

**BTS SESSION 1989 – 4h – Coefficient 3**  
**Technologie – Génie chimique – Schéma**  
**PREPARATION DU SULFATE D'AMMONIUM**

**I - EXERCICE (30 points)**

Le sulfate d'ammonium est obtenu par neutralisation de l'acide sulfurique par l'ammoniac en milieu aqueux. La réaction est très exothermique et se fait sous pression atmosphérique.



La solution d'acide sulfurique de titre massique 40,3 % est introduite en continu par pompe à un débit de  $10\,000 \text{ kg.h}^{-1}$  dans le réacteur cylindro-conique.

L'ammoniac gazeux est à  $20^\circ\text{C}$  et arrive par un tube plongeant au fond du réacteur.

***N.B. : les 1 - 2 - 3 sont indépendants***

**I.1 - ALIMENTATION DU REACTEUR (voir schéma n° 1 page 5)**

- I.1.1** - Déterminer le débit massique d'ammoniac nécessaire si les rapports stoechiométriques sont respectés, ainsi que le débit massique de sulfate d'ammonium formé.
- I.1.2** - Quelle doit être la pression minimale de l'ammoniac pour qu'il puisse barboter au fond du saturateur (le tube plonge dans 3 m de liquide).
- I.1.3** - En déduire le débit volumique d'ammoniac dans ces conditions de pression si on suppose qu'il se comporte comme un gaz parfait.
- I.1.4** - Déterminer la puissance nécessaire de la pompe d'alimentation en solution d'acide si le rendement est de 0,7 et les pertes de charges totales égales à  $50\,000 \text{ Pa}$ .

On précise que les niveaux dans la cuve de stockage et dans le saturateur sont constants

**I.2 - EVAPORATION – CRISTALLISATION**

- I.2.1** - Calculer le flux de chaleur  $\Phi$  dégagé lors de la formation du sulfate d'ammonium
  - I.2.2** - Dans la suite de l'exercice, on considérera que le débit d'ammoniac est de  $1400 \text{ kg/h}$  et le débit d'acide de  $10\,000 \text{ kg/h}$ . Les réactifs arrivent à température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ ).
- Le flux de chaleur dégagé permet l'ébullition dans le réacteur à  $105^\circ\text{C}$  et la solution se concentre par évaporation de  $2\,000 \text{ kg/h}$  d'eau. Déterminer le flux de chaleur excédentaire à éliminer.
- I.2.3** - Déterminer le titre massique en sulfate d'ammonium dans le réacteur après cette évaporation. Vérifier qu'il y a cristallisation.
  - I.2.4** - Calculer le débit massique des cristaux, et le rendement de la cristallisation.
  - I.2.5** - A quelle température devrait-on refroidir le mélange pour obtenir un rendement de 45 % ?

**I.3 - ESSORAGE**

N.B. : Cette question est totalement indépendante des autres.

Pour essorer le sulfate d'ammonium, on utilise une série d'essoreuses fonctionnant en discontinu, identiques, dont le panier est cylindrique (diamètre 1,8 m ; profondeur 40 cm). Chaqueessoreuse peut récupérer par cycle 100 kg de cristaux dont l'humidité résiduaire peut être considérée comme négligeable.

La porosité du gâteau obtenu  $\varepsilon = 0,6$ .

La masse volumique des cristaux de sulfate d'ammonium est  $1\,770\text{ kg.m}^3$ .

**I.3.1** - Déterminer le volume apparent du gâteau obtenu à la fin d'un cycle.

**I.3.2** - En déduire l'épaisseur du gâteau en forme de couronne.

**I.3.3** - Quelle doit être la vitesse de rotation minimale du panier pour obtenir une accélération centrifuge à la périphérie au moins égale à 500 fois l'accélération de la pesanteur  $g$  ? (L'exprimer en tours par minute).

**DONNEES :**

Masses molaires en  $\text{g.mol}^{-1}$

N : 14      S : 32      H : 1      O : 16

$g = 9,81\text{ m.s}^{-2}$

Pression atmosphérique =  $10^5\text{ Pa}$

Pression normal =  $101325\text{ Pa}$

Masse volumique de l'ammoniac gazeux dans les conditions « normales » =  $0,771\text{ kg.m}^{-3}$

Masse volumique de la solution d'acide sulfurique à 40,3 % en masse =  $1303\text{ kg.m}^{-3}$

Chaleur spécifique moyen de l'ammoniac gazeux entre 20 et 110 °C =  $2,2\text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Chaleur spécifique moyen de la solution d'acide sulfurique =  $3,1\text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Chaleur latente de vaporisation de l'eau  $L = 2535 - 2,9.\theta$  ;  $\theta$  en °C et L en  $\text{kJ.kg}^{-1}$

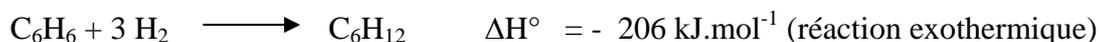
Solubilité (teneur) du sulfate d'ammonium dans 100 g d'eau à diverses températures :

$\theta$ en °C	0	10	20	30	40	60	80	100	105
s en g / 100 g d'eau	71,0	73,0	75,4	78,0	81,0	88,0	95,3	103,3	106,0

## II - SCHEMA (30 points) : Synthèse du cyclohexane (procédé I.F.P)

### II.1 - Principe

La fabrication du cyclohexane se fait en continu, par hydrogénation catalytique du benzène.



Elle est favorisée par une basse température et une forte pression partielle en hydrogène ce qui permet également d'éviter la formation du méthylcyclopentane.

### II.2 - Fluide dont dispose l'atelier

On dispose :

- d'eau de refroidissement
- d'eau déminéralisée
- de vapeur d'eau sous pression
- d'hydrogène contenant environ 5 % de méthane.

### II.3 - Travail demandé

En utilisant les indications ci-dessous, faire le schéma de cette fabrication en respectant les symboles de la schémathèque 2004. Le réaliser sur papier bristol quadrille format A3.

Indiquer les accessoires, appareils, stockages, vannes, contrôles et régulations nécessaires au bon fonctionnement de l'installation.

### II.4 - Caractéristiques des produits

	M g/mol	θfusion °C	θéb °C	ρ kg.m <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> – Di hydrogène	2	-259,1	-252,5	
CH <sub>4</sub> - Méthane	16	-184	-164	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> – Benzène	78	-5,5	80	878
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> - Cyclohexane	84	6,7	80,7	778,5

Le cyclohexane est un liquide très inflammable et forme avec l'air des mélanges explosifs. Il est faiblement toxique. Il est irritant pour la peau et les yeux.

Il est utilisé essentiellement pour la synthèse de l'acide adipique nécessaire pour la fabrication du nylon, et sert de solvant pour les peintures, les colles,...

### II.5 - Description du procédé

L'installation comporte quatre appareils principaux, cylindriques hauts et étroits :

- le réacteur principal R1.
- le deuxième réacteur finisseur R2.
- le séparateur S
- la colonne de rectification à plateaux D

### II.5.1 - Hydrogénation

L'hydrogénation du benzène se fait dans le premier réacteur en phase liquide, en présence d'un catalyseur en suspension (Nickel de Raney), à une température de 200 °C sous 40 bars.

L'alimentation en benzène se fait au niveau du tiers inférieur du réacteur R1, par pompe. Le débit est asservi au niveau du liquide dans le réacteur. L'hydrogène sous pression est envoyé par un compresseur à la base du réacteur.

Une circulation forcée extérieure de la phase liquide permet :

- de maintenir le catalyseur en suspension (10 g/l)
- d'éliminer dans un échangeur E1 l'excès d'énergie permettant de réguler la température à 200°C. On produit ainsi de la vapeur d'eau (représenter l'échangeur mais pas la chaudière).

Les effluents gazeux formés de cyclohexane et d'hydrogène en excès circulent ensuite dans le deuxième réacteur R2, de haut en bas, dans les mêmes conditions de température (200°C) et de pression (40 bars) que dans R1.

### II.5.2 - Refroidissement sous 40 bars

Les gaz sont ensuite refroidis à la même pression :

- dans un premier échangeur E2 dans lequel circule de l'eau déminéralisée, qui alimente ensuite l'échangeur extérieur E1 ; le débit d'eau permet de réguler la température du réacteur R1.
- dans un deuxième échangeur E3 alimenté par de l'eau de refroidissement qui permet de condenser partiellement le flux gazeux.

Un bac tampon cylindrique (séparateur type cyclone) S, permet la séparation gaz - vapeurs condensées :

- La phase gaz formée essentiellement: d'hydrogène est en partie recyclée vers R1, le reste est envoyé à la torche pour réguler la pression à 40 bars dans l'installation
- La phase liquide, formée de cyclohexane, de traces de benzène et de gaz dissous (méthane, hydrogène), est soutirée en maintenant le niveau constant dans le séparateur S, et est envoyée directement en rectification (il n'y a pas de stockage intermédiaire).

### II.5.3 - Purification par rectification sous pression ordinaire

Le cyclohexane brut est préchauffé par le résidu de la rectification et est introduit en milieu de la colonne de rectification D.

Le chauffage est assuré par un dispositif de thermosiphon dans lequel circule de la vapeur dont le débit est asservi aux pertes de charge entre le haut et le bas de colonne.

En tête, les vapeurs sont condensées dans un échangeur à faisceau tubulaire horizontal en à double passe côté tube :

- les gaz non condensés (hydrogène et hydrocarbures légers) sont évacués et traités.
- la totalité des vapeurs condensées sont renvoyées en reflux en tête de colonne.

Le cyclohexane contenant les traces de benzène forme le résidu qui est évacué par pompe, le niveau du liquide dans le bouilleur étant maintenu constant.

Il est ensuite refroidi dans un échangeur par la solution d'alimentation avant d'être stocké.

On obtient ainsi du cyclohexane d'une pureté supérieure à 99,8 %, avec un rendement supérieur à 99,99 % par rapport au benzène.

**SCHEMA N°1**