

DM 14

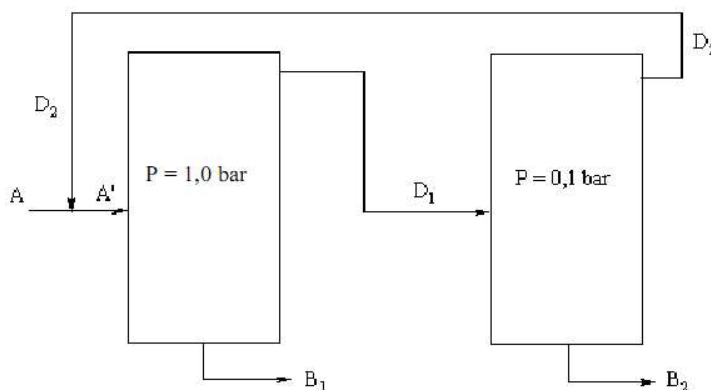
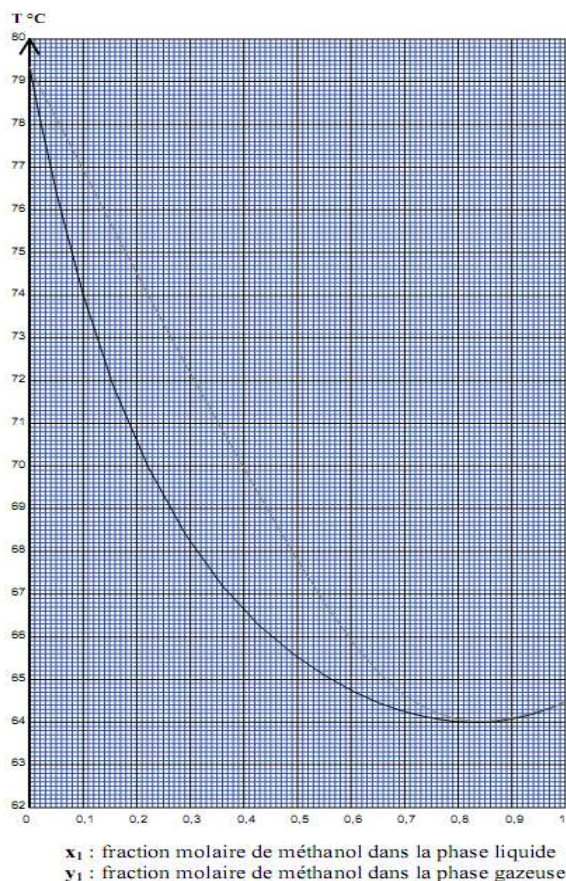
Diagrammes Binaires

I-SEPARATION A 2 COLONNES

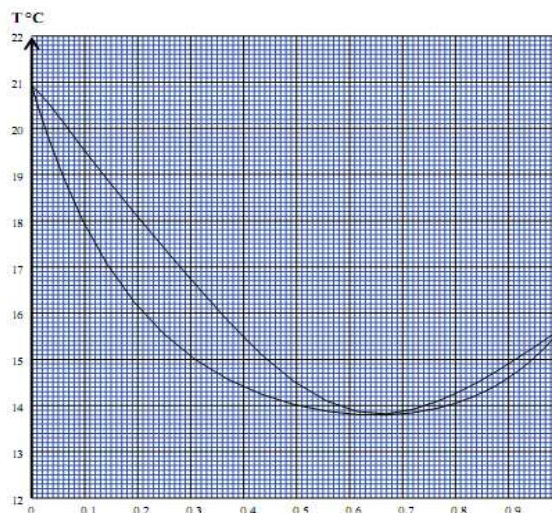
On s'intéresse ici au mélange binaire de méthanol (Composé 1) et de butanone (composé 2). L'installation de la distillation est schématisée ci-dessous et comprend 2 colonnes, fonctionnant à 2 pressions différentes, constantes, de 1,0 bar dans la première colonne et 0,1 bar dans la deuxième colonne. Les diagrammes binaires isobares sont fournis en annexes II et III.

1. Au vu de ces diagrammes, le mélange peut-il être considéré comme idéal ? Pouvait-on le prévoir ?
2. Comment nomme-t-on le mélange correspondant au minimum dans ces diagrammes ?
3. Commenter le fait que l'abscisse du minimum n'est pas la même dans ces 2 diagrammes.

L'alimentation de l'ensemble a un débit A . Dans la première colonne, le distillat sort avec un débit D_1 et une fraction molaire x_{D1} en méthanol. Le résidu en bas de la première colonne sort avec un débit B_1 et une fraction molaire x_{B1} en méthanol. Dans la deuxième colonne, l'alimentation est le distillat de la première colonne. Le distillat de cette deuxième colonne sort avec un débit D_2 et une composition x_{D2} en méthanol. Ce distillat est recyclé dans l'alimentation de la première colonne.

Installation de distillation à deux colonnes à pressions différentes**Annexe II****Diagramme isobare méthanol-butane (P = 1,0 bar)**

4. Grâce aux diagrammes binaires des annexes II et III, et en supposant que les colonnes ont un excellent pouvoir séparateur, quelles seront les compositions du résidu B_1 et du distillat D_1 , si l'alimentation A' est équiolaire en composés 1 et 2.
5. De même, quelles seront les compositions du résidu B_2 et du distillat D_2 ? Quel est l'intérêt de cette installation à 2 colonnes par rapport à une distillation classique à une colonne ?
6. Le débit D_2 vaut $80,8 \text{ kmol.h}^{-1}$ et sa composition en méthanol est $x_{D2} = 0,67$. L'alimentation de la 2^e colonne a un débit $D_1 = 139,1 \text{ kmol.h}^{-1}$ et sa composition en méthanol est $x_{D1} = 0,80$. Par un bilan de matière global et en méthanol, calculer le débit de sortie B_2 ainsi que x_{B2} .
7. L'ensemble des 2 colonnes a un débit A égal à 100 kmol.h^{-1} et une composition $z_A = 0,58$ en méthanol. En déduire la composition du résidu de la première colonne x_{B1} ainsi que le débit B_1 . Conclure sur l'efficacité de la séparation.

Annexe III**Diagramme isobare méthanol-butane (P = 0,1 bar)**

II- EXTRACTION DE L'ESSENCE D'ORANGE PAR HYDRODISTILLATION

L'essence d'orange contient 95% de limonène. On lit dans la littérature que le limonène a une température d'ébullition de 175°C, et que l'hétéroazéotrope avec l'eau est à 97,5°C , sous 1 bar.

1. Proposer l'allure du diagramme binaire liquide /vapeur du mélange eau / limonène, sous 1 bar, binaire dont les liquides sont non miscibles.
2. Rappeler le montage d'hydrodistillation et la condition nécessaire pour que la technique épuise la gangue végétale de son essence.
3. Ecrire l'équilibre "chimique" d'ébullition de l'eau. Exprimer la relation à l'équilibre. Rappeler la loi de Van't Hoff, et en déduire la pression de vapeur saturante de l'eau à 97,5°C.
4. En déduire les coordonnées complètes de l'hétéroazéotrope, et la quantité minimale d'eau nécessaire à l'extraction de 5 g d'essence d'orange à partir d'écorces d'oranges, par hydrodistillation, sous une pression totale de 1 Bar, en assimilant l'essence d'orange à du limonène.

Données :

$$\Delta_{\text{eb}}H^{\circ}_{\text{eau}} = 44 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad T^{\circ}_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}) = 100^{\circ}\text{C}$$

$$M_{\text{limonène}} = 136 \text{ g.mol}^{-1} \quad M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$$

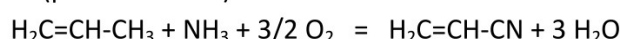
III-L'ACRYLONITRILE, PRECURSEUR D'ADIPONITRILE

L'adiponitrile $\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$ est un intermédiaire clé dans la synthèse du Nylon 6,6. La plus grande unité de production d'adiponitrile d'Europe est située près de Mulhouse (Butachimie, filiale de BASF). Cette unité fournit 35% de la production mondiale d'adiponitrile. À l'échelle mondiale, deux procédés de synthèse sont utilisés : le procédé électrochimique dit Monsanto (environ 30% de la production), et le procédé dit DuPont, dont l'étape-clé est l'hydrocyanation catalytique du buta-1,3-diène (environ 70% de la production).

L'acrylonitrile est le précurseur de l'adiponitrile dans le procédé Monsanto (hydrodimérisation électrochimique).

On va s'intéresser dans ce problème à la purification préalable de l'acrylonitrile.

L'acrylonitrile $\text{H}_2\text{C=CH-CN}$ utilisé dans le procédé étudié est presque exclusivement produit par ammomxydation du propène (procédé Sohio) selon :



En fin de synthèse, un mélange d'acrylonitrile, d'eau et d'acétonitrile $\text{CH}_3\text{-CN}$, espèce chimique issue d'une réaction parasite, est obtenu. Les mélanges acétonitrile/acrylonitrile se comportent comme des mélanges quasi-idéaux. De plus, les mélanges obtenus en fin de synthèse contiennent de l'eau.

La séparation est de ce fait réalisée dans l'industrie par distillation du mélange ternaire en présence d'une grande quantité d'eau. On étudie ici le comportement, sous 1 bar, des mélanges binaires acrylonitrile/acétonitrile, puis acrylonitrile/eau en fonction de la température.

1. Définir un mélange idéal, d'un point de vue mathématique, et d'un point de vue des interactions.

Le diagramme binaire isobare ($P = 1$ bar) théorique des mélanges acrylonitrile/acétonitrile, supposés idéaux, est reproduit figure 2.

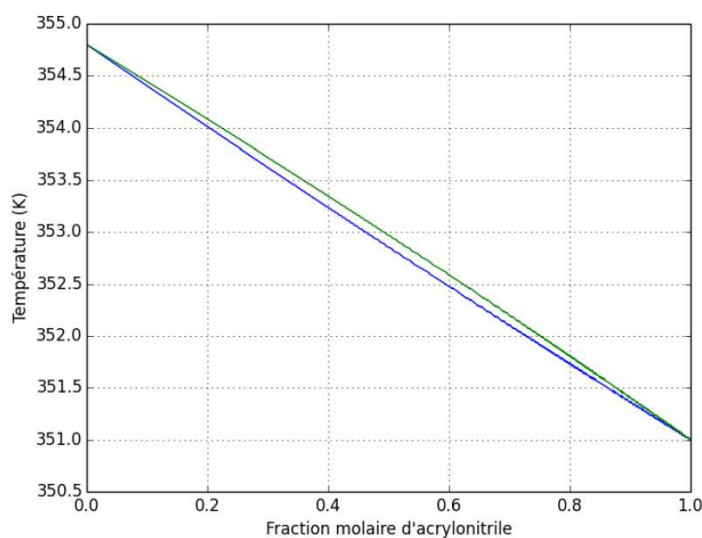


Figure 2 : diagramme binaire théorique liquide/vapeur isobare ($P = 1$ bar) des mélanges acétonitrile/acrylonitrile

2. Reproduire l'allure de ce diagramme et indiquer les phases présentes dans chacun des domaines ainsi que le nom des courbes. Expliquer, en s'appuyant sur le diagramme binaire, pourquoi une distillation efficace de ces mélanges binaires est difficile.

La figure 3 représente une partie du diagramme binaire isobare ($P = 1 \text{ bar}$) liquide-vapeur eau/acrylonitrile.

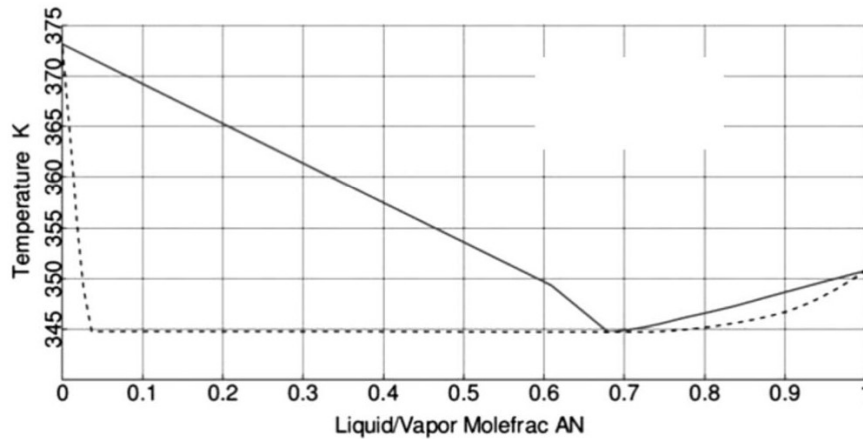


Figure 3 : Extrait du diagramme binaire liquide/vapeur acrylonitrile (AN)/eau

Sur la figure 4 sont représentées les évolutions des solubilités de l'eau dans l'acrylonitrile (AN) et de l'acrylonitrile (AN) dans l'eau en fonction de la température.

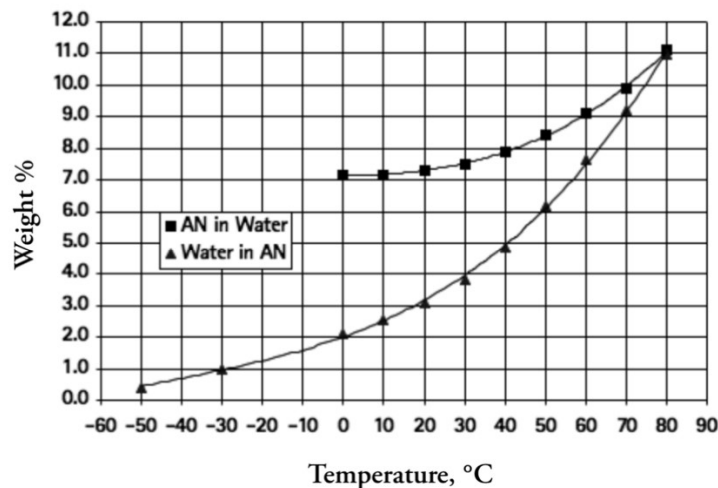


Figure 4 : Évolution des solubilités (en fraction massique) de l'acrylonitrile (AN) dans l'eau et de l'eau dans l'acrylonitrile en fonction de la température

3. On s'intéresse à un mélange acrylonitrile/eau de fraction molaire en acrylonitrile égale à 0,90. Pour ce mélange, déterminer les fractions massiques d'eau et d'acrylonitrile et préciser le nombre et la composition de la (ou des) phase(s) en présence à 20°C ainsi que les proportions des phases en présence, si elles sont au nombre de 2.
4. Reproduire l'allure du diagramme binaire acrylonitrile/eau et le compléter de manière à représenter l'allure de l'ensemble des domaines pour des températures supérieures à 25°C. Préciser sur le diagramme les phases en présence dans chacun des domaines.
(Un diagramme, reproduction incluse, à compléter, est fourni en annexe)
5. Proposer l'allure de la courbe d'analyse thermique pour un mélange eau / acrylonitrile à 80% molaire en acrylonitrile, pour un chauffage de 320 K à 370 K.

ANNEXE (Q 4)

