

PARTIE B

GENIE CHIMIQUE

Procédé de fabrication industrielle du 2-éthylhexan-1-ol

Le procédé de fabrication du 2-éthylhexan-1-ol comporte quatre étapes :

- **préparation** du gaz de synthèse, mélange de CO et H₂,
- **hydroformylation** du propène (réaction OXO),
- **aldolisation** du n-butanal suivie d'une **crotonisation**,
- **hydrogénation** de l'éthyl-2 hexénal.

Le sujet de génie chimique porte sur les deux premières étapes du procédé et plus précisément sur un bilan énergétique et un bilan de matière :

- refroidissement du gaz de synthèse (mélange de CO et H₂) avec production de vapeur surchauffée servant à entraîner une turbine.
- bilan de matière de la réaction d'hydroformylation.

Données

Masses molaires moléculaires:

Molécule	n-butanal iso-butanal	propène	monoxyde de carbone	dihydrogène	dioxygène
M en g.mol ⁻¹	72	42	28	2	32

Capacités thermiques massiques à pression constante :

Espèce	Eau liquide	Vapeur d'eau à 40 bar	Gaz de synthèse CO et H ₂
C _p en kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹	4,18	2,80	3,177

Remarque : ces capacités seront considérées constantes dans les intervalles de température considérés.

Chaleur latente de vaporisation de l'eau à 250 ° C sous 40 bar : 1716 kJ.kg⁻¹

Unité d'énergie utilisée dans le diagramme : la calorie, symbole cal ; 1 cal = 4,18 J

1. Refroidissement du gaz de synthèse et production de vapeur surchauffée

Le monoxyde de carbone et l'hydrogène sont avec le propène, les réactifs de la réaction d'hydroformylation. Ils constituent le "gaz de synthèse".

Ce mélange gazeux est fabriqué par une oxydation partielle du méthane que l'on peut résumer par l'équation de réaction suivante : $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$

Le brûleur du réacteur d'oxydation partielle est alimenté par les gaz à 25 °C : en méthane sous 40 bar et en oxygène comprimé de 10 bar à 40 bar dans un compresseur centrifuge entraîné par une turbine à vapeur.

Le gaz de synthèse sortant du réacteur à 1400 °C est refroidi à 150 °C dans une série d'échangeurs permettant de produire de la vapeur d'eau surchauffée à 400 °C sous 40 bar à partir d'eau chaude à 100 °C sous 40 bar.

Le gaz traverse d'abord un surchauffeur, puis une chaudière et enfin un économiseur. L'eau chaude disponible sous 1 bar à 100 °C est reprise par une pompe l'amenant à 40 bar toujours à 100 °C, puis envoyée à contre-courant du gaz dans l'économiseur où elle est préchauffée à 250 °C sous 40 bar.

L'eau est ensuite envoyée dans la chaudière où elle est entièrement vaporisée.

La vapeur d'eau saturante à 250 °C sortant de la chaudière est enfin envoyée à contre-courant des gaz pour être surchauffée à 400 °C dans le surchauffeur.

Cette vapeur est envoyée dans une turbine pour y être détendue à 160 °C sous 6 bar.

La puissance récupérée sera utilisée pour entraîner différentes machines tournantes et notamment le compresseur centrifuge pour l'alimentation du réacteur en dioxygène.

On se propose d'effectuer des bilans énergétiques en prenant comme base pour les calculs un débit massique de 1 kg.s⁻¹ d'eau d'alimentation de la chaudière.

1.1. Installation industrielle

Réaliser le dessin fonctionnel des circulations de l'eau et du gaz et le légendier .

1.2. Production de vapeur surchauffée par le gaz sortant du réacteur

1.2.1. Déterminer la puissance thermique reçue par l'eau dans les trois échangeurs : économiseur, chaudière et surchauffeur.

1.2.2. Quelle est la puissance thermique fournie par le gaz de synthèse si le rendement de la chaudière est de 80 % ?

1.2.3. En déduire le débit massique de gaz en sortie du réacteur nécessaire pour produire la vapeur surchauffée.

1.3. Compression de l'oxygène alimentant le réacteur

On souhaite utiliser la vapeur surchauffée, produite dans le surchauffeur, pour entraîner une turbine à vapeur reliée à un compresseur. Ce dernier comprime le dioxygène alimentant le réacteur d'oxydation .

La compression de l'oxygène dans le compresseur centrifuge peut être considérée comme **polytropique**, c'est à dire intermédiaire entre une compression isotherme et une compression adiabatique.

La puissance à fournir pour une compression polytropique est donnée par la relation suivante :

$$P = Q_M \cdot \frac{R}{M} \cdot T_{\text{aspiration}} \cdot \frac{k}{k-1} \cdot \left[\left(\frac{P_{\text{refoulement}}}{P_{\text{aspiration}}} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right]$$

avec : **P** : Puissance de compression en **Watt**

Q_M : Débit massique en **kg.s⁻¹**,

R : Constante des gaz parfaits. **R = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹**,

M : Masse molaire du gaz en **kg.mol⁻¹**,

T_{aspiration} : Température à l'aspiration du compresseur en **Kelvin**,

k : coefficient polytropique. **k = 1,55**.

1.3.1. Quel doit être le débit massique d'oxygène à l'entrée du réacteur d'oxydation pour que le débit massique de gaz en sortie de réacteur soit celui calculé précédemment ? On considère que la réaction d'oxydation est totale et que les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques.

1.3.2. Quelle différence y a-t-il entre une compression adiabatique et une compression isotherme ? Est-il aisé de réaliser des compressions parfaitement isothermes ou parfaitement adiabatiques ?

1.3.3. Calculer la puissance à fournir au compresseur d'oxygène sachant que son rendement est de 75 %.

1.4. Entraînement par la vapeur de la turbine reliée au compresseur de dioxygène

On souhaite déterminer le débit massique de la vapeur produite dans le surchauffeur qu'il faut envoyer dans la turbine reliée au compresseur du dioxygène..

1.4.1. Quelle est la différence entre une vapeur d'eau surchauffée et une vapeur d'eau saturée?

1.4.2. Pourquoi surchauffe-t-on la vapeur avant de l'envoyer dans la turbine ?

1.4.3. Pour déterminer la puissance fournie par la vapeur à la turbine lors de sa détente, il faut connaître la variation d'enthalpie de la vapeur. Pour cela, on utilise le diagramme de Mollier, fourni en **annexe 2**, qui permet de lire en ordonnées l'enthalpie donnée en kcal.kg⁻¹. Ce diagramme présente des isothermes (en °C) et des isobares (en bar). Quelques points ont été représentés :

- E , vapeur d'eau saturante à 1 bar donc à 100 °C
- S_E, vapeur d'eau saturante à l'entrée du surchauffeur (40 bar et 250°C)
- S_S, vapeur d'eau surchauffée à la sortie du surchauffeur (40 bar et 400°C)

- a. Vérifier, à l'aide des enthalpies lues sur le diagramme que l'on retrouve la puissance thermique reçue par la vapeur dans le surchauffeur est la même que celle calculée en 1.1.
- b. Positionner sur le diagramme le point V représentant la vapeur à la sortie de la turbine. Déterminer la variation d'enthalpie de la vapeur. En déduire la puissance fournie à la turbine par 1 kg.s⁻¹ de vapeur surchauffée.

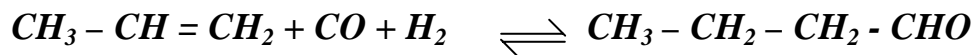
1.4.4. Quelle est la puissance délivrée par la turbine sachant que son rendement est de 70 % ?

1.4.5. Comparer cette puissance à celle nécessaire pour comprimer le dioxygène. Comment peut-on utiliser l'excédent de puissance fournie ?

2. Hydroformylation du propène, réaction OXO

Le schéma de procédé est donné en **annexe 1**, à rendre à la copie.

Le propène réagit en quantité stoechiométrique avec le "gaz de synthèse" (on considèrera un rapport molaire $H_2/CO = 1$ dans le gaz de synthèse) et donne un mélange de deux isomères du butanal dans le rapport : *n-butanal/iso-butanal* = 9. L'équation de la réaction d'hydroformylation du propène conduisant au *n-butanal* ou à l'*iso-butanal* est donnée ci-dessous :



La réaction a lieu sous une pression de 18 bar et à une température de 90°C. Le catalyseur utilisé est un mélange d'hydruure de rhodium carbonyle et de triphénylphosphine.

Le taux de conversion par rapport au propène et au monoxyde de carbone dans le réacteur est de : 85 %.

Le propène et le mélange CO, H₂ alimentent en réactifs frais le réacteur (A). Ils sont rejoints avant l'entrée du réacteur par le recyclage des réactifs non convertis dans (A).

A la sortie du réacteur, les produits de la réaction (*n-butanal* et *iso-butanal*), le catalyseur et les réactifs non convertis sont séparés dans le ballon de détente (B). Les gaz qui n'ont pas réagi (propène, CO et H₂) sont recyclés à l'entrée du réacteur. Le catalyseur, après régénération dans (C) est renvoyé dans le réacteur.

Les butanals (*n* et *iso*) sont ensuite séparés par distillation dans la colonne (D).

La pureté du butanal dans le soutirat est de 98 %. Celle de l'*iso-butanal* dans le distillat est également de 98 %.

On souhaite obtenir une production de 50 t par heure de *n-butanal* dans le soutirat pour l'envoyer dans l'atelier d'aldolisation.

2.1. Caractéristiques des lignes d'écoulements

2.1.1. A l'aide du descriptif du procédé, indiquer les espèces chimiques présentes dans les différentes lignes d'écoulements sur le schéma fourni en **annexe 1**, à rendre avec la copie.

2.1.2. A l'aide des données numériques fournies par le descriptif, déterminer les débits massiques des différentes espèces dans les lignes d'écoulement :

- dans le soutirat,
- à l'entrée de la colonne à distiller et dans le distillat,
- à l'entrée et à la sortie du réacteur,
- dans le recyclage.

2.2. Alimentation du réacteur OXO en "gaz de synthèse"

2.2.1. Déterminer le débit d'alimentation du "gaz de synthèse" dans la conduite 2. En déduire le débit de gaz sortant du réacteur d'oxydation du méthane.

2.2.2. En utilisant les résultats obtenus à la question 1.3, calculer le débit de vapeur d'eau produite par le refroidissement de ces gaz.

2.2.3. Dans les procédés industriels, le rapport molaire H₂/CO est toujours supérieur à 1 du fait de l'existence de réactions parasites dans le réacteur OXO où a lieu l'hydroformylation. Justifier.