique et seulement  $85 \%$  de la puissance énergétique évacuée est utilisée pour produire de la vapeur surchauffée à  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  sous une pression de  $4 \text{ bar}$  absolus. Cette vapeur est obtenue à partir d'eau à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Déterminer le débit de vapeur d'eau produite.

#### 2. Absorption

Les gaz sortant de la colonne de lavage à l'eau contiennent du dioxyde de carbone qu'il est nécessaire d'éliminer avant de recycler les gaz. Le mélange gazeux subit donc un traitement ultime : une décarbonatation. Elle a lieu dans une colonne à garnissage dans laquelle les gaz circulent à contre courant d'une solution de carbonate de potassium. L'absorption est effectuée à une température de  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  sous une pression de  $8 \text{ bar}$  absolus. Seul le dioxyde de carbone est absorbé.

Le débit total de gaz entrant dans la colonne est de  $3018 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ . Son titre molaire en dioxyde de carbone est de  $2,26 \%$ .

La solution de carbonate de potassium alimente la colonne à raison de  $943 \text{ kmol.h}^{-1}$ . Son titre molaire en dioxyde de carbone est de  $0,29 \%$ .

**2.1.** Calculer le débit molaire de gaz à traiter.

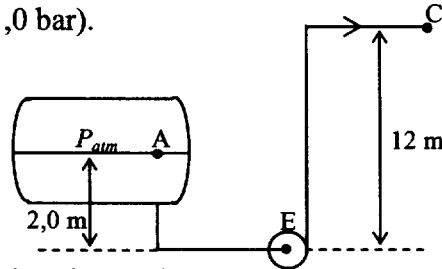
**2.2.** Calculer le rapport molaire  $X_E$  en dioxyde de carbone de la solution entrant dans la colonne et le rapport molaire  $Y_E$  en dioxyde de carbone du gaz entrant.

**2.3.** Le rendement d'absorption est  $\eta = 83 \%$ . Montrer que  $\eta = \frac{Y_E - Y_S}{Y_E}$ ,  $Y_S$  étant le rapport molaire en dioxyde de carbone du gaz sortant ; en déduire le titre en dioxyde de carbone du gaz en sortie de colonne.

**2.4.** Par un bilan matière, déterminer le titre en dioxyde de carbone de la solution aqueuse obtenue.

### 3. Alimentation de la colonne

Le mélange liquide à 25 °C, contenu dans un réservoir tampon de grande section respirant à l'atmosphère, est repris par pompe centrifuge montée en charge. La pompe est située à 2,0 m en dessous du niveau du liquide. Le mélange est envoyé en milieu de colonne avec un débit de  $9,1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  ; le plateau d'alimentation est situé 12 m au dessus du niveau de la pompe, selon le schéma ci-dessous. La rectification est effectuée à pression atmosphérique ( $P_{atm} = 1,0 \text{ bar}$ ).



3.1. Calculer la vitesse du fluide dans la canalisation.

3.2. Calculer la perte de charge totale du circuit.

3.3. Déterminer la hauteur manométrique totale (HMT) de la pompe.

3.4. Calculer la pression en E en appliquant la relation de Bernoulli entre A et E.

3.5. Calculer le NPSH disponible de la pompe. Conclure sur la possibilité de cavitation de la pompe dans les conditions d'utilisation décrites, le NPSH requis pour différents débits étant donné en **annexe, page 6/6**.

### DONNÉES

#### 1. Réaction

- Composition du gaz à l'entrée du réacteur (**tableau en annexe, page 6/6, à rendre avec la copie**)
- Relation de Duperray :  $P = \left(\frac{\theta}{100}\right)^4$ , avec  $100 \text{ °C} < \theta < 250 \text{ °C}$  et  $P$  en bar.
- Chaleur latente de vaporisation de l'eau :  $L_v = 2535 - 2,9 \times \theta$  ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), avec  $\theta$  : température d'ébullition de l'eau à la pression de travail, en °C.
- Capacité thermique massique de l'eau : liquide :  $c_{liq} = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ; vapeur :  $c_{vap} = 2,0 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

#### 2. Absorption

R (constante des gaz parfaits) =  $8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

#### 3. Alimentation de la colonne

- Diamètre des canalisations : 30 mm
- Longueur de canalisation : circuit d'aspiration : 5,0 m ; circuit de refoulement : 20 m
- Pertes de charge singulières dans le circuit d'aspiration : 4,0 m de canalisation
- Pertes de charge singulières dans le circuit de refoulement :  $6 \times 10^4 \text{ Pa}$
- Perte de charge  $\Delta P = \lambda \frac{\rho \cdot L \cdot u^2}{2D}$  (en Pa) ; on prendra  $\lambda = 0,025$ .
- Masse volumique du fluide :  $\rho_f = 1,02 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- Accélération de la pesanteur :  $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$
- Pression de vapeur saturante du mélange :  $P^\circ = 1,0 \times 10^4 \text{ Pa}$  à 25 °C
- NPSH disponible =  $\frac{P_E - P^\circ}{\rho \cdot g}$

**ANNEXE (à rendre avec la copie)**

**Composition du gaz dans l'unité de réaction**

Composé	Gaz entrant		Gaz sortant
	Titre molaire (%)	Débit molaire (kmol.h <sup>-1</sup> )	Débit molaire (kmol.h <sup>-1</sup> )
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	58,8		
CO <sub>2</sub>	0,3		
H <sub>2</sub> O	1,5		
N <sub>2</sub>	5,3		
O <sub>2</sub>	7,3		
CH <sub>3</sub> COOH	26,8		
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	0,0		
<b>TOTAL</b>	100	<b>1230</b>	

**NPSH requis de la pompe en fonction du débit**

