

## PARTIE B

### GENIE CHIMIQUE

#### Étude de l'étape de pyrolyse du procédé industriel de synthèse du monomère du Nylon 11

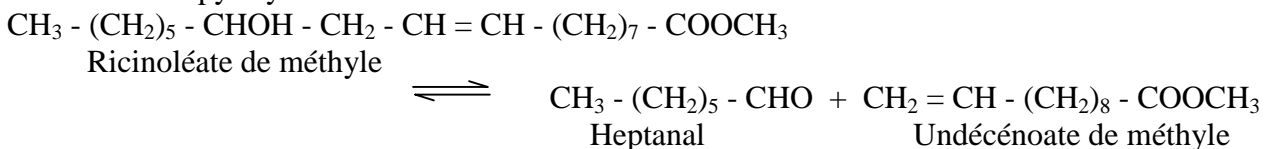
Parmi les cinq étapes de la synthèse industrielle, le sujet de génie chimique étudiera uniquement le procédé industriel de la deuxième étape : **la pyrolyse du ricinoléate de méthyle**. Après la description du procédé, seront abordées tour à tour des questions relatives aux bilans matière, au bilan thermodynamique du four à pyrolyse et au dimensionnement d'un échangeur thermique.

*Les questions 1 et 2 sont indépendantes*

#### 1. Description du procédé de l'étape de pyrolyse ( schéma de principe en annexe 1)

Elle constitue avec la bromuration, l'une des deux étapes-clés de la fabrication. L'alimentation en réactif contient **80 %** de ricinoléate de méthyle, le reste est constitué par des produits organiques inertes (essentiellement des acides gras et des esters d'acides gras saturés et insaturés ayant une chaîne carbonée de C<sub>14</sub> à C<sub>18</sub>). Elle est préchauffée à **50 °C**, et introduite dans un four à faisceau tubulaire (**A**) où elle est mélangée à de la vapeur d'eau saturante à une température **195 °C** et à une pression absolue de **14 bar**, dans un rapport massique ricinoléate/vapeur d'eau : **1,23/1**. La réaction a lieu à une température moyenne de **450 °C**, pour un temps de séjour de quelques secondes et à une pression absolue de **9 bar**.

La réaction de pyrolyse est la suivante :



Les produits formés sont l'undécénoate de méthyle et l'heptanal (ou œnanthol), mais également des hydrocarbures gazeux et un résidu appelé métiloil composé essentiellement d'un mélange d'esters méthyliques (linoléate, oléate, ricinoléate, stéarate, palmitate, ...) et de petites quantités d'acides gras saturés et insaturés de C<sub>14</sub> à C<sub>18</sub>.

Les effluents gazeux sortant du four sont condensés et refroidis dans une série de trois échangeurs (**B**), (**C**) et (**D**) ; la chaleur cédée par la réaction de condensation ayant lieu dans les échangeurs (**B**) et (**C**). transforme l'eau de refroidissement en vapeur d'eau (**V**).

Les hydrocarbures gazeux sont séparés de la phase liquide dans un ballon de détente (**E**) et stockés temporairement dans un gazomètre (**G**). Ils alimentent ensuite les brûleurs du four par l'intermédiaire d'un surpresseur (**H**).

La phase liquide est envoyée dans un décanteur (**F**) dans lequel l'eau, injectée à l'entrée du four sous forme de vapeur, est séparée de la phase organique. L'eau est à nouveau transformée en vapeur d'eau dans un bouilleur (**I**) et recyclée dans le four.

Les produits organiques constituant la phase légère du décanteur sont ensuite séparés dans trois colonnes à distiller successives. Le ricinoléate de méthyle non transformé est recyclé dans l'atelier de transestérification.

## 2. Bilan matière de l'étape de pyrolyse

Le schéma de procédé de l'unité de pyrolyse est donné dans l'**annexe 1** Les caractéristiques incomplètes des lignes d'écoulement (débits massiques, températures, pressions) correspondant aux étiquettes du schéma sont fournies en **annexe 2**.

- Compléter les cases vides des colonnes **1** à **10** du tableau de l'**annexe 2** (**à rendre avec la copie**) à l'aide des données déjà fournies dans le descriptif de l'étape de pyrolyse, de la donnée numérique figurant dans le tableau de l'annexe 2 et des données indiquées ci-dessous (les débits massiques calculés seront ramenés à la centaine de kg près).

Données :

- le taux de conversion du ricinoléate de méthyle est de **71,25 %**
- la sélectivité par rapport à l'undécénoate de méthyle est de **91,23 %**
- les sous-produits formés dans la réaction sont composés de produits organiques lourds (acides gras et esters d'acides gras surtout) et d'hydrocarbures gazeux dans le rapport massique : **4/1**,
- le métiloil est constitué du mélange des produits organiques inertes qui rentrent dans le four de pyrolyse et des produits organiques lourds formés au cours de la réaction.

## 3. Bilan thermique du four à pyrolyse (A)

La réaction de pyrolyse s'effectue dans le four à une température de 450 °C et sous une pression de 9 bar.

**3.1.** Le débit d'entrée des produits organiques constituant l'alimentation du four de pyrolyse (ricinoléate de méthyle et produits inertes) est de 10000 kg.h<sup>-1</sup>, ils ont un point d'ébullition commun de 350 °C. Les capacités thermiques massiques moyennes en phase liquide et en phase vapeur et la chaleur latente de vaporisation des produits organiques présents dans le four de pyrolyse sont voisines et en première approximation, elles sont considérées comme égales; leurs valeurs sont données en **annexe 3**.

- Déterminer la puissance thermique nécessaire pour amener ces produits de leur température d'entrée 50 °C à la température de la réaction de pyrolyse.

**3.2.** La vapeur d'eau injectée dans le four sert à accélérer la vaporisation du mélange réactionnel et à diminuer sa pression partielle. Elle est introduite dans le rapport massique ricinoléate/vapeur d'eau de 1,23/1. Parmi les différentes étapes subies par la vapeur, on pourra supposer qu'elle condense à 195 °C sous 14 bar au contact du ricinoléate de méthyle pour être revaporisée à 175 °C.

- Déterminer la puissance thermique totale échangée par la vapeur.

**3.3.** La chaleur de réaction représente en outre, **10 %** de la chaleur totale absorbée par le milieu réactionnel.

- Déterminer, à l'aide de cette donnée et des deux questions précédentes, la puissance totale que doit fournir le four au mélange réactionnel.

**3.4.** Les brûleurs du four sont alimentés par les hydrocarbures recyclés et du gaz naturel d'appoint, ainsi que par de l'air. Les débits volumiques seront calculés dans les conditions normales de température et de pression (C.N.T.P.).

**3.4.1.** Déterminer la chaleur fournie par la combustion des 100 kg.h<sup>-1</sup> d'hydrocarbures recyclés.

**3.4.2.** Le rendement thermique du four étant de **80 %**. et la chaleur emportée par les fumées de combustion étant négligée, déterminer la chaleur que doit apporter la combustion du gaz naturel d'appoint. En déduire alors son débit massique d'entrée puis son débit volumique.

- 3.5.** L'air servant à la combustion étant introduit avec un débit volumique en excès de **15 %** par rapport à celui de l'ensemble des combustibles, en déduire le débit volumique d'air.
- 3.6.** Compléter les cases vides correspondantes (14 et 15) du tableau de l'**annexe 2 (à rendre)**
- 3.7.** Comment pourrait-on améliorer les performances du four ?

#### **4. Dimensionnement de l'échangeur thermique (B) avec la copie).**

Cet échangeur (B) est du type à faisceau tubulaire à une passe en tubes et en calandre. Les effluents du four de pyrolyse circulent à l'intérieur des tubes. Ils sont refroidis de  $450\text{ °C}$  à  $300\text{ °C}$ , ce qui permet à **60 %** des produits organiques issus de la réaction d'être condensés. La chaleur de la condensation, cédée à l'eau circulant dans la calandre, permet de produire de la vapeur **V** basse pression (BP) : pression absolue **4 bar**, température  **$145\text{ °C}$** .

- 4.1.** Déterminer la chaleur cédée par les produits organiques contenus dans les effluents du réacteur.
- 4.2.** Déterminer la chaleur cédée par la vapeur d'eau contenue dans ces effluents.
- 4.3.** A l'aide des résultats précédents, déterminer le débit massique de vapeur **V** produite et compléter les cases vides (12 et 13) correspondantes du tableau de l'**annexe 2**,
- 4.4.** Calculer la surface d'échange nécessaire sachant que le coefficient global d'échange (ramené à la surface intérieure des tubes) est de  **$K = 300\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{°C}^{-1}$** .
- 4.5.** En déduire le nombre de tubes du faisceau. Le diamètre intérieur des tubes est de  **$D = 17\text{ mm}$**  et la longueur du faisceau  **$L = 1,5\text{ m}$** .
- 4.6.** Déterminer le diamètre intérieur  **$\Phi$**  de la calandre à l'aide du tableau de l'**annexe3**.
- 4.7.** Représenter sur le schéma de l'**annexe 4 (à rendre avec la copie)**, les boucles de régulation nécessaires pour maintenir constantes la hauteur d'eau dans la calandre et la pression de vapeur produite.
- 4.8.** Le fond de la calandre et le premier tube du faisceau sont distants de  **$d = 10\text{ cm}$** . Quelle doit être la valeur de la consigne à afficher (en mètre) sur le régulateur de niveau afin que le rendement énergétique de cette chaudière soit maximal.
- 4.9.** Comment expliquer la forme particulière de cet échangeur ?