

BTS SESSION 1984 – 4h – Coefficient 3

Technologie – Génie chimique – Schéma

Le sujet comporte trois parties indépendantes

1 ^{ère} partie	10 points/60 points	: détermination du point de fonctionnement d'une installation,
2 ^{ème} partie	20 points/60 points	: rectification continue d'un mélange binaire.
3 ^{ème} partie	30 points/60 points	: schéma

I - Détermination du point de fonctionnement d'une installation

On utilise une pompe dont la hauteur manométrique totale est constante dans un large domaine de débit et est égale à 20 m d'eau, pour amener l'eau d'un réservoir R_1 à un autre R_2 situé plus haut; tous deux sont à la pression atmosphérique. La différence de niveau entre la surface libre de R_1 et l'orifice de la canalisation débouchant au dessus de R_2 est de 18 m. Le diamètre de la conduite est de 15 cm et la longueur totale équivalente (conduite droite et «accidents») est de 100 m. Le coefficient de perte de charge λ est considéré comme constant et égal à 0,03.

I.1 - Faire le schéma de cette installation et déterminer dans ces conditions le débit massique horaire.

I.2 - A quelle hauteur maximale (mesurée à partir du niveau du liquide dans le réservoir R_1) peut-on placer la pompe pour éviter la vaporisation dans la tubulure d'aspiration (phénomène de cavitation)?

On précise que la tension de vapeur saturante de l'eau à 20° C est 17,5 mm Hg, la pression atmosphérique étant 105 Pa.

Données :

Masse volumique de l'eau = 1000 kg.m⁻³.

Masse volumique du mercure = 13600 kg.m⁻³.

$$\text{Pertes de charges en Pa} = \lambda \frac{1}{2} \rho v^2 \frac{L}{D}$$

II - Rectification continue d'un mélange binaire

Un mélange de toluène et de xylène de titre molaire 0,55 en toluène alimente une installation de rectification. On désire obtenir en tête de colonne un titre molaire de 0,95 en toluène, et dans le bouilleur un titre molaire de 0,05.

II.1 - Faire le schéma de principe de la rectification continue en indiquant :

- A débit molaire d'alimentation de titre molaire x_A en toluène
- V débit molaire des vapeurs émises en tête de colonne
- L débit molaire de liquide recyclé en tête de colonne (= reflux)
- D débit molaire de distillat de titre molaire x_D en toluène
- B débit molaire de résidu de titre molaire x_B en toluène

$$\text{On appelle } r \text{ le taux de reflux } r = \frac{L}{D}$$

II.2 - On dispose de la courbe donnant la composition de la phase vapeur y , en fonction de la composition de la phase liquide à l'équilibre. Déterminer le nombre de plateaux nécessaires dans les cas suivants :

II.2.1 - à reflux total

II.2.2 - si le taux de reflux est égal à 2

II.2.3 - si le taux de reflux est égal à 4

Préciser clairement sur chaque graphique le bouilleur, et numéroter les plateaux de bas en haut.

II.3 - Bilan matière de la colonne

N.B. Cette question peut être traitée indépendamment de la question II.2.

Le débit d'alimentation est de $2000 \text{ moles.h}^{-1}$

II.3.1 - déterminer le débit molaire de distillat

II.3.2 - déterminer le débit molaire de résidu

II.3.3 - exprimer le débit molaire de vapeur V en fonction du taux de reflux et de D . Le calculer pour $R = 2$ et $R = 8$.

II.4 - Bilan énergétique

L'alimentation se fait à 130°C , à la température d'ébullition. En tête de colonne les vapeurs sont condensées à leur température d'ébullition (112°C); en bas de colonne, le résidu est évacué sans récupération de chaleur à 144°C .

II.4.1 - faire le bilan énergétique en tête de colonne; calculer la quantité de chaleur Q_C à éliminer au condenseur et déterminer le débit massique d'eau nécessaire si elle entre à 15°C et sort à 30°C dans les deux cas suivants :

$$r = 2 \quad \text{et} \quad r = 8$$

II.4.2 - faire le bilan énergétique global de la colonne; calculer la quantité de chaleur Q_B à apporter au bouilleur et déterminer le débit de vapeur 6 bars nécessaire dans les deux cas suivants :

$$r = 2 \quad \text{et} \quad r = 8$$

II.5 - Conclusions

Quelle est l'influence du taux de reflux sur le fonctionnement d'une colonne pour obtenir en tête et en pied de colonne un produit de pureté donnée?

Données:	Toluène	t° Ebullition normale	= 111°C
	Xylène	t° Ebullition normale	= 144°C

On considérera que les deux corps ont même chaleur massique et même chaleur latente de vaporisation

$$C_p = 0,184 \text{ kJ. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$L_v = 35 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

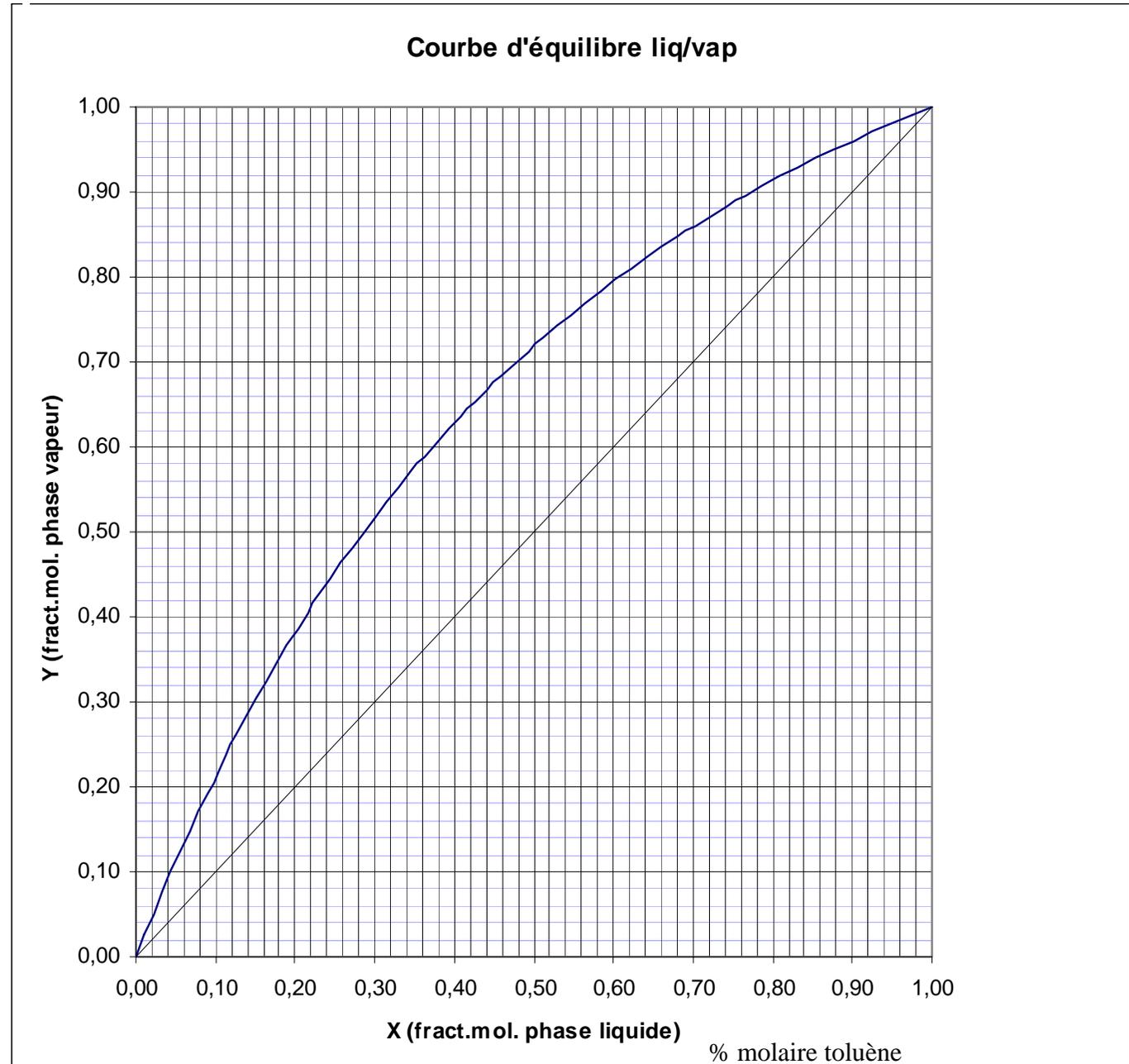
Eau : $C_p = 4,18 \text{ kJ. kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$L_{v_{\text{eau}}} (\text{kJ/kg}) = 2534 - 2,9.t \quad (t \text{ en } ^\circ \text{C})$$

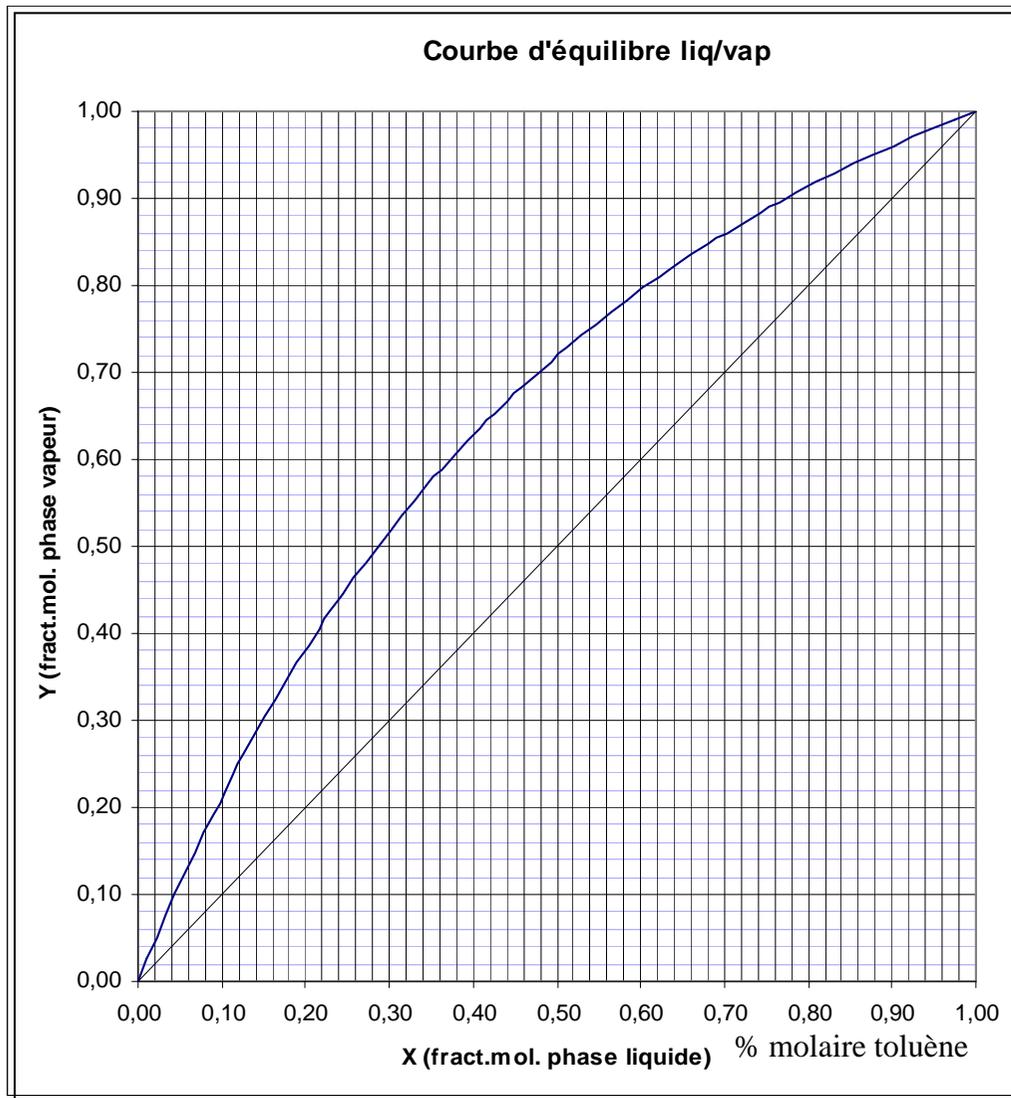
Relation entre la température d'ébullition de l'eau $t^\circ \text{C}$ et la pression p en bar $p = \left(\frac{t}{100} \right)^4$

Isobare d'ébullition du mélange
Toluène – xylène pour :

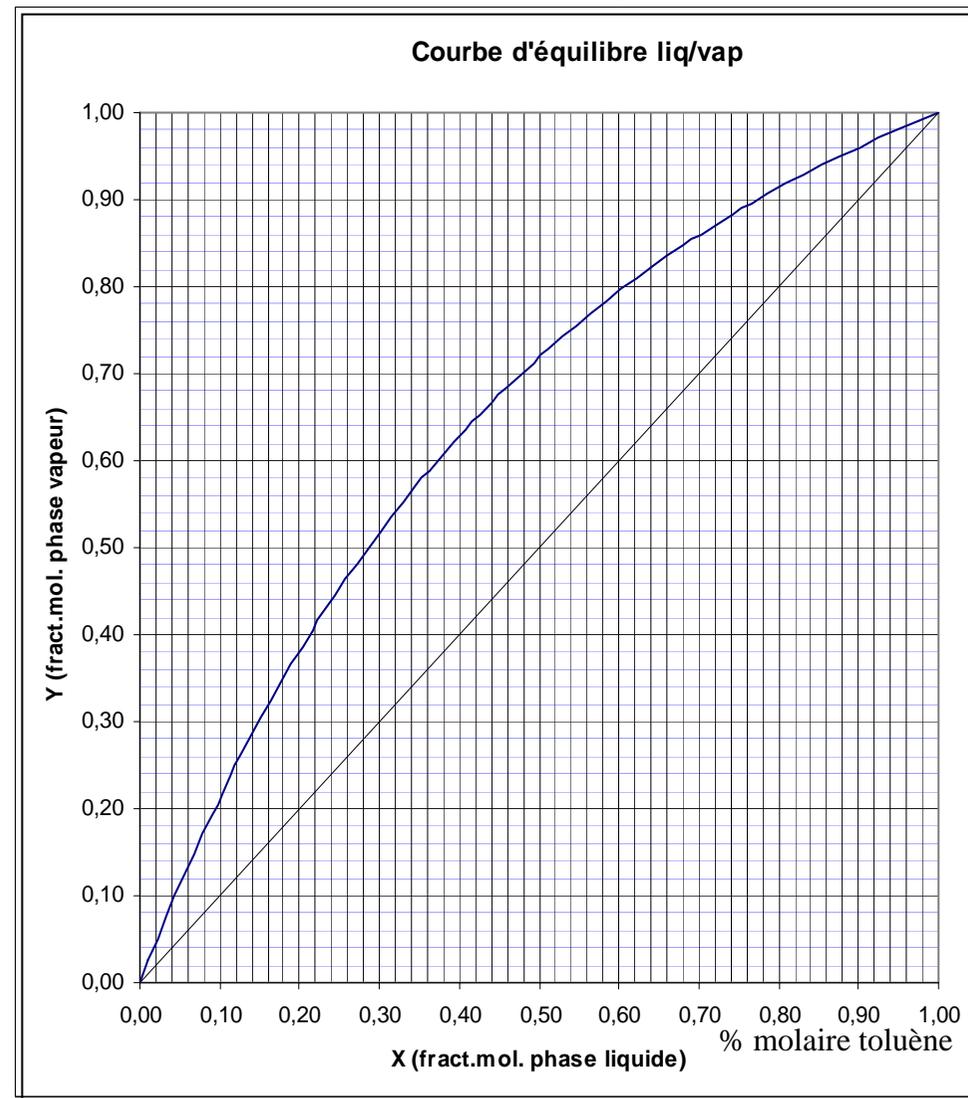
REFLUX TOTAL



$r = 2$



$r = 8$

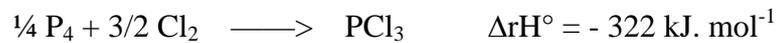


III - Schéma : Synthèse de dérivés chlorés du phosphore

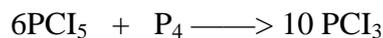
(30 points sur 60)

III.1 - Principe

Le trichlorure de phosphore est obtenu par action du chlore sur du phosphore blanc :

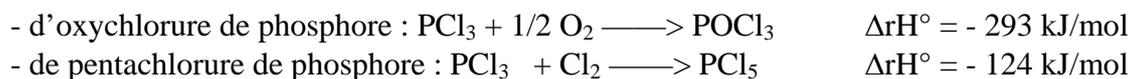


Le milieu réactionnel est constitué par du PCl_3 déjà formé qui dissout partiellement le phosphore, et il y a formation de PCl_5 qui réagit à son tour avec le phosphore :



Une rectification continue permet de séparer PCl_3 pur de P_4 et PCl_5 du réacteur.

PCl_3 sert ensuite de base à la synthèse :



III.2 - Description du procédé

Les fluides dont dispose l'atelier sont : Eau de refroidissement, eau chaude, vapeur d'eau.

III.2.1 - Synthèse et purification de PCl_3

Le réacteur fonctionne à la pression atmosphérique. Le chlore stocké à l'état liquide sous 6 bars à $- 20^\circ \text{ C}$ dans un réservoir est injecté en continu dans le réacteur R_1 après réchauffage par de la vapeur d'eau (échangeur) et détente à 1 bar. Le phosphore stocké au sol en R_3 est introduit en continu à l'état liquide (voir schéma fourni).

La réaction est très exothermique : une partie de la chaleur dégagée sert à maintenir l'ébullition, l'excédent est éliminé par le fluide caloporteur circulant dans la double enveloppe; il est lui-même refroidi par circulation d'eau froide. Le milieu réactionnel est constitué par PCl_3 , PCl_5 et du phosphore.

Une colonne de rectification à garnissage D_1 surmonte le réacteur, permettant la séparation de PCl_3 . Les vapeurs émises en tête de colonne sont condensées par circulation de thermofluide, lui-même refroidi indirectement par circulation d'eau; le liquide est dirigé vers un petit bac tampon qui permet :

- d'assurer le reflux dont le débit est asservi à la température de tête de colonne,
- d'évacuer le distillat par trop plein

PCl_3 liquide est dirigé vers un réservoir de stockage placé au sol.

III.2.2 - Oxydation de PCl_3

La réaction s'effectue à la pression atmosphérique dans un réacteur cylindrique R_2 équipé d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau chargée d'éliminer la chaleur provenant de l'exothermicité de la réaction. Le trichlorure de phosphore liquide et l'oxygène gazeux sont introduits en continu à la base du réacteur. L'oxychlorure de phosphore est évacué à la partie supérieure par trop plein et il est stocké dans un réservoir placé au sol. Les émissions éventuelles de gaz (PCl_3 , HCl , Cl_2 , O_2) sont captées et absorbées dans une tour de lavage.

Le contrôle de la température est primordial, et l'emballement de la réaction doit être évité : un dispositif de sécurité arrête l'injection de PCl_3 si la température dépasse une valeur limite.

III.2.3 - Synthèse de PCl_5

La réaction s'effectue sous pression atmosphérique dans une tour cylindrique D_2 en acier plombé dans laquelle circule à contre courant le chlore gazeux et le trichlorure de phosphore liquide. Le pentachlorure de phosphore solide, formé est éliminé mécaniquement par vis d'Archimède; il est stocké dans des récipients parfaitement secs et hermétiques. Les vapeurs émises en haut de la colonne sont dirigées vers une tour de lavage.

III.3 - Travail demandé

III.3.1 - Représenter le schéma de ces installations sur bristol quadrillé format A3. Respecter les normes AFNOR, les indications fournies et l'implantation proposée. Représenter tous les appareillages, accessoires, contrôles nécessaires au bon fonctionnement de l'installation.

N.B. TOUS LES PRODUITS UTILISES PRESENTANT DES CARACTERES DANGEREUX {voir feuille annexe ci-jointe donnant les particularités de chacun), UNE TRES GRANDE ATTENTION SERA APPORTEE A LA REGULATION ET A LA SECURITE.

III.3.2 - Questions complémentaires :

- expliquer et justifier le dispositif d'introduction du phosphore dans R_1 lors de la synthèse de PCl_3 , pourquoi ne fait-on pas circuler directement de l'eau dans la double enveloppe de R_1 et dans le condenseur ?
- quelle est la nature du liquide introduit dans les tours de lavage surmontant R_2 et D_2 ?

DONNEES POUR LA REALISATION DU SCHEMA

	Cl ₂	P ₄	PCl ₃	POCl ₃	PCl ₅
ASPECT	gaz jaune vert, d'odeur suffocante très toxique	Solide blanc, dégage une odeur d'ail	Liquide incolore émettant à l'air des vapeurs acides suffocantes	Liquide incolore fumant à l'air; odeur désagréable et piquante	Solide blanc jaune, émettant à l'air des vapeurs acides suffocantes
Masse volumique		état solide 1820 kg m ⁻³	1575 kg m ⁻³	1680 kg m ⁻³	état solide 2120 kg m ⁻³
Téb normale	- 34,6 ° C	280° C	76 ° C	107 ° C	/ ° C
Température fusion	/ ° C	44,6°C	- 112 ° C	1,2 ° C	148 ° C
Température sublimation	/ ° C	/ ° C	/ ° C	/ ° C	160 ° C
Solubilité	soluble dans eau - alcool	Soluble dans C ₆ H ₆ , CS ₂ , POCl ₃ , éther, solutions d'ammoniac ; très peu soluble dans l'eau	Soluble dans C ₆ H ₆ , CS ₂ , CCl ₄ et dans des solvants organiques non polaire ; dissout le phosphore	Soluble dans solvant organique non polaire	Soluble dans C ₆ H ₆ , CCl ₄ , PCl ₃ , POCl ₃ et de nombreux solvants organiques.
Traction particulière		OXYDATION SPONTANEE - dans l'oxygène a température ambiante - dans l'air sec à 50°C	REACTION TRES VIOLENTE AVEC L'EAU	REACTION TRES VIOLENTE AVEC L'EAU en présence d'humidité, formation de fumées irritantes et corrosives	REACTION TRES VIOLENTE AVEC L'EAU cristaux très hygroscopiques instables; se décompose en PCl ₃ + Cl ₂
Toxicité	attaque les muqueuses des voies respiratoires	très toxique (dose mortelle 0,2g) provoque par inhalation des troubles graves (respiratoires et nerveux ; nécrose osseuse)	Vapeurs très irritantes pour la peau, les yeux et les voies respiratoires	action irritante sur les yeux et l'a peau Toxique par contact cutané (brûlure)	PCl ₅ émet des vapeurs irritantes pour la peau, les yeux, les voies respiratoires.
stockage	le chlore sec est plus corrosif ; stockage sous pression à l'état liquide dans citerne en acier	Stockage sous eau	Liquide corrosif stockage àabri humidité dans récipient parfaitement sec, hermétiquement fermé, en inox – Ni éventuellement sous azote Ne pas rejeter à l'égout	Liquide corrosif - stockage àabri humidité dans récipient parfaitement sec soigneusement fermé,, en inox ou Ni	durée de conservation limitée doit être stocké en sacs ou fûts très étanches en plastique (masse unitaire maximale 50kg)
Utilisation	- germicide, agent, blanchissant - synthèse HCl - fabrication solvants chlorés - composés chimiques divers	- base pour fabrication H ₃ PO ₄ et des phosphates	intermédiaire pour synthèse de colorants base pour fabrication de PCl ₃	- intermédiaire pour synthèse de colorants - base pour fabrication de phosphates organiques	agent de chloruration dans les synthèses de produits colorants

