

BREVET de TECHNICIEN SUPÉRIEUR

CONTRÔLE INDUSTRIEL et RÉGULATION AUTOMATIQUE

E3 SCIENCES PHYSIQUES

U31 – CHIMIE-PHYSIQUE INDUSTRIELLES

*Durée : 2 heures**coefficient : 2,5*

	<i>Durée conseillée</i>
Chimie industrielle	45 minutes
Physique industrielle	1 h 15

Matériel autorisé :

- Toutes les calculatrices de poche y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante (Circulaire n° 99-186, 16/11/1999).

Tout autre matériel est interdit.

Aucun document autorisé.



*Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet se compose de 6 pages, numérotées de 1/6 à 6/6.*

- **Chimie industrielle** : **page 2 à page 3**
- **Physique industrielle** : **page 4 à page 5**
- **Annexe** : **page 6**

S'il apparaît au candidat qu'une donnée est manquante ou erronée, il pourra formuler toutes les hypothèses qu'il jugera nécessaires pour résoudre les questions posées. Il justifiera alors clairement et précisément ces hypothèses.

BTS CONTRÔLE INDUSTRIEL ET RÉGULATION AUTOMATIQUE	Session 2016
CHIMIE-PHYSIQUE INDUSTRIELLES	Code : CAE3CI Page 1/6

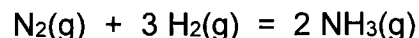
L'AMMONIAC : FABRICATION ET ACHEMINEMENT

L'ammoniac, de formule chimique NH_3 , sert le plus souvent à produire des engrais azotés, tels que l'urée ou le nitrate d'ammonium. Il est également utilisé dans la fabrication de polymères, d'explosifs, ou encore comme solvant ou fluide réfrigérant. Le procédé Haber-Bosch est un procédé de fabrication de l'ammoniac mis au point au début du XX^{ème} siècle qui est toujours très largement utilisé aujourd'hui. Ce procédé utilise du diazote et du dihydrogène gazeux comme réactifs, ainsi qu'un catalyseur à base de fer. La production mondiale d'ammoniac était de 137 millions de tonnes en 2012.

CHIMIE INDUSTRIELLE (20 points)

Synthèse de l'ammoniac

La synthèse de l'ammoniac est une transformation limitée dont l'équilibre chimique a pour équation :



Enthalpies standard de formation du diazote, du dihydrogène et de l'ammoniac à $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et $T = 298 \text{ K}$

Espèce chimique	$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
$\text{N}_2(\text{g})$	0
$\text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{NH}_3(\text{g})$	- 45,9

Données relatives à la toxicité de l'ammoniac :

(www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/270910)

Temps (min)	Concentration (ppm)	Symptomatologie
10	5-50	Perception olfactive
30	110-140	Inconfort, irritation de la gorge
8-11	150	Signes fonctionnels respiratoires

1ppm (1 partie par million) représente, en mL, le volume d'ammoniac présent dans un volume total de 1 m^3 .

- Q1. Donner l'expression de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de synthèse de l'ammoniac à 298 K en fonction des enthalpies standards de formation des constituants. Faire l'application numérique.
- Q2. Donner la signification du signe obtenu pour $\Delta_r H^\circ$?
- Q3. Exprimer la constante d'équilibre K° de la synthèse de l'ammoniac en fonction des pressions partielles des différents constituants.
- Q4. On donne ci-après un tableau indiquant la valeur de K° en fonction de la température. Faut-il travailler à haute ou basse température pour obtenir un rendement élevé en ammoniac ? Justifier la réponse.

CAE3CI

T (°C)	25	200	400	600
K°	$4,1 \times 10^8$	440	0,41	$9,5 \times 10^{-3}$

- Q5. Quelle est l'incidence, du point de vue cinétique, du choix proposé à la question précédente ?
- Q6. Comment remédie-t-on à ce problème dans le procédé Haber-Bosch ?
- Q7. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression, à température constante, sur le rendement de la synthèse ? Justifier.

Une fuite a lieu dans une pièce de stockage contenant une bonbonne d'ammoniac gazeux. Le débit de la fuite est de $37,5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$. Au moment de la détection de la fuite et de l'intervention pour la réparer, on estime qu'il s'est écoulé 24 h pendant lesquelles de l'ammoniac gazeux s'est dégagé. Les dimensions de la pièce de stockage sont les suivantes :

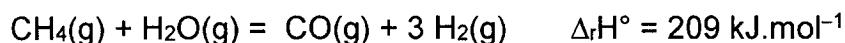
- longueur : 4 m
- largeur : 3 m
- hauteur sous plafond : 2,5 m

- Q8. Y-a-t-il un danger pour le technicien de maintenance chargé de la réparation ? Justifier par un calcul.

Obtention du dihydrogène nécessaire pour fabriquer l'ammoniac

La plus grande partie du dihydrogène nécessaire pour la synthèse de l'ammoniac est produite par vaporeformage du méthane, de formule CH_4 et appelé couramment gaz naturel. L'utilisation d'un catalyseur au nickel est nécessaire. La fabrication de l'ammoniac consomme de 3 à 5 % de la production mondiale de gaz naturel.

L'équation de la réaction du vaporeformage du méthane est donnée ci-dessous :



Le volume molaire de gaz sera pris égal à $24,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Masses molaires : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Q9. Montrer que l'énergie thermique nécessaire pour produire 1 m^3 de dihydrogène par la réaction de reformage vaut $Q_h = 2,86 \times 10^6 \text{ J}$.
- Q10. L'énergie nécessaire à la réaction de vaporeformage est généralement fournie par combustion d'une partie du méthane. Écrire l'équation de combustion complète du méthane, les réactifs et produits étant tous à l'état gazeux.
- Q11. Déterminer la quantité de matière de méthane consacrée à la combustion, nécessaire pour fabriquer 1 m^3 de dihydrogène par vaporeformage sachant que l'enthalpie standard de combustion du méthane vaut $\Delta_c H^\circ(\text{CH}_4) = -890 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (on fera l'approximation que cette enthalpie de réaction ne dépend pas de la température).

Le monoxyde de carbone produit par le reformage est un poison pour le catalyseur. Il faut donc l'oxyder intégralement en dioxyde de carbone au fur et à mesure de sa formation.

- Q12. Pour 1 m^3 de dihydrogène produit, quelle masse de monoxyde de carbone doit être oxydée ?

PHYSIQUE INDUSTRIELLE (30 points)

Refroidissement du mélange gazeux à la sortie du réacteur de synthèse

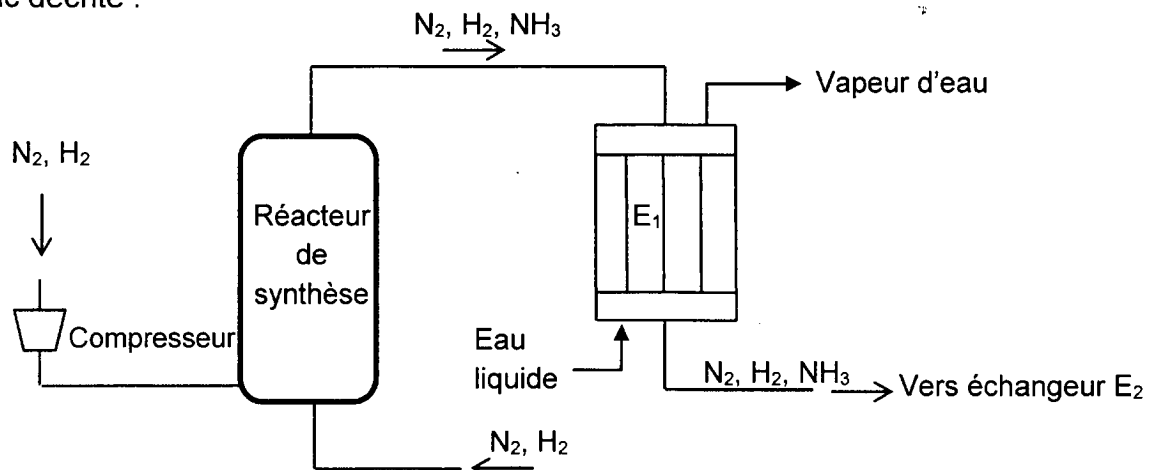
Un mélange gazeux de dihydrogène et de diazote dans les conditions stœchiométriques est comprimé à une pression de 150 bar et alimente le réacteur de synthèse.

La réaction se produit et la température du milieu réactionnel s'élève à 500 °C. À la sortie du réacteur, le mélange gazeux est alors refroidi à 400 °C dans un échangeur multitubulaire E₁ avec production de vapeur d'eau à haute pression. L'ammoniac est ensuite liquéfié dans un échangeur E₂ à basse température et séparé des gaz qui n'ont pas réagi. Les gaz restants sont en partie recyclés en étant renvoyés à l'alimentation du réacteur de synthèse.

Dans l'échangeur E₁, l'eau liquide pénètre à 250 °C sous 40 bar et est transformée en vapeur à 250 °C et 40 bar en sortie.

La température d'entrée du mélange gazeux dans l'échangeur E₁ est prise égale à 500 °C. L'échangeur est alimenté avec un débit molaire de $1,11 \times 10^7 \text{ mol.h}^{-1}$ du mélange gazeux (N₂, H₂, NH₃).

Ci-dessous, on donne un schéma simplifié de la partie de l'unité de synthèse de l'ammoniac décrite :



Données :

- Capacité thermique molaire moyenne des réactifs : $C_p = 29,5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Chaleur latente de vaporisation de l'eau à 250 °C et 40 bar : $L_v = 1\,715 \text{ kJ.kg}^{-1}$

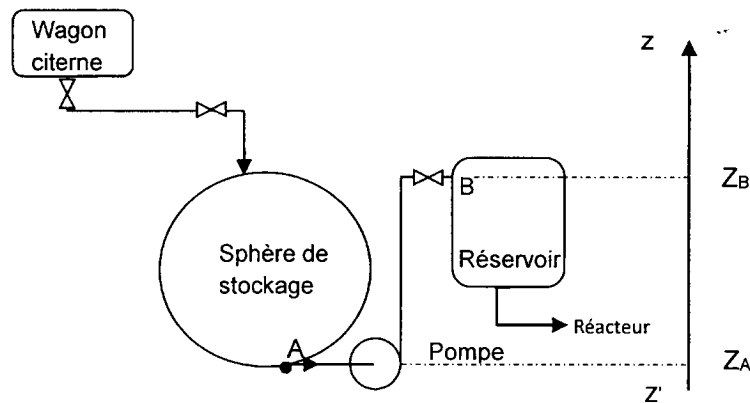
- Q13.** Calculer le débit d'entrée du mélange gazeux, $q_{n(\text{gaz})}$, dans l'échangeur E₁ en l'exprimant en mol.s^{-1} .
- Q14.** Préciser le mode de circulation, co-courant ou contre-courant, dans cet échangeur.
- Q15.** Donner l'allure des profils de température des fluides impliqués dans l'échange thermique.
- Q16.** Calculer le flux thermique (ou puissance thermique) échangé lors du refroidissement du mélange gazeux, noté Φ_G .
- Q17.** Trouver l'expression du flux thermique échangé lors de la vaporisation de l'eau, Φ_{vap} , en fonction du débit massique $q_{m(\text{vap})}$ de vapeur d'eau produite à 250 °C.
- Q18.** En admettant que l'échangeur est parfaitement calorifugé, déterminer la valeur de $q_{m(\text{vap})}$.

Acheminement de l'ammoniac liquide pour transformation en nitrate d'ammonium

L'ammoniac liquide est acheminé par wagons citernes sur un site de production de nitrate d'ammonium, principal constituant des engrais. Le transfert entre le wagon citerne et la sphère de stockage est réalisé par gravité. Puis une pompe centrifuge permet d'amener l'ammoniac de la sphère vers un réservoir dont le niveau est supposé constant. La pression à l'intérieur de la sphère et du réservoir est maintenue à 10 bar et la température à 293 K. L'ammoniac subit ensuite une détente et un chauffage pour pénétrer, à 6 bar et 160 °C, à l'état gazeux, dans le réacteur de synthèse du nitrate d'ammonium, en même temps que de l'acide nitrique.

On limitera l'étude à la portion de l'installation située entre la sphère de stockage de l'ammoniac liquide (point A) et le réservoir (point B). Sur cette portion, les canalisations, de diamètre constant égal à 25 mm, ont une longueur totale de 12,0 m. La différence de hauteur entre le pied de la sphère et l'entrée dans le réservoir est de 3,5 m. La longueur équivalente due aux pertes de charge singulières est de 8,0 m de canalisation droite. Les pertes de charge unitaires sont égales à 0,05 mètre de colonne de liquide par mètre de canalisation droite et notées J .

Le débit massique d'ammoniac vaut $q_{m(\text{NH}_3)} = 10,0 \text{ t.h}^{-1}$.

**Données :**

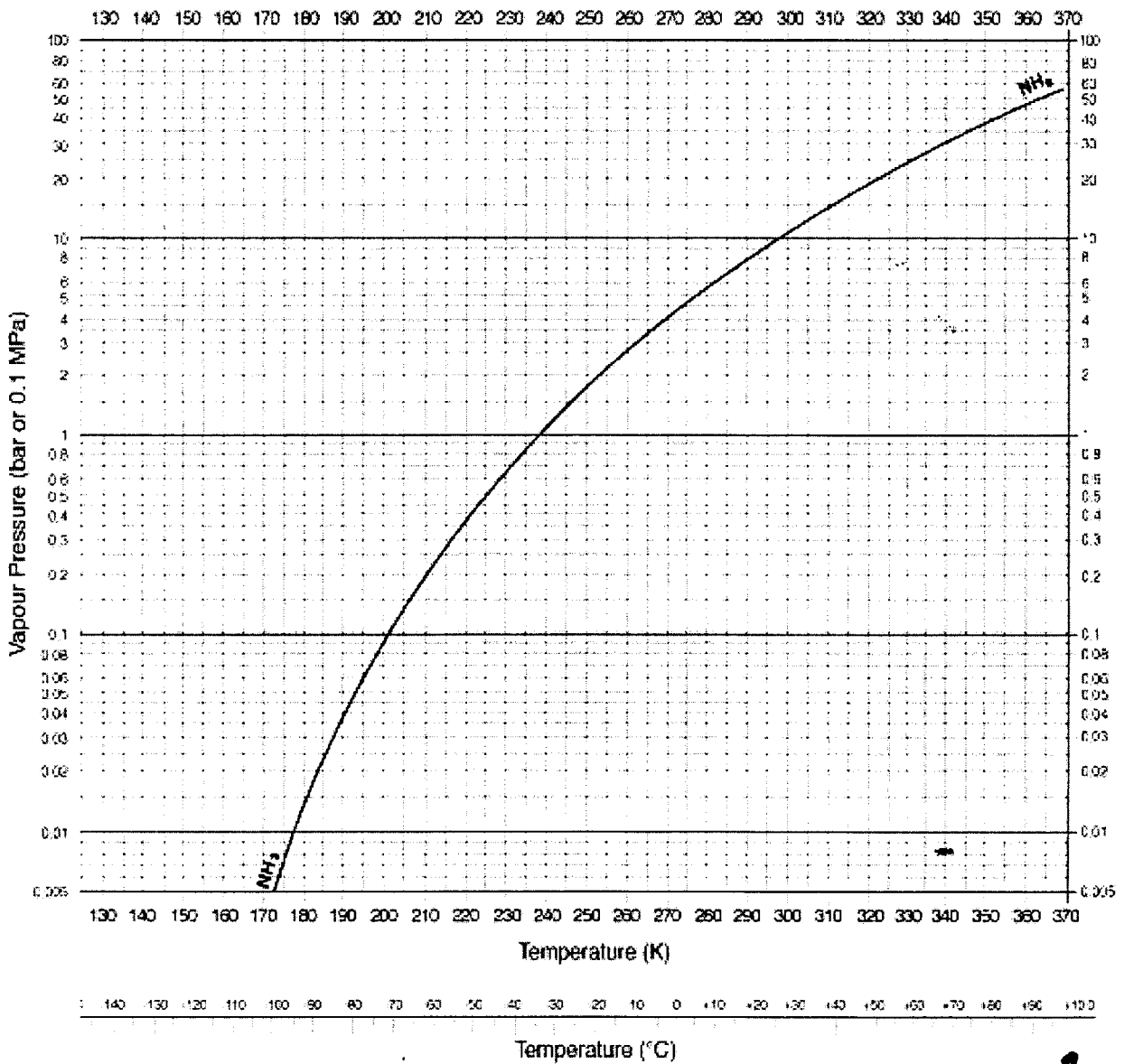
- Masse volumique de l'ammoniac liquide à 10 bar et 293 K : $\rho = 600 \text{ kg.m}^{-3}$
- Intensité de la pesanteur : $g = 9,8 \text{ N.kg}^{-1}$
- On fera l'approximation : $\theta \text{ (}^\circ\text{C)} + 273 = T \text{ (K)}$
- Relation de Bernoulli : $\frac{P_A}{\rho.g} + \frac{V_A^2}{2g} + z_A + H_{mt} = \frac{P_B}{\rho.g} + \frac{V_B^2}{2g} + z_B + \Delta h_c$

- Q19.** À l'aide du document fourni en annexe page 6, justifier le choix d'une pression de 10 bar pour le stockage de l'ammoniac liquide à 293 K.
- Q20.** Calculer le débit volumique d'ammoniac dans la canalisation, $q_{v(\text{NH}_3)}$, en $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$.
- Q21.** Calculer, entre les points A et B, la vitesse $v_{(\text{NH}_3)}$ de circulation de l'ammoniac liquide dans la canalisation.
- Q22.** Calculer les pertes de charge totales Δh_c sur cette portion d'installation exprimées en mètres de colonne de liquide.
- Q23.** En appliquant le théorème de Bernoulli entre les points A et B, déterminer la hauteur manométrique totale de la pompe, notée H_{mt} .
- Q24.** En déduire la puissance utile de la pompe, notée P_u .
- Q25.** Sachant que le rendement de la pompe vaut 55 %, en déduire la puissance électrique absorbée par celle-ci, P_{abs} .

Fin de l'énoncé

ANNEXE

Pression de vapeur saturante de l'ammoniac en fonction de la température



Source : <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?GasID=2>