



SERVICES CULTURE ÉDITIONS
RESSOURCES POUR
L'ÉDUCATION NATIONALE

**Ce document a été numérisé par le CRDP de Bordeaux pour la
Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel.**

Campagne 2013

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR

CHIMISTE

Génie Chimique

SESSION 2013

Durée : 3 heures

Coefficient : 3

Matériel autorisé :

Sont autorisées 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 du 16/11/99).

Tout autre matériel est interdit.

Aucun document autorisé.

Documents à rendre avec la copie :

- Annexes 2 et 3 page 10/11.

**Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet comporte 11 pages, numérotées de 1 à 11/11.**

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE		Session 2013
GÉNIE CHIMIQUE	Code Sujet : 13-CHGEN-P	Page 1 sur 11

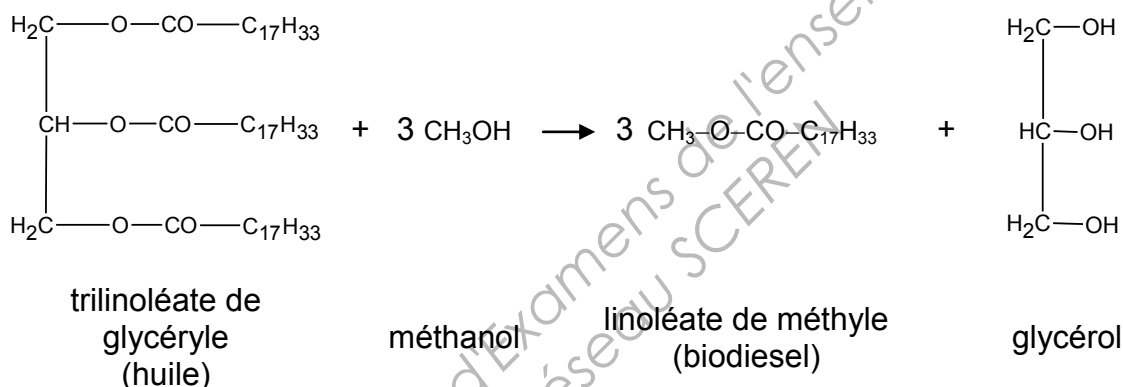
I. PRINCIPE

I.1. Réaction de transestérification

Le biodiesel est devenu une solution de remplacement pour le carburant utilisé dans les moteurs diesel. Il est obtenu à partir d'huiles végétales qui subissent une transestérification quand elles réagissent avec le méthanol. On obtient ainsi des diesters méthylés.

En France, l'huile de colza est la plus fréquemment employée pour cette production. Dans un souci de simplification on assimile dans l'étude suivante l'huile de colza à son constituant majoritaire, le trilinoléate de glycéryle.

La réaction suivante, supposée totale, permet d'obtenir le linoléate de méthyle qui sera assimilé au biodiesel ainsi qu'un produit dérivé, le glycérol. Elle s'effectue à l'aide de soude comme catalyseur.



Pour éviter la saponification de l'huile, le milieu réactionnel ne doit pas contenir plus de 0,05 % d'eau.

I.2. Description du procédé continu

Le schéma de l'**ANNEXE 1, page 9/11**, montre la circulation des différents flux de matière ainsi que les principaux appareils. Les pompes ainsi que certains échangeurs thermiques ne sont pas représentés.

Après réaction dans le réacteur de transestérification **K₁**, le mélange réactionnel (huile et méthanol non consommés, soude, biodiesel et glycérol) va alimenter une colonne de rectification **D₁**.

Le distillat constitué de méthanol pur est recyclé. Le résidu est soumis à une extraction liquide-liquide dans une colonne D_2 en utilisant de l'eau pure comme solvant. Cette colonne permettant la séparation du glycérol et du biodiesel comporte deux effluents.

- Le premier effluent contient majoritairement le biodiesel et l'huile non consommée et en quantité moindre du méthanol, de l'eau et de la soude. Cet effluent alimente un décanteur continu S_1 . La phase lourde constituée d'une solution aqueuse de soude est envoyée à l'alimentation du mélangeur M_1 . La phase légère alimente une colonne de rectification D_3 dont le distillat est constitué de biodiesel pur constituant la production.

Les vapeurs non condensées (biodiesel, méthanol et eau) sont évacuées au niveau du condenseur E_5 pour une élimination. En pied de colonne l'huile non transformée est également dirigée vers une unité de traitement pour élimination.

- Le second effluent contient du méthanol, du glycérol, de l'eau et de la soude. Il est dirigé vers un mélangeur M_1 qui reçoit également la phase lourde du décanteur continu S_1 . Une neutralisation a lieu dans un réacteur K_2 à l'aide d'acide phosphorique. A la sortie du réservoir, un séparateur solide-liquide S_2 permet l'élimination du phosphate de sodium. Le mélange liquide constitué de glycérol, d'eau et de méthanol est alors traité dans une colonne de rectification D_4 où la séparation permet d'obtenir en tête de l'eau et du méthanol et en pied du glycérol et de l'eau. Les deux effluents sont stockés avant une étape de séparation.

I.3. Indications techniques

Le réacteur continu K_1 est constitué d'une cuve munie d'une agitation et d'une double enveloppe où circule de la vapeur à 5 bar pour le chauffage à reflux. Il est surmonté d'un condenseur qui est un échangeur tubulaire horizontal E_6 . La réaction s'effectue dans le réacteur à 60 °C sous une pression régulée à 4 bar qui est également la pression d'introduction des réactifs. La régulation de pression est réalisée au niveau de la sortie des incondensables de l'échangeur E_6 .

Une alimentation est constituée par l'huile qui est envoyée dans le réacteur avec une pompe centrifuge P_1 après passage dans un échangeur tubulaire E_1 où sa température est portée à 60 °C avec de la vapeur comme fluide de chauffage. Le débit d'alimentation est réglé.

Une pompe centrifuge P_2 permet l'introduction d'une solution méthanolique de soude venant d'un mélangeur (à ne pas représenter). Cette solution est mélangée en ligne après la pompe avec le méthanol recyclé de la colonne D_1 . Le débit total d'introduction est réglé en fonction du débit d'huile. La solution pénètre à une température de 27 °C dans le réacteur

Le soutirage du milieu réactionnel s'effectue par le fond du réacteur en conservant un niveau constant. Un écoulement par gravité conduit le mélange au premier tiers inférieur de la colonne à garnissage D_1 où une rectification continue sous pression réduite s'effectue sous une pression absolue de 0,2 bar.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE		Session 2013
GÉNIE CHIMIQUE	Code Sujet : 13-CHGEN-P	Page 3 sur 11

En tête de colonne un échangeur tubulaire horizontal E_2 permet la condensation des vapeurs avec une saumure comme fluide froid. La régulation de pression s'effectue au niveau de la sortie des incondensables. Un petit réservoir de reflux R_1 placé sous l'échangeur recueille les condensats : une partie est renvoyée comme reflux dans la colonne avec un débit constant. L'autre partie, le distillat qui est constitué de méthanol pur, est renvoyée au refoulement de la pompe P_1 avec une pompe centrifuge P_4 . Le niveau doit être régulé dans le réservoir de reflux.

En pied de colonne un échangeur tubulaire vertical E_3 monté en thermosiphon est alimenté par de la vapeur dont le débit est asservi à la pression différentielle de la colonne. Tout en maintenant un niveau de liquide constant au fond de la colonne, le résidu à 120 °C est conduit par l'intermédiaire d'une pompe centrifuge P_3 au bas de la colonne à garnissage D_2 après refroidissement dans un échangeur tubulaire E_4 à une température de 50 °C.

II. SCHÉMA

Représenter, à l'aide des normes fournies, la partie de l'installation correspondant à la réaction de transestérification dans le réacteur K_1 et à la rectification dans la colonne D_1 .

Les appareils S_1 , S_2 , K_2 , M_1 , D_2 , D_3 et D_4 ne sont pas à représenter.

Respecter les règles de sécurité tout en assurant le bon fonctionnement de l'installation.

	trilinoléate de glycéryle	méthanol	glycérol	linoléate de méthyle
Température d'ébullition à P_{atm}	> 200 °C	65 °C	290 °C	> 200 °C

Le méthanol est un composé toxique et inflammable.

1.2. Bilan thermique du réacteur K₁

La réaction de transestérification peut être considérée comme athermique.

L'huile est introduite à une température de 60 °C. La solution méthanolique de soude pénètre dans le réacteur à une température de 27 °C.

La température est maintenue à 60 °C à l'intérieur du réacteur à l'aide d'une double enveloppe dans laquelle circule de la vapeur sous une pression absolue de 5 bar.

Cet apport d'énergie permet d'une part de chauffer la solution méthanolique de soude à son entrée dans le réacteur de 27 à 60 °C et d'autre part de compenser les pertes thermiques qui sont estimées à 10 % de la puissance thermique fournie par la vapeur.

On admet que le débit volumique de la solution méthanolique est de 0,280 m³.h⁻¹.

1.2.1. Calculer la puissance thermique nécessaire pour le chauffage de la solution méthanolique.

1.2.2. Calculer la puissance thermique que doit fournir la vapeur circulant dans la double enveloppe pour maintenir à 60 °C la température du réacteur.

1.2.3. En déduire le débit massique de vapeur nécessaire.

Données :

	solution méthanolique
capacité calorifique massique (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	2,48
densité	0,830

eau :

θ : température d'ébullition de l'eau en °C

P : pression absolue en bar

ΔH_v^0 : enthalpie standard de vaporisation en kJ.kg⁻¹

$$P = \left(\frac{\theta}{100} \right)^4$$

$$\Delta H_v^0 = 2535 - 2,9 \times \theta$$

2. Alimentation de la colonne d'extraction

2.1. Détermination de la puissance de la pompe centrifuge

La pression absolue s'exerçant au dessus du liquide en pied de colonne D_1 est de 300 mbar. Une pompe centrifuge permet le transfert du résidu de la colonne D_1 au pied de la colonne D_2 fonctionnant sous une pression absolue de 1,01 bar.

Le débit du fluide transporté est régulé à $1,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. La pompe est montée en charge et placée à 2,0 m sous le niveau du liquide dans D_1 . L'introduction s'effectue dans la colonne D_2 à une hauteur de 5 m au-dessus de la pompe.

2.1.1. Calculer la vitesse de circulation du liquide dans la canalisation.

2.1.2. Calculer la perte de charge totale du circuit.

2.1.3. Déterminer la hauteur manométrique totale nécessaire pour la pompe en négligeant les termes cinétiques.

2.1.4. En considérant un rendement de 60 %, calculer la puissance électrique à fournir à cette pompe.

2.1.5. En déduire le coût journalier du fonctionnement de cette pompe en admettant que le prix du kWh est de 0,10 Euro.

Données :

Masse volumique de la solution : $\rho = 905 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

	circuit d'aspiration	circuit de refoulement
Longueur réelle L de canalisation (m)	6,0	15,0
Longueur équivalente de canalisation L_{eq} (m) (due aux accidents)	3,0	8,0
Diamètre D (mm)	16,0	16,0

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

Coefficient de perte de charge : $\lambda = 0,023$

Calcul de la perte de charge J (m de liquide) :
$$J = \lambda \cdot \frac{v^2}{2g} \cdot \frac{(L + L_{eq})}{D}$$

2.2. Incident de fonctionnement sur l'alimentation

L'ANNEXE 3, page 10/11, montre l'allure des deux courbes caractéristiques du système pompe – circuit hydraulique :

- courbe caractéristique de la pompe
- courbe caractéristique du réseau

Les questions suivantes ne nécessitent aucun calcul.

2.2.1. Identifier clairement les deux courbes sur l'ANNEXE 3 (à remettre avec la copie).

2.2.2. Donner l'allure de la nouvelle courbe de réseau en cas d'une augmentation de la perte de charge du circuit due à un encrassement de l'échangeur **E₄**.

2.2.3. En déduire sur le graphique le nouveau point de fonctionnement et indiquer la conséquence pour l'alimentation de la colonne **D₂**.

3. Purification du biodiesel

Pour cette étude on peut simplifier le procédé de purification par le schéma suivant en ANNEXE 4, page 11/11. La soude et l'acide phosphorique ne sont pas pris en compte.

Les différents flux de matière et la nature des composés présents sont indiqués. On notera qu'un faible débit d'eau est suffisant pour réaliser l'extraction.

3.1. Indiquer, en justifiant, le composé chimique que l'on souhaite extraire par l'eau dans la colonne **D₂**.

3.2. Calculer les débits massiques de F_4 , F_7 et F_5 .

3.3. Calculer les débits massiques de F_9 puis F_8 .

3.4. En déduire le titre massique en méthanol des vapeurs non condensées dans **E₅**.

4. Etude récapitulative du procédé

4.1. Calculer le rendement en biodiesel sur l'ensemble du procédé.

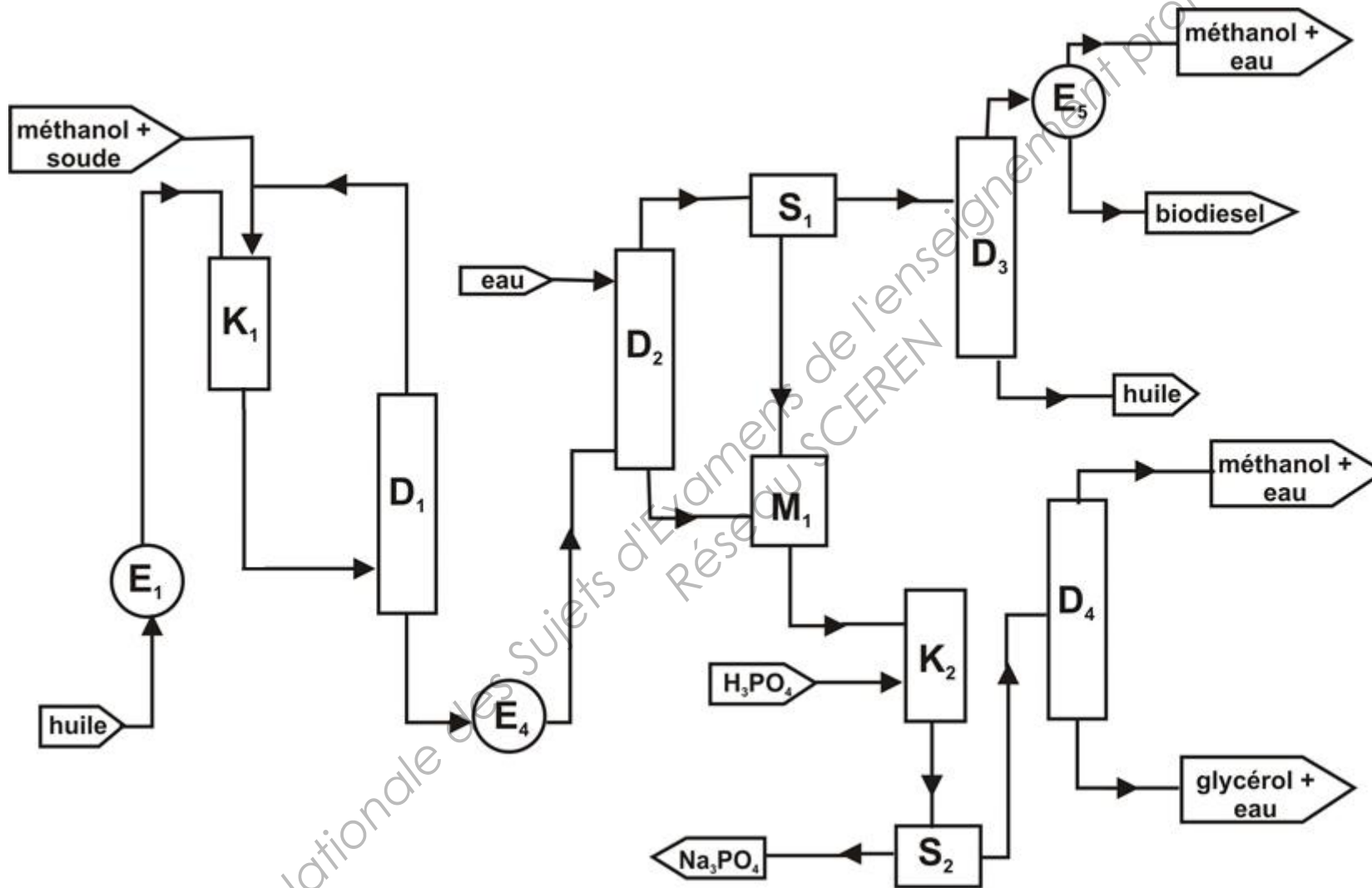
4.2. Calculer la quantité d'énergie produite par la combustion du biodiesel à partir de $1,0 \text{ kg.h}^{-1}$ d'huile traitée dans l'installation.

Données

ΔH_c^0 (enthalpie standard de combustion de 1 kg de biodiesel) : $4 \times 10^4 \text{ kJ.kg}^{-1}$

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE		Session 2013
GÉNIE CHIMIQUE	Code Sujet : 13-CHGEN-P	Page 8 sur 11

ANNEXE 1

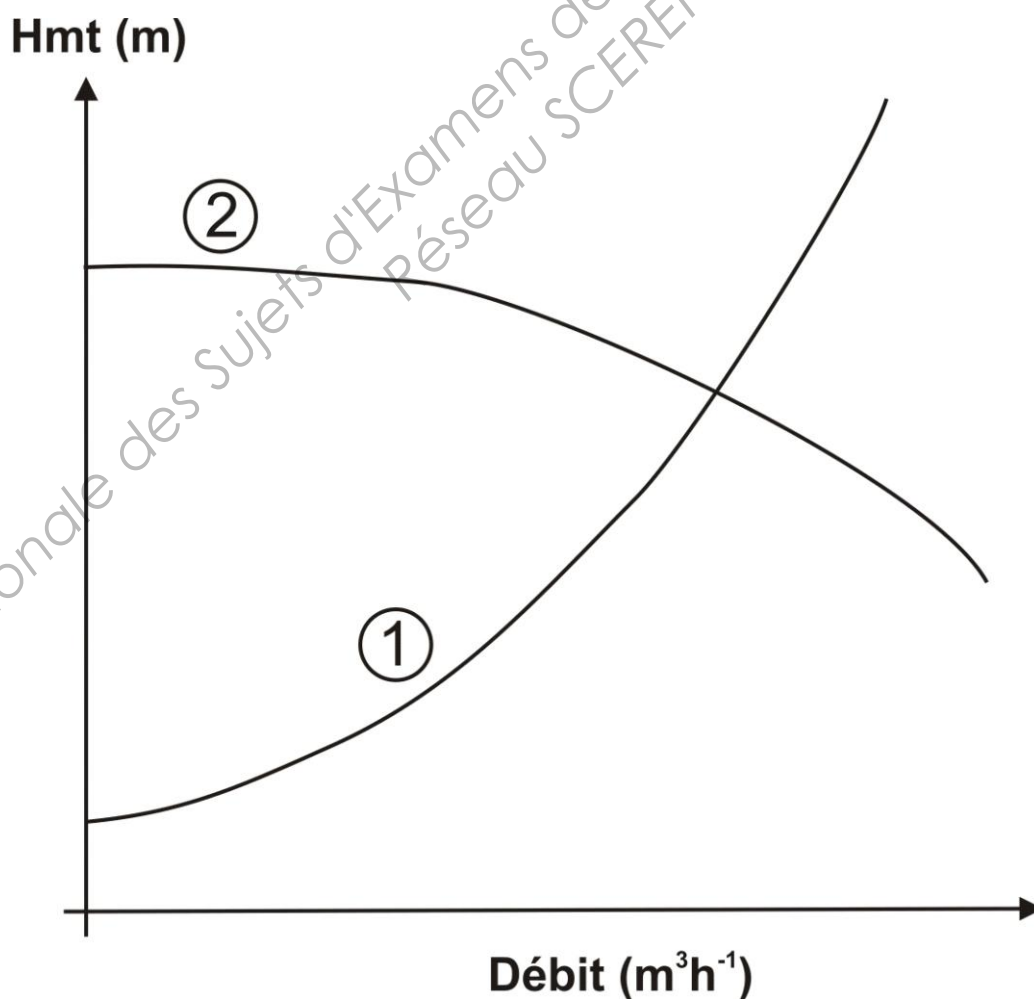


BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE		Session 2013
GÉNIE CHIMIQUE	Code Sujet : 13-CHGEN-P	Page 9 sur 11

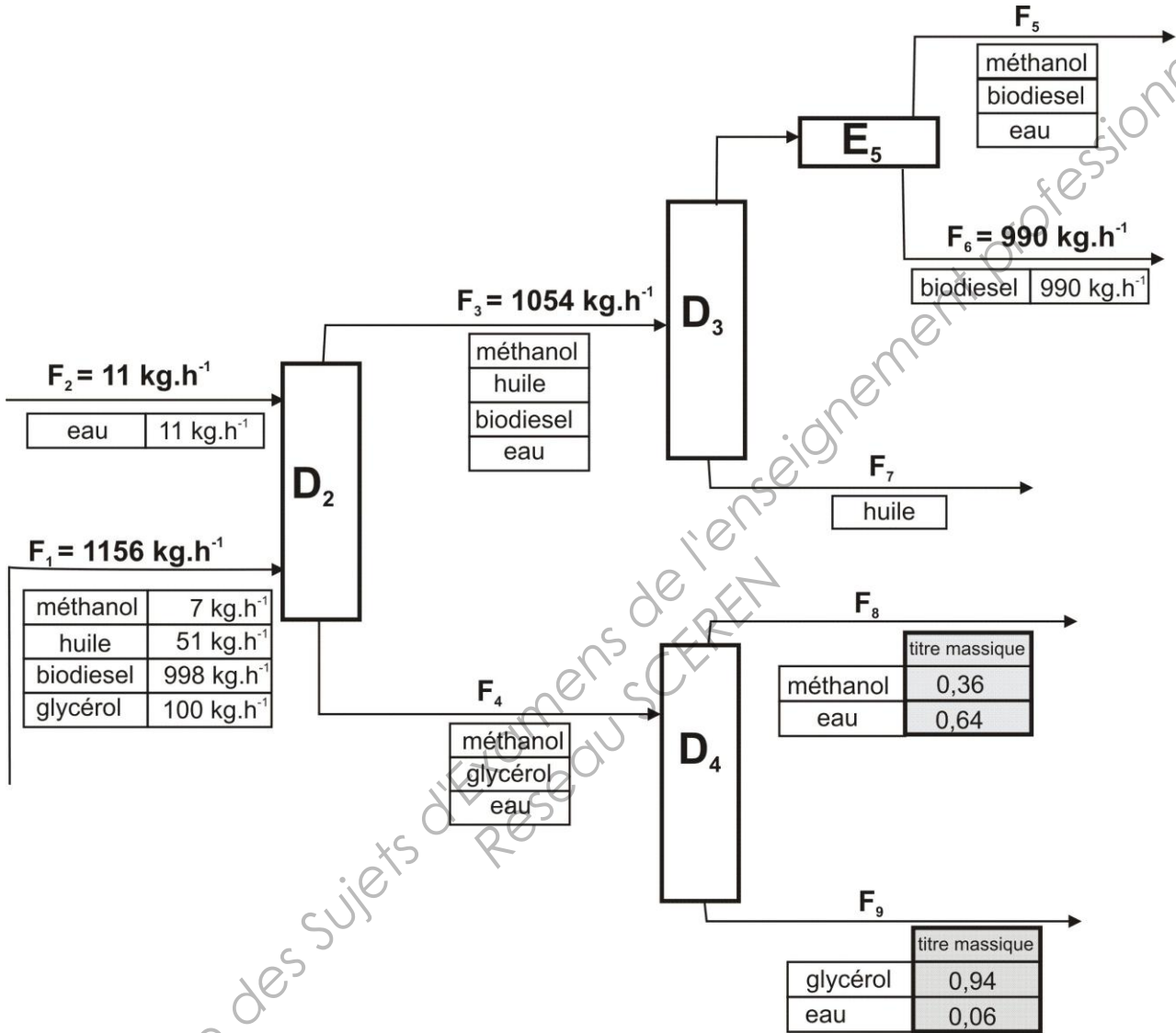
ANNEXE 2 (à remettre avec la copie)

	ENTRÉE DU RÉACTEUR		SORTIE DU RÉACTEUR	
	débit massique kg.h ⁻¹	débit molaire mol.h ⁻¹	débit massique kg.h ⁻¹	débit molaire mol.h ⁻¹
trilinoléate de glycéryle (huile)	1050			
méthanol				
glycérol				
linoléate de méthyle (biodiesel)				
soude	10			

ANNEXE 3 (à remettre avec la copie)



ANNEXE 4



Pour chaque flux de matière, on précise la nature des différents composés qui le constituent.

Les débits massiques $F_1, F_2 \dots F_9$ correspondent chacun au débit total du flux de matière.

On a indiqué la composition des deux flux de matière à la sortie de la colonne **D₄**. Elle est exprimée en titres massiques.