

BACCALAURÉAT PROFESSIONNEL

INDUSTRIES DE PROCÉDÉS

SESSION 2014

ÉPREUVE **E2** : ÉPREUVE TECHNOLOGIQUE

Sous épreuve **B2** : ÉTUDE D'UN PROCÉDÉ INDUSTRIEL

DOSSIER RESSOURCES

*Le dossier se compose de **10** pages, numérotées de **1/10** à **10/10**
Dès que le dossier vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.*

DOSSIER RESSOURCES		
BACCALAURÉAT PROFESSIONNEL INDUSTRIES DE PROCÉDÉS	E2 : Épreuve technologique Sous-épreuve B2 : Étude d'un procédé industriel	
Session : 2014	Coef : 3	Durée : 3 heures
Repère : 1406-IP T 22 DR	Ce dossier comporte 10 pages	Page 1/10

Fabrication d'un catalyseur à base d'alumine (AlOOH) pour la pétrochimie

Les catalyseurs jouent un rôle essentiel dans la production de carburants « propres » (essence sans plomb, gasoil à basse teneur en soufre...), dans la fabrication de grands intermédiaires pétrochimiques (éthylène, propylène, butène...) ou encore dans la purification de gaz (utilisation dans les pots catalytiques par exemple).

L'alumine peut exister sous différentes formes chimiques (oxyde : Al_2O_3 , hydroxyde : $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou encore oxyde et hydroxyde d'aluminium : AlOOH). Chaque forme cristalline a différentes propriétés chimiques (pH, solubilités dans les acides et bases, ...) et physiques (notamment la dureté*, la densité, la surface spécifique* et son pouvoir adsorbant*).

Dans ce procédé l'alumine utilisée est la **boehmite** (AlOOH).

Le procédé décrit dans le sujet peut se décomposer en **deux parties** :

Première partie :

- la **fabrication du support de catalyseur** à partir de boehmite (poudre blanche).

Ce support pouvant prendre plusieurs aspects (billes, extrudés, poudre...), un seul sera traité dans le sujet : les extrudés (sorte de filaments comparables à des spaghettis coupés en morceaux).

Deuxième partie :

- **Activation du catalyseur** par imprégnation d'un sel métallique en solution pour obtenir l'oxyde métallique. (Réaction d'oxydation).

La fabrication de support de catalyseur Al_2O_3 est de **10 t/jour**.

* voir glossaire page 9/10

BACCALAURÉAT PROFESSIONNEL INDUSTRIES DE PROCÉDÉS	Sous-épreuve B2 : Étude d'un procédé industriel	
Repère : 1406-IP T 22 DR	Session : 2014	Page 2/10

1. Généralités sur les catalyseurs et sur l'alumine

- Définition d'un catalyseur :

Un catalyseur sert à augmenter la vitesse d'une réaction ou à favoriser celle-ci. Il est régénéré en fin de réaction et n'est donc pas considéré comme un réactif, il est généralement introduit en faible quantité par rapport à celui-ci.

La catalyse est dite hétérogène si le catalyseur est solide et la phase réactive est fluide (gaz ou liquide).

- Les propriétés d'un catalyseur :

- **Activité** : capable d'accélérer une réaction.
- **Sélectivité** : favorise et accélère la réaction désirée.
- **Stabilité** : résiste à la désactivation (durée de vie d'un catalyseur).

- Propriétés et autres utilisations de l'alumine :

L'alumine peut prendre plusieurs formes cristallines, c'est un matériau poreux, sa surface spécifique est de l'ordre de 400 m²/g suivant sa structure cristalline.

Les applications de l'alumine sont très diverses et dépendent des propriétés physiques et chimiques des différents types d'alumine :

	Plage de température de fabrication	Dureté de Mohs *	Densité	Porosité, surface spécifique	Domaines d'applications
Boehmite : AlOOH		3,5	3,01	Élevée : 350 m ² /g	Matière 1 ^{ère} à tous les types d'alumines
Alumine calcinée : Al ₂ O ₃	Entre 500 et 1250°C	8	3,9	Élevée : 400 m ² /g	Catalyseurs
Alumine frittée : Al ₂ O ₃	Entre 1650 et 1950°C	8,5	3,5	Faible	Céramiques réfractaires
Alumine fondue : Al ₂ O ₃ (Corindon, saphir)	2050°C	9	3,6	Faible	Abrasifs

* voir glossaire page 9/10

2. Description du procédé

2.1. Préparation du support de catalyseur :

Matières premières : AlOOH pur en poudre. (Boehmite)

Acide nitrique HNO₃ : Solution aqueuse à 50 %.

Utilités et énergies : Air comprimé, Vapeur saturée à 40 bar, Eau déminéralisée (ED), Eau réseau (ER)

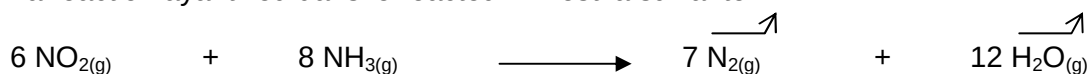
Produit fini : support catalytique : 10 000 Kg/jour d'Al₂O₃ calcinée sous forme d'extrudés de différents diamètres (cylindriques ou trilobés).

- La boehmite (AlOOH) sous forme de poudre est mélangée à une solution d'acide nitrique (l'acide pur représente 3 % du débit d'Al₂O₃ fabriqué) et de l'eau dans un **malaxeur M1** afin d'obtenir une pâte extrudable. Cette étape dure 30 minutes. Une analyse est effectuée sur un échantillon afin de déterminer la perte au feu* de celui-ci.
- La pâte est ensuite dirigée vers une **extrudeuse Z** puis poussée au travers d'une filière afin d'obtenir des extrudés (filaments) cylindriques très fragiles. Leur diamètre dépend de la dimension des trous de la filière.
- Les extrudés sont transportés par un tapis perforé et passent dans un tunnel **sécheur E1** dans lequel circule de l'air chauffé à 200°C. L'air chaud passe à travers la matière en entraînant l'eau contenue ainsi que les particules les plus fines. Le séchage doit être progressif (2 h) pour la rupture des extrudés par retrait de matière.
- L'effluent gazeux chargé d'eau et de particules fines passe dans un **cyclone séparateur S1**. Les particules les plus lourdes sont recyclées vers le malaxeur **M1**. L'air humide chargé des particules les plus fines est dépoussiéré dans un **filtre à manche S2** avant rejet dans l'atmosphère.
- Les extrudés sont **tamisés** après séchage dans **S3** afin d'obtenir la granulométrie voulue. les hors côte sont stockés pour une utilisation ultérieure.
- Les extrudés conformes sont **calcinés** à 500°C dans **K1** pendant 2 heures afin de donner au catalyseur les propriétés physiques attendues. La calcination augmente la dureté* et la surface spécifique* du catalyseur. La réaction de la calcination est la suivante :



- Pendant cette étape, le NO₂ gazeux (provenant de l'acide nitrique) se forme et est traité dans un **réacteur catalytique K2** (ce réacteur traitera également le NO₂ fabriqué au cours de la calcination du catalyseur imprégné dans K5) par de l'ammoniac gazeux (NH_{3(g)}) avant rejet dans l'atmosphère.

La réaction ayant lieu dans le réacteur K2 est la suivante :



* voir glossaire page 9/10

BACCALAURÉAT PROFESSIONNEL INDUSTRIES DE PROCÉDÉS	Sous-épreuve B2 : Étude d'un procédé industriel	
Repère : 1406-IP T 22 DR	Session : 2014	Page 4/10

2.2. Activation du catalyseur par imprégnation du support catalytique avec un sel métallique

Matières premières : Support de catalyseur précédemment fabriqué : Alumine calcinée Al_2O_3 déshydraté.

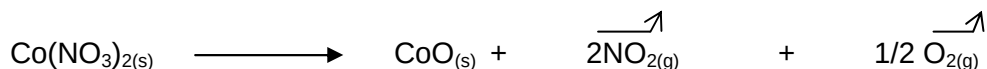
Solution aqueuse de Nitrate de Cobalt à 17 %.Titre exprimé en CoO (oxyde de Cobalt).

Utilités et énergies : Air comprimé, Vapeur saturée à 40 bar, Eau déminéralisée (ED), Eau réseau (ER)

Produit fini : Catalyseur activé : Alumine sous forme d'extrudés de différents diamètres imprégnée d'un oxyde métallique (CoO dans le procédé décrit).

- Le support de catalyseur va être **imprégné** dans une cuve agitée **K3** munie de jets pulvérisateurs. **
- On laisse ensuite le mélange pendant 2 heures dans une cuve **K4** pour laisser migrer le nitrate de cobalt dans le support catalytique. Cette étape s'appelle le **mûrissement**.
- Le catalyseur imprégné passe 2 heures dans un sécheur rotatif **E2** dans lequel circule de l'air à 250°C. L'air chaud et humide est évacué vers l'atmosphère.
- Le catalyseur imprégné subit une deuxième **calcination** à 500°C dans **K5** pendant 2 h pour transformer le sel métallique $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en oxyde métallique CoO. (Molécule active dans le produit fini) Cette calcination produit du $\text{NO}_{2(g)}$ qui est traité dans **K2** avant rejet dans l'atmosphère.

La réaction de calcination est la suivante :



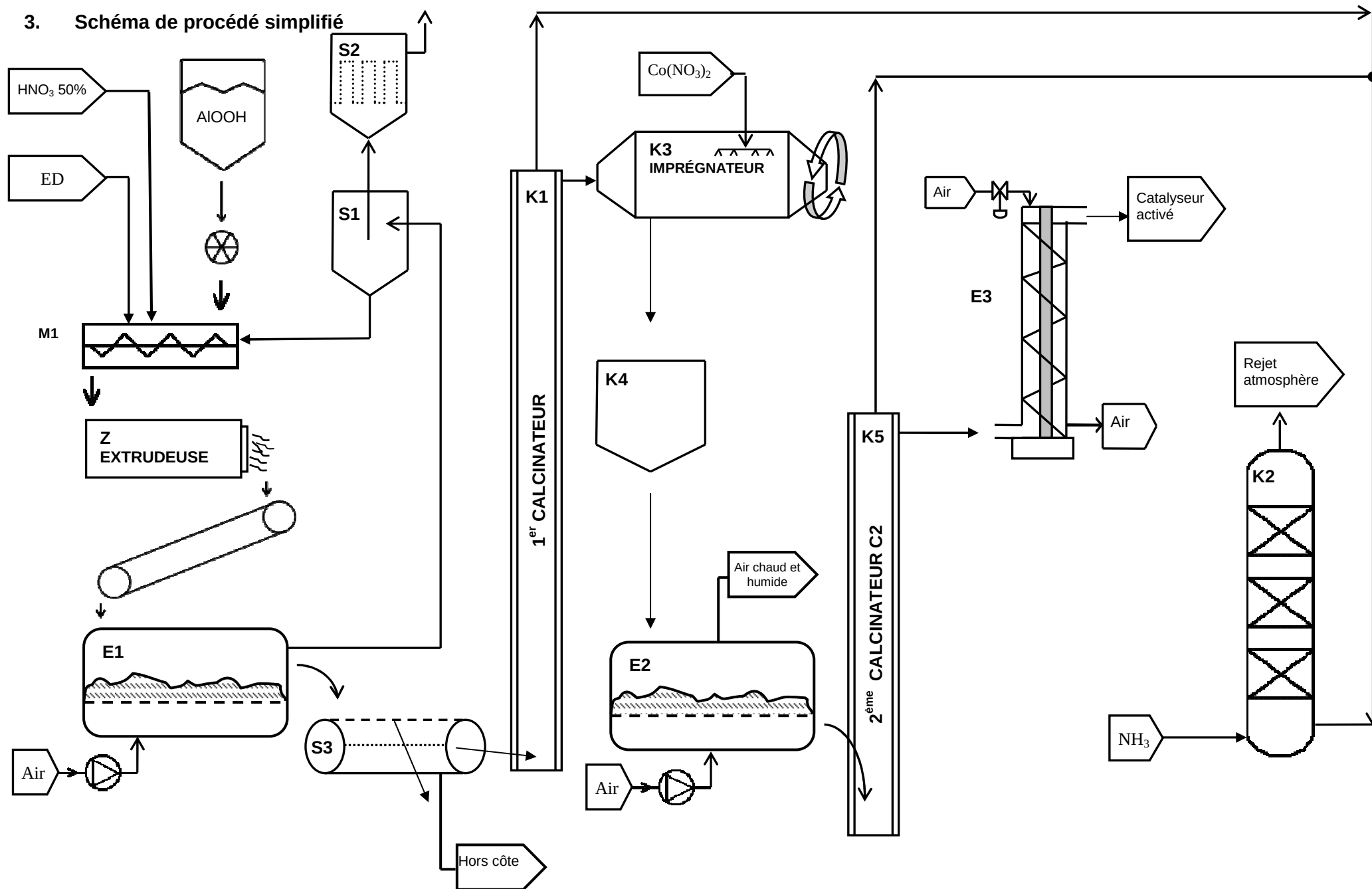
- Le catalyseur activé est **refroidi** à 25°C dans un élévateur hélicoïdal vibrant E3, ventilé.

Le schéma de procédé simplifié est donné à la page suivante.

Remarque : les boucles de régulation ne sont pas représentées.

** La quantité de solution à pulvériser dépendra du **volume de saturation** du catalyseur.
Ce critère est déterminé par essais de laboratoire sur un échantillon en mesurant la quantité d'eau absorbée par unité de masse.

3. Schéma de procédé simplifié



4. Extraits fiches toxicologiques

Fiche produit : NO₂ : Dioxyde d'azote



- **Phrase(s) R**
- **Phrase(s) S**
- : T+ : Très toxique
C : Corrosif
O : Comburant
- : R8 : Favorise l'inflammation des matières combustibles.
R26 : Très toxique par inhalation.
R34 : Provoque des brûlures.
- : S1 : Conserver sous clé.
S9 : Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.
S17 : Tenir à l'écart des matières combustibles.
S26 : En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.
S36/37/39 : Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux/du visage.
S45 : En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

Conseils de prudence

Prévention :

P220 - Tenir à l'écart des matières combustibles.

P260 - Ne pas respirer les gaz, vapeurs.

P280 - Porter des gants de protection, des vêtements de protection, un équipement de protection des yeux, du visage.

Premiers secours

Description des premiers secours :

- Inhalation : Déplacer la victime dans une zone non contaminée, en s'équipant d'un appareil respiratoire autonome individuel (ARI). Maintenir la victime au chaud et au repos. Appeler un médecin.

Pratiquer la respiration artificielle si la victime ne respire plus.

- Contact avec la peau : Enlever les vêtements contaminés. Asperger la zone contaminée avec de l'eau pendant au moins 15 minutes.

- Contact avec les yeux : Rincer immédiatement et abondamment les yeux avec de l'eau pendant au moins 15 minutes.

- Ingestion : L'ingestion n'est pas considérée comme un mode d'exposition possible.

Principaux symptômes et effets, aigus et différés :

Peut causer des brûlures chimiques sévères de la peau et de la cornée. Prévoir un traitement de premier secours immédiatement disponible. Demander l'avis médical avant d'utiliser le produit.

Mesures de lutte contre l'incendie

Moyens d'extinction : Agents d'extinction appropriés : Tous les agents d'extinction connus peuvent être utilisés.

Toxicologie :

Dioxyde d'azote : VLE - France [mg/m³] : 6

Dioxyde d'azote : VLE - France [ppm] : 3

Toxicité aiguë : Œdème pulmonaire retardé mortel, possible.

Inhalation par les rats CL50 [ppm/4h] : 57,5

Corrosion cutanée / irritation cutanée : Sévère brûlure de la peau à concentration élevée

Lésions oculaires graves/irritation : Sévère brûlure des yeux à concentration élevée.

Sensibilisation respiratoire ou cutanée : Pas d'effet connu avec ce produit

Matières incompatibles

Peut réagir violemment avec les agents réducteurs.

Peut réagir violemment avec les matières combustibles.

Réagit avec l'eau pour former des acides corrosifs.

Peut réagir violemment avec les alcalins.

BACCALAURÉAT PROFESSIONNEL INDUSTRIES DE PROCÉDÉS	Sous-épreuve B2 : Étude d'un procédé industriel	
Repère : 1406-IP T 22 DR	Session : 2014	Page 7/10

Fiche produit : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$: Nitrate de Cobalt

Propriétés physiques et chimiques

Aspect : Solide poudreux ou en cristaux, rouge pâle

Point de fusion: 57°C

Densité (20/4): 1,87



Incompatibilité :

Ce produit est incompatible avec ces substances: Les substances organiques, les agents réducteurs, le carbone.

Produits de décomposition

Décomposition thermique: oxydes d'azote.

Conseils de prudence

• Prévention :

P285: Lorsque la ventilation locale est insuffisante, porter un équipement de protection respiratoire.

P280: Porter des gants de protection, des vêtements de protection, un équipement de protection des yeux, du visage.

Phrase(s) R :

R49 : Peut provoquer le cancer par inhalation.

R42/43 : Peut entraîner une sensibilisation par inhalation et par contact avec la peau.

R68 : Possibilité d'effets irréversibles.

Phrase(s) S :

S53 : Eviter l'exposition - se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation.

S45 : En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin

Premiers secours

Description des premiers secours :

- Inhalation : Déplacer la victime dans une zone non contaminée, en s'équipant d'un appareil respiratoire autonome individuel (ARI). Maintenir la victime au chaud et au repos. Appeler un médecin. Pratiquer la respiration artificielle si la victime ne respire plus.
- Contact avec la peau : Enlever les vêtements contaminés. Asperger la zone contaminée avec de l'eau pendant au moins 15 minutes.
- Contact avec les yeux : Rincer immédiatement et abondamment les yeux avec de l'eau pendant au moins 15 minutes.
- Ingestion : En cas d'ingestion, rincer la bouche avec de l'eau. En cas de symptômes inhabituels, consulter un médecin.

Mesures de lutte contre l'incendie

Moyens d'extinction : Agents d'extinction appropriés : Tous les agents d'extinction connus peuvent être utilisés.

Toxicologie :

D1B Matière toxique ayant des effets immédiats graves

léthalité aiguë : DL50 orale (rat) = 434 mg/kg.

D2A Matière très toxique ayant d'autres effets toxiques

cancérogénicité : CIRC groupe 2B; sensibilisation des voies respiratoires chez l'humain.

D2B Matière toxique ayant d'autres effets toxiques sensibilisation de la peau chez l'humain.

BACCALAURÉAT PROFESSIONNEL INDUSTRIES DE PROCÉDÉS		Sous-épreuve B2 : Étude d'un procédé industriel	
Repère : 1406-IP T 22 DR		Session : 2014	Page 8/10

5. GLOSSAIRE :

Dureté : Échelle de Mohs :

L'échelle de Mohs : permet de classer les minéraux suivant leur dureté. Elle est basée sur dix minéraux facilement disponibles. On doit procéder par comparaison (capacité de l'un à rayer l'autre) avec deux autres minéraux dont on connaît déjà la dureté.

L'échelle va de 1 : matériau le plus friable (le talc) à 10 : matériau le plus dur (le diamant).

Dureté	Minéral	Composition chimique
1	<u>Talc</u> , friable sous l'ongle	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
2	<u>Gypse</u> , rayable avec l'ongle	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
3	<u>Calcite</u> , rayable avec une pièce en <u>cuivre</u>	$CaCO_3$
4	<u>Fluorine</u> , rayable (facilement) avec un <u>couteau</u>	CaF_2
5	<u>Fluorapatite</u> , rayable au couteau	$Ca_5(PO_4)_3F$
6	<u>Orthose</u> , rayable à la <u>lime</u> , par le <u>sable</u>	$KAlSi_3O_8$
7	<u>Quartz</u> , raye une <u>vitre</u>	SiO_2
8	<u>Topaze</u> , rayable par le <u>carbure de tungstène</u>	$Al_2SiO_4F_2$
9	<u>Corindon</u> , rayable au <u>carbure de silicium</u>	Al_2O_3
10	<u>Diamant</u> , rayable avec un autre diamant	C

Frittage :

Procédé consistant à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme une cohésion et une densification de la matière.

Perte au feu :

Perte de poids d'un produit par chauffage à l'air à une température de 1000°C pendant 2h. La perte représente l'eau et le NO_2 dégagé pendant le chauffage.

Pouvoir adsorbant :

L'**adsorption**, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides (**adsorbats**) se fixent sur une surface solide (**adsorbant**).

Surface spécifique :

Elle désigne la superficie réelle de la surface d'un objet par opposition à sa **surface apparente**. Cela a une grande importance pour les phénomènes faisant intervenir les surfaces, comme l'adsorption, l'absorption ou les échanges de chaleur. On l'exprime en général en surface par unité de masse, en mètre carré par gramme (m^2/g).

6. FORMULAIRE / DONNEES :**Masses molaires en kg/kmol (ou g/mol) :**

Produits	AlOOH	Al ₂ O ₃	H ₂ O	Co(NO ₃) ₂	CoO	NO ₂	O ₂	N ₂	NH ₃
M	60	102	18	182,9	74,9	46	32	28	17

Schémathèque :

Ventilateur



: Transmetteur de température



: Régulateur de température



: Transmetteur de débit



: Régulateur de débit



: Transmetteur de pression



: Régulateur de pression

Formulaire : $Q_n = Q_m / M$ avec :

Q_n débit molaire en kmol/h ;
 Q_m : débit massique en kg/h ;
 M : masse molaire en kg/mol.