

PARTIE C

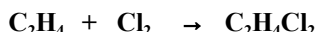
GENIE CHIMIQUE

Production de chlorure de vinyle monomère

Le chlorure de vinyle monomère est produit dans plusieurs usines en France par le premier groupe chimique français. Une grande partie de ces usines est située en Provence. Le procédé qui est décrit ici est le procédé "Chloé II".

Le chlorure de vinyle est produit en deux étapes à partir d'éthylène et de dichlore :

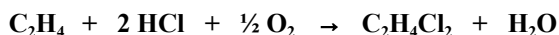
- synthèse du 1,2-dichloréthane par **chloration** de l'éthylène :



- **craquage** du 1,2-dichloréthane (DCE) :



L'acide chlorhydrique formé est utilisé pour former du 1,2-dichloréthane par une réaction d'**oxychloration** de l'éthylène dont l'équation est la suivante :



Dans cette partie, seule l'étape de chloration de l'éthylène du procédé « Chloé II » sera étudiée.

1. Description de l'étape de chloration de l'éthylène

Le schéma de procédé de cette étape est représenté en **annexe I**.

L'éthylène (considéré comme pur) et le dichlore contenant des impuretés (dihydrogène et gaz inertes) sont injectés dans le réacteur de chloration **A** (lignes **1** et **2**) contenant du 1,2-dichloréthane maintenu à une température de **60 °C** sous la pression atmosphérique.

Une concentration en fer, voisine de 50 ppm, assure une catalyse ionique qui permet d'atteindre une excellente sélectivité sur l'éthylène puisque le rapport molaire : 1,2-dichloréthane formé/éthylène transformé est égal à **99 %**.

La pompe de recirculation **C** soutire le mélange réactionnel pour l'envoyer, avec un fort débit, dans la batterie d'aéroréfrigérants **B** avant de le recycler dans le réacteur. Ceci permet d'évacuer l'importante chaleur produite par la réaction et de maintenir à 60 °C la température dans le réacteur.

Le 1,2-dichloréthane brut, produit dans le réacteur (ligne **3**), sera ensuite lavé à l'eau acidulée pour éliminer les sels de fer, décanté puis séché par distillation azéotropique. Il sera enfin distillé dans une série de colonnes pour l'amener à la grande pureté (> 99,5 %) requise pour l'étape de craquage.

Les produits légers incondensables (ligne **4**), essentiellement constitués par les **gaz inertes** contenus dans le dichlore et par le **chloroéthane** (ou chlorure d'éthyle), sous-produit de la chloration sont incinérés.

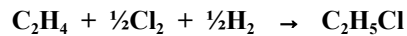
Les produits chlorés légers, riches en composés insaturés, essentiellement du **trichloroéthène** (ou trichloréthylène), formés au four de craquage, sont recyclés vers le réacteur de chloration (ligne **5**) afin d'être ultérieurement éliminés sous forme de produits chlorés lourds saturés, essentiellement du **pentachloroéthane**.

2. Bilan matière dans le réacteur A

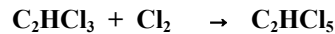
Compléter l'annexe II, à rendre avec la copie.

On considère que :

- les réactions se produisant dans le réacteur (principales et parasites) sont totales.
- Le rapport molaire : 1,2-dichloréthane formé/éthylène transformé est égal à 99 %.
- Les impuretés du chlore sont constituées par du dihydrogène et des gaz inertes.
- La totalité de l'hydrogène présent dans ces impuretés réagit avec l'éthylène et le dichlore pour donner du chloroéthane. On admet l'équation de réaction suivante :



- Le trichloréthène recyclé vers le réacteur A est chloré en pentachloroéthane selon :



2.1. Formation du 1,2-dichloro-éthane (DCE) par la réaction principale

Calculer les débits d'éthylène et de dichlore utilisés dans la réaction principale.

2.2. Réaction de formation du chlorure d'éthyle

2.2.1. Calculer les débits d'éthylène, de dichlore et de dihydrogène consommés par la formation du chlorure d'éthyle.

2.2.2. En déduire le débit total d'éthylène à injecter dans le réacteur.

2.2.3. En déduire le débit des gaz inertes présents dans les impuretés du dichlore.

2.3. Réaction de formation du pentachloroéthane

Calculer le débit de dichlore consommé par cette réaction.

2.4. Montrer que le dichlore et l'éthylène sont injectés dans le réacteur dans les conditions stoechiométriques de la réaction principale.

2.5. Calculer les débits des mélanges sortant du réacteur (lignes 3 et 4).

2.6. Vérifier le bilan massique global sur le réacteur.

3. Bilan thermique

La réaction de chloration de l'éthylène pour donner le 1,2 dichloréthane est fortement exothermique : $\Delta_r H^\circ_{298 \text{ K}} = -182 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Le réacteur est isotherme (température maintenue constante à 60°C).

On négligera les effets thermiques des réactions secondaires ou parasites.

Les réactifs et produits entrant et sortant du réacteur sont à la même température de 60°C.

3.1. Montrer que l'enthalpie standard de la réaction principale à 60 °C est légèrement plus faible que celle à 25 °C

et vaut $\Delta_r H^\circ_{333 \text{ K}} = -180,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

3.2. En déduire la puissance thermique (exprimée en kW), libérée par cette réaction, qui doit être donc évacuée au niveau des aéroréfrigérants.

4. Etude des aéroréfrigérants

Les aéroréfrigérants utilisent l'air ambiant comme fluide de refroidissement (voir annexe III). Cet air, après aspiration par des ventilateurs axiaux, traverse des faisceaux de tubes comportant des ailettes extérieures. A l'intérieur de ces tubes circule le fluide à refroidir (ou à condenser). Les faisceaux de tubes sont la plupart du temps disposés à l'horizontale, la circulation de l'air et du fluide côté tubes s'effectuant à courants croisés.

Les aéroréfrigérants sont dits à air forcé (ou à "tirage forcé") lorsque les ventilateurs sont placés au-dessous des faisceaux ou à air induit (ou à "tirage induit") lorsque les ventilateurs sont placés au-dessus des faisceaux de tubes.

Le débit d'air peut être réglé par des "ventelles" (volets orientables) placées à l'entrée ou à la sortie de l'air.

Une batterie d'aéroréfrigérants comporte plusieurs cellules telles que celle représentée en annexe III pour lesquelles on définit deux aires importantes :

- l'aire de la section de passage de l'air à travers le faisceau appelée : Aire faciale : A_f . La vitesse moyenne de l'air qui s'écoule à travers cette surface est la vitesse faciale : V_f
- l'aire de la surface totale d'échange entre l'air et le fluide circulant à l'intérieur des tubes. Ici, c'est la somme des aires de la surface latérale extérieure des tubes et de la surface totale des ailettes.

4.1. Dimensionnement des aéroréfrigérants

On considère un échange de chaleur à contre-courant pur.

$$\frac{x_1 - x_2}{\ln\left(\frac{x_1}{x_2}\right)}$$

On rappelle que la moyenne logarithmique de deux valeurs x_1 et x_2 est égale à

4.1.1. Calcul de la surface totale d'échange des aéroréfrigérants

Les caractéristiques de fonctionnement de ces aéroréfrigérants sont les suivantes :

- Température moyenne d'entrée de l'air (variable en fonction des saisons) : $\theta_e = 15^\circ\text{C}$,
- Variation de la température de l'air entre l'entrée et la sortie des tubes : $\Delta\theta = 30^\circ\text{C}$,
- Température du 1,2-dichloréthane θ_{DCE} : on la consid  rera constante dans l'échangeur et égale à 60°C , compte-tenu du fort débit de recirculation.
- Coefficient global d'échange entre l'air et le dichloroéthane dans les aéroréfrigérants :
 $U = 50 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$.
 - a) Calculer la surface d'échange nécessaire pour évacuer la chaleur produite par la réaction.
 - b) Calculer le débit massique d'air (en kg.s^{-1}) nécessaire.

4.1.2. Comparaison avec un échangeur à faisceau tubulaire refroidi à l'eau

Dans les mêmes conditions de températures que pour les aéroréfrigérants (θ_e , $\Delta\theta$ et θ_{DCE} identiques) mais avec un coefficient global d'échange $U = 800 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, on étudie les caractéristiques d'un échangeur à faisceau et calandre dont le fluide réfrigérant serait de l'eau.

- a) Quelle serait la surface d'échange nécessaire pour évacuer la chaleur produite par la réaction?
- b) Quel serait le débit massique d'eau (en kg.s^{-1})    utiliser dans cet échangeur?
- c) Quelle conclusion peut être tirée quant à la valeur de ces deux surfaces d'échange?

4.1.3. Calcul de la surface au sol des différents types d'échangeur

a) Aéroréfrigérants

L'aire faciale totale A_{FT} des aéroréfrigérants détermine leur encombrement au sol.

Chaque aéroréfrigérant comporte des tubes dont le diamètre d est de 25,4 mm et la longueur L est égale à 6,2 m

Sur la largeur égale à 6,2 m, on peut placer 94 tubes.

Chaque aéroréfrigérant comporte 6 couches de tubes (une seule couche est représentée sur le schéma de l'annexe III).

La surface totale de contact avec l'air d'un tube à ailettes représente 20 fois la surface d'échange d'un tube nu.

- a1) A l'aide de la valeur de la surface d'échange (calculée en 4.1.1), déterminer le nombre total de tubes nécessaire.
- a2) En déduire le nombre d'aéroréfrigérants et l'aire faciale totale A_{FT} correspondante
- a3) Calculer le débit volumique d'air dans les conditions normales de température et de pression
- a4) Calculer la vitesse faciale V_f de l'air.

b) Faisceau tubulaire refroidi à l'eau

La surface d'échange d'un échangeur à faisceau tubulaire et calandre peut être donnée avec une bonne approximation par la relation $S = 100 \cdot L \cdot (D)^{0,5}$ où L est la longueur des tubes et D le diamètre de la calandre.

- b1) A l'aide de la valeur de la surface d'échange (calculée en 4.1.2), déterminer la surface au sol occupée par un échangeur de 12,4 m de long.
- b2) Quelle conclusion amène la comparaison des surfaces au sol occupées respectivement par ces deux types d'échangeurs?
- b3) Quels sont finalement les avantages et les inconvénients de ces deux modes de refroidissement?

4.2. Choix du mode de ventilation

On a le choix pour une batterie d'aéroréfrigérants entre deux modes de ventilation : air for  c   et air induit.

On rappelle que pour un ventilateur, la puissance mécanique à fournir est proportionnelle au débit volumique Q_v de l'air traversant le ventilateur.

4.2.1. Comparer les puissances mécaniques à fournir à un ventilateur selon qu'il aspire de l'air à la température

$\theta_{\text{entrée}} = 15\text{ °C}$ (aéroréfrigérant à air forcé) ou de l'air à la température $\theta_{\text{sortie}} = 45\text{ °C}$ (aéroréfrigérant à air pulsé).

4.2.2. D'après le schéma de l'annexe III, quel est le principal inconvénient de la ventilation à air forcé?

4.2.3. Quels sont finalement les avantages et les inconvénients de ces deux modes de ventilation?

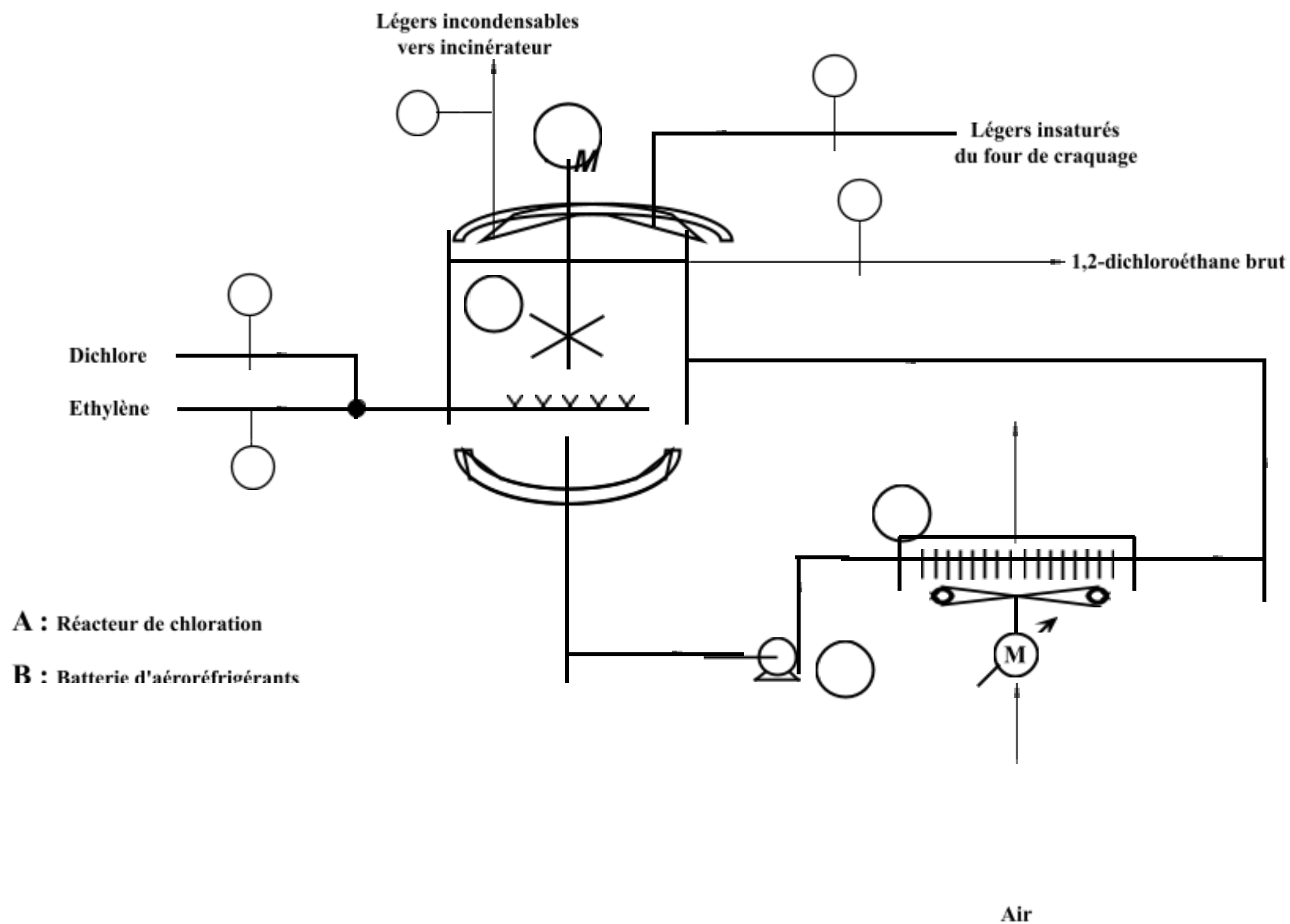
4.3. Contrôle et régulation de la température sur les aéroréfrigérants

Dans la majorité des cas, les aéroréfrigérants sont utilisés pour abaisser la température du fluide circulant dans les tubes du faisceau.

Représenter sur un des deux schémas de l'annexe III (à **rendre avec la copie**), la (ou les) boucle(s) de régulation permettant de maintenir constante, la température du fluide à refroidir.

Annexe I

Schéma du procédé de chloration de l'éthylène



Annexe II (à rendre avec la copie)

Caractéristiques des lignes d'écoulement et données : procédé de chloration de l'éthylène

Produits kg.h ⁻¹	N°de ligne 1	2	3	4	5	Masses molaires M (g.mol ⁻¹)	Capacité thermique molaire $\overline{C_p}$ (J.mol ⁻¹ .°C ⁻¹)
Ethylène						28	44,7
Dichlore						71	34,3
Impuretés dans le dichlore (dihydrogène et gaz inertes)						2 (H ₂)	
1,2-dichloroéthane			75000			99	131,7
Trichloréthène					499,7	131,5	

Chloroéthane						64,5	
Pentachloroéthane						202,5	
Total							

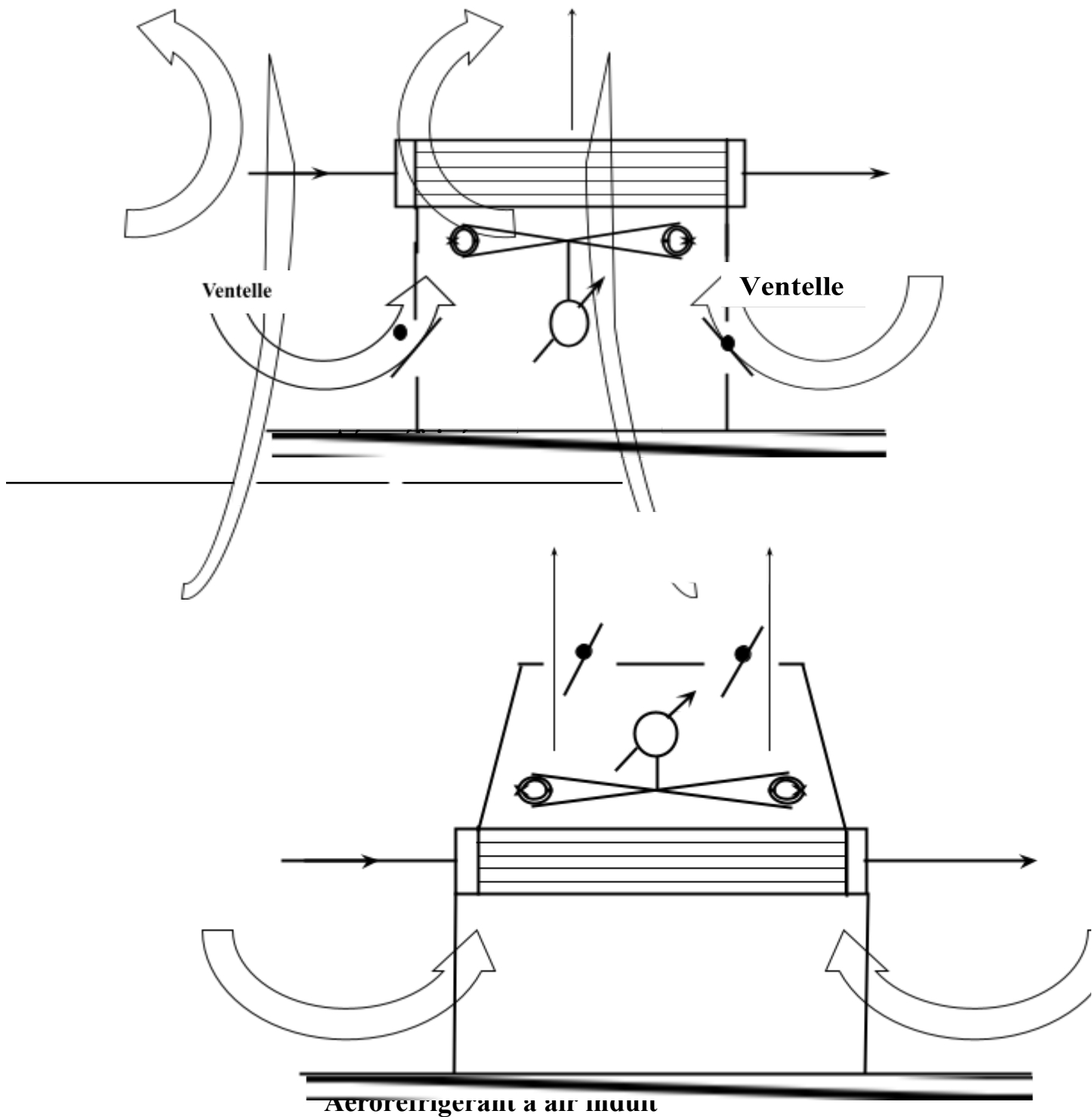
Capacité thermique massique : H_2O $4180 \text{ J.kg}^{-1}\text{C}^{-1}$ Air $1000 \text{ J.kg}^{-1}\text{C}^{-1}$

Masse volumique de l'air : $\rho = 1,29 \text{ kg.m}^{-3}$ dans les conditions normales de température et de pression (C.N.T.P.)

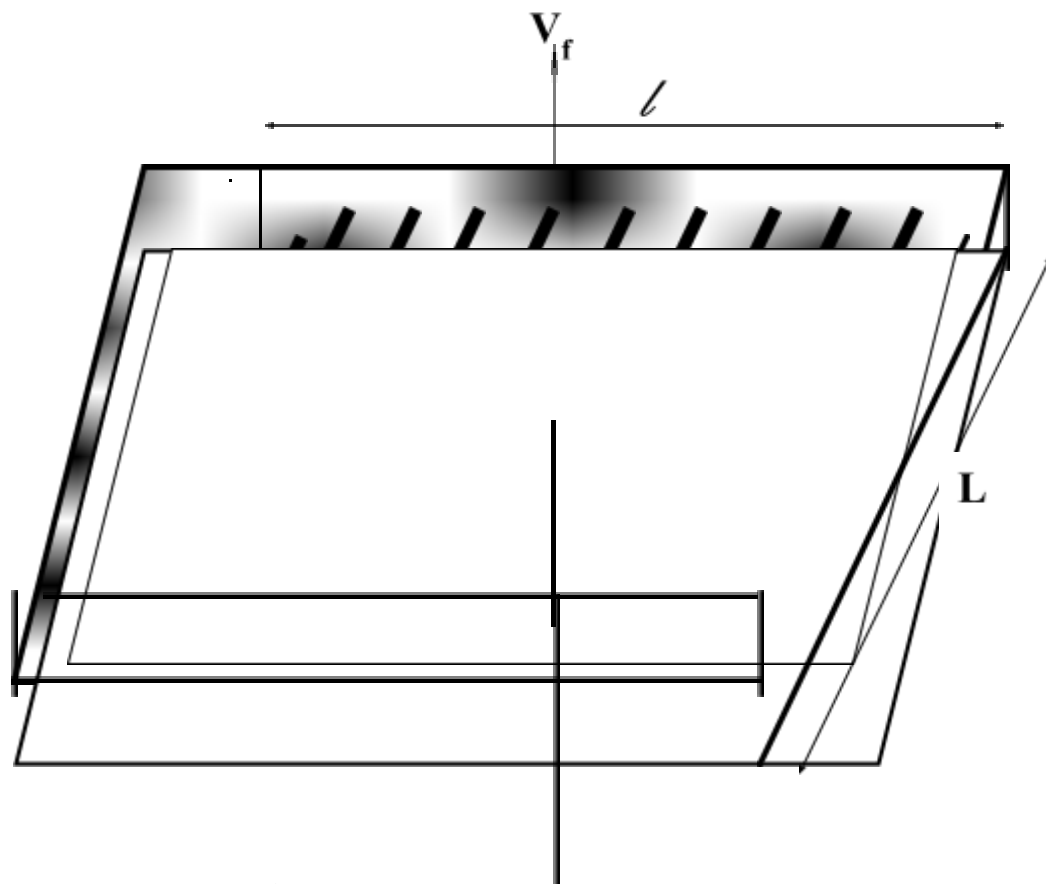
Annexe III (à rendre avec la copie)

Aéroréfrigérants

Différents types d'aéroréfrigérants :



Définition des grandeurs faciales :



Aire faciale = $A_f = L \cdot \ell$

Vitesse faciale = V_f