

SESSION 2005

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 8 pages, numérotées de 1 à 8.**

L'annexe 2, page 8/8, est à rendre avec la copie.

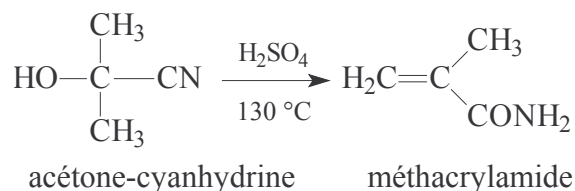
Code sujet : CHGEN-P05

A. DESCRIPTION DU PROCÉDÉ

1. PRINCIPE

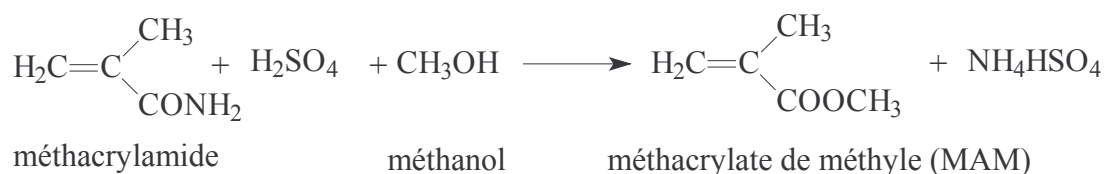
La fabrication du méthacrylate de méthyle, noté MAM, repose sur les réactions suivantes :

Réaction 1 :



Suite à cette réaction, on obtient une solution sulfurique de méthacrylamide.

Réaction 2 :



Cette réaction a lieu avec un excès de méthanol et d'acide sulfurique. Après réaction, on obtient un mélange gazeux MAM-eau-méthanol et une solution sulfurique d'hydrogénosulfate d'ammonium (solution aqueuse d'acide sulfurique et d'hydrogénosulfate d'ammonium).

2. DESCRIPTION : voir le schéma de principe simplifié en **annexe 1, page 7/8**.

Réaction 1

La première réaction a lieu à 130 °C, en phase liquide, dans un réacteur **R₁** qui est une simple cuve dans laquelle sont introduits, à débit constant, l'acétone-cyanhydrine et la solution d'acide sulfurique. Le contenu du réacteur **R₁** est refroidi grâce à une circulation du mélange réactionnel dans la calandre d'un échangeur à faisceau tubulaire horizontal externe **E₁**. Ce système permet également d'assurer l'homogénéisation du milieu réactionnel. Après avoir traversé la calandre de **E₁**, une partie de la solution sulfurique de méthacrylamide est recyclée dans le réacteur **R₁** et l'autre partie est injectée au tiers supérieur de la colonne **D₁** où se produit la deuxième réaction. Le niveau dans **R₁** est maintenu constant.

Réaction 2

La deuxième réaction a lieu dans un « estérificateur » qui est constitué d'un bouilleur horizontal **E₂** équipé d'une épingle chauffante alimentée à la vapeur de chauffe et d'une colonne à plateaux **D₁** surmontant le bouilleur. La solution sulfurique de méthacrylamide, issue de la première réaction, est introduite au tiers supérieur de la colonne **D₁** où elle rencontre, à contre courant, un mélange gazeux constitué essentiellement d'eau et de méthanol. Ce mélange gazeux provient d'un recyclage et il est introduit en bas de la colonne **D₁**. Une alimentation d'appoint en méthanol dans le bouilleur **E₂** permet de combler les pertes en méthanol et d'apporter le méthanol nécessaire à la réaction.

En tête de colonne, on obtient un mélange MAM-méthanol-eau qui est condensé dans un échangeur à faisceau tubulaire horizontal **E₃**. Le débit de l'eau de refroidissement qui circule dans les tubes de **E₃** est asservi à la température de sortie de l'eau. Une partie des condensats issus de **E₃** est refluee par gravité en tête de **D₁**. Le débit de reflux est asservi à la température en tête de colonne. L'autre partie des condensats est refroidie à 25 °C dans un échangeur à faisceau tubulaire horizontal **E₄** avant d'être stockée dans un réservoir **B₁**.

Le contenu du bouilleur, dont la température est maintenue constante, est constitué d'une solution sulfurique d'hydrogénosulfate d'ammonium. Cette solution est vidangée de manière à maintenir constant le niveau dans le bouilleur. Cette solution sera neutralisée avant cristallisation du sulfate d'ammonium.

Extraction liquide-liquide

Le mélange MAM-méthanol-eau contenu dans le réservoir **B₁** est dispersé, à l'aide d'une pompe doseuse à piston, en pied d'une colonne d'extraction liquide-liquide à garnissage **D₂** afin d'extraire le méthanol par de l'eau. L'eau, qui constitue la phase continue, est introduite en tête de colonne avec un débit asservi à composition de la phase organique issue de **D₂**.

La phase légère sortant (phase organique), constituée de MAM et de traces de méthanol, est stockée dans un réservoir avant d'être traitée par rectification. La phase lourde sortant (phase aqueuse), constituée d'eau et de méthanol, est stockée dans un réservoir **B₂** avant d'être traitée.

Rectification de la phase organique

La phase organique, issue de **D₂**, est traitée dans une colonne **D₃**. On obtient d'une part, en tête, un mélange méthanol-MAM qui est recyclé au niveau de « l'estérificateur » et d'autre part, en pied, du MAM quasiment pur.

Traitement de la phase aqueuse

La phase aqueuse, issue de **D₂**, est traitée dans la colonne **D₄**. Le méthanol contenu dans cette phase est entraîné par la vapeur d'eau injectée en pied de colonne. On obtient en tête un mélange eau-méthanol qui est recyclé au niveau de « l'estérificateur » et en pied de l'eau contenant des traces de méthanol. Cette eau est traitée avant rejet.

Neutralisation de la solution sulfurique d'hydrogénosulfate d'ammonium et cristallisation du sulfate d'ammonium

La solution sulfurique d'hydrogénosulfate d'ammonium issue du bouilleur **E₂** est neutralisée à l'aide d'ammoniac gazeux en excès dans un réacteur **R₂**. L'excès d'ammoniac est absorbé dans une colonne d'absorption **D₅** et la solution de sulfate d'ammonium est concentrée avant de procéder à la cristallisation du sulfate d'ammonium.

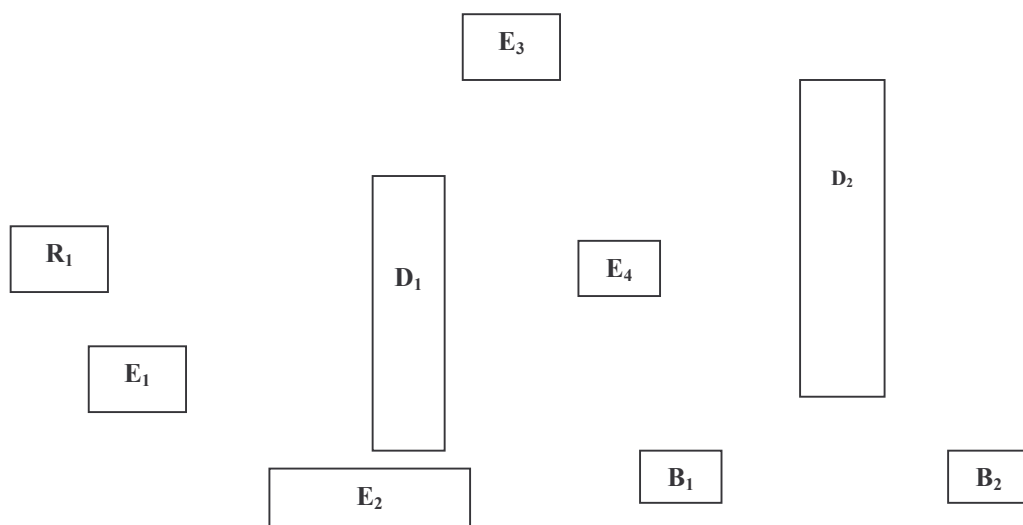
B. SCHÉMA

Schématiser la partie de l'installation correspondant aux deux réactions et à l'extraction liquide-liquide soient les appareils **R₁**, **E₁**, **E₂**, **D₁**, **E₃**, **E₄**, **B₁**, **D₂**, **B₂** ainsi que tous les organes de contrôle, sécurité et régulation nécessaires à son bon fonctionnement.

On tiendra compte des indications suivantes :

- l'installation fonctionne à pression atmosphérique ;
- le méthanol, l'acétone–cyanhydrine et le méthacrylate de méthyle sont des produits toxiques et inflammables.

On donne le diagramme d'implantation :



C. EXERCICES

Les trois exercices sont indépendants. Des données utiles figurent en **page 6/8**.

1. Bilan matière de l'extraction liquide-liquide

Le mélange MAM-méthanol-eau issu de la réaction de fabrication du MAM est envoyé dans une colonne d'extraction liquide-liquide à garnissage afin d'extraire le méthanol par de l'eau pure.

Le débit d'alimentation est égal à 2100 kg.h^{-1} et les titres massiques sont de 56,3 % en MAM, 35,9 % en méthanol et 7,8 % en eau. Le raffinat sortant est un mélange MAM-méthanol qui doit contenir au plus 2,5 % de méthanol.

Pour réaliser cette opération, on utilise 3250 kg.h^{-1} d'eau pure. L'extrait sortant contient uniquement de l'eau et du méthanol.

1.1. Calculer le débit de raffinat sortant, le débit d'extrait sortant ainsi que la composition massique de l'extrait sortant.

1.2. Calculer le rendement de l'extraction.

2. Dimensionnement de la colonne d'absorption

La solution sulfurique d'hydrogénosulfate d'ammonium issue de la réaction de fabrication du MAM est neutralisée à l'aide d'ammoniac gazeux. L'excès d'ammoniac contenu dans l'air est absorbé dans une colonne d'absorption grâce à de l'eau pure. La phase gazeuse contient une fraction molaire de 9,91 % en NH_3 à l'entrée de la colonne et elle ne contient plus qu'une fraction molaire de 0,20 % en NH_3 à la sortie de la colonne. La fraction molaire de NH_3 dans solution aqueuse obtenue est égale à 8,93 %.

2.1. A l'aide de la courbe de partage de NH_3 entre l'eau et l'air (**annexe 2, page 8/8, à rendre avec la copie**), déterminer le nombre de plateaux théoriques pour réaliser cette séparation.

2.2. Calculer la hauteur de garnissage sachant que le garnissage utilisé a une HEPT de 35 cm.

3. Bilan matière et bilan thermique de la cristallisation

3.1. La solution de sulfate d'ammonium est traitée dans deux unités identiques de concentration, cristallisation et filtration fonctionnant en parallèle. On étudie l'une de ces unités de récupération du sulfate d'ammonium. Un débit de 2025 kg.h^{-1} d'une solution aqueuse diluée de sulfate d'ammonium à 47,9 % massique est traité dans l'une de ces unités. Cette solution diluée est mélangée avec le filtrat (appelé aussi « eaux-mères ») obtenu lors de la cristallisation (recyclage) puis l'ensemble est concentré par évaporation du solvant pour obtenir une solution concentrée de sulfate d'ammonium à 51,0 % massique. La solution concentrée est refroidie à 10°C afin d'obtenir des cristaux anhydres de sulfate d'ammonium. Après filtration du mélange, le filtrat est recyclé et des cristaux humides de sulfate d'ammonium sont collectés.

3.1.1. Les cristaux obtenus ont un taux d'humidité ($\frac{\text{masse d'eau}}{\text{masse de produit sec}}$) de 7,5 %.

Calculer le titre massique en sulfate d'ammonium correspondant.
On prendra un titre massique de 93 % pour la suite des calculs.

3.1.2. Sachant que le filtrat est recyclé et par conséquent que la totalité du sulfate d'ammonium présent dans la solution diluée se retrouve dans les cristaux humides, calculer le débit massique des cristaux humides.

3.1.3. Déterminer le titre massique du filtrat en sulfate d'ammonium à partir de la solubilité.

3.1.4. Calculer le débit massique de la solution concentrée et le débit massique du filtrat.

3.1.5. Calculer le débit massique de l'eau évaporée.

3.2. Pour réaliser la cristallisation de sulfate d'ammonium, la solution concentrée, initialement à 104°C , est refroidie jusqu'à 10°C dans un échangeur à faisceau tubulaire dans lequel circule de la saumure réfrigérée. La saumure entre à -15°C et sort à 8°C et on considère que la totalité des cristaux est formée lors de ce refroidissement.

3.2.1. Calculer le flux de chaleur à évacuer pour réaliser cette opération.

3.2.2. Calculer la surface d'échange nécessaire à cette opération lorsque les deux fluides circulent à contre-courant.
Le coefficient global d'échange de l'échangeur est de $1050 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

DONNÉES

- Solubilité du sulfate d'ammonium :

Température en °C	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
Solubilité (en g/100 g de solvant)	73	75	78	81	84	87	90	94	98	103	108

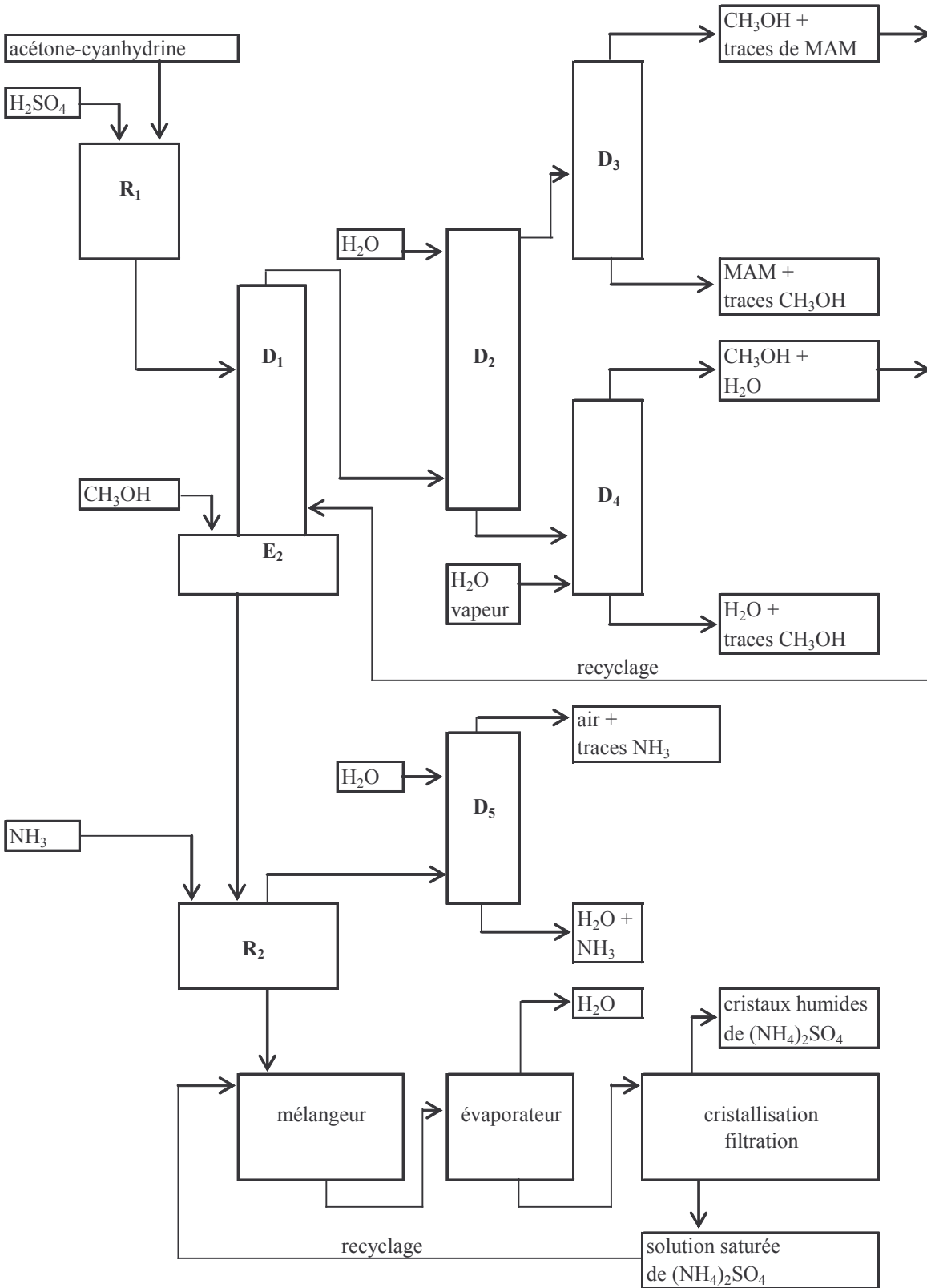
- Enthalpie de dissolution des cristaux de sulfate d'ammonium :

$$\Delta H = + 87 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

- Capacité thermique :

Solution aqueuse de sulfate d'ammonium : $3,0 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

ANNEXE 1 : SCHÉMA DE PRINCIPE SIMPLIFIÉ



ANNEXE 2 : COURBE DE PARTAGE DE NH_3 ENTRE L'EAU ET L'AIR

À RENDRE AVEC LA COPIE

X rapports molaires NH_3 /eau dans les phases aqueuses

Y rapports molaires NH_3 /air dans les phases gazeuses

