



**LE RÉSEAU DE CRÉATION  
ET D'ACCOMPAGNEMENT PÉDAGOGIQUES**

**Ce document a été numérisé par le Canopé de l'académie de Bordeaux  
pour la Base nationale des sujets d'Examens de l'enseignement professionnel.**

Ce fichier numérique ne peut être reproduit, représenté, adapté ou traduit sans autorisation.

# BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR

## CHIMISTE

### Génie Chimique

#### SESSION 2014

**Durée : 3 heures**

**Coefficient : 3**

**Matériel autorisé :**

Sont autorisées 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 du 16/11/99).

**Tout autre matériel est interdit.**

**Aucun document autorisé.**

**Documents à rendre avec la copie :**

- Annexe 1, page 8/9.

**Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.**

**Le sujet comporte 9 pages, numérotées de 1 à 9.**

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE		Session 2014
GÉNIE CHIMIQUE	Code Sujet : 14-CHGEN-P	Page 1 sur 9

# PRODUCTION DE L'HYDROQUINONE

## INTRODUCTION :

Le 1,4-dihydroxybenzène, aussi appelé hydroquinone,  $C_6H_4(OH)_2$ , est un composé organique aromatique apparenté au phénol  $C_6H_5OH$ .

L'hydroquinone se présente sous forme d'une poudre solide dans les conditions normales de pression et de température. C'est un intermédiaire en synthèse organique notamment pour la préparation de produits pharmaceutiques et d'anti-oxydants à usage industriel ou alimentaire. En synthèse des polymères, l'hydroquinone sert d'inhibiteur afin de prévenir une polymérisation prématurée du monomère, due par exemple au dioxygène de l'air qui peut amorcer la polymérisation.

L'hydroquinone, comme le phénol, est toxique et provoque des irritations locales ; son absorption peut entraîner la mort. Peu biodégradable et toxique pour les poissons, elle est dangereuse pour les écosystèmes, en particulier pour les eaux.

## PRINCIPE GÉNÉRAL :

L'hydroquinone est fabriquée en phase liquide par action de l'eau oxygénée sur le phénol. Le taux de conversion (global) du phénol est de 80 %. Le mélange réactionnel effluent est ensuite dirigé vers les installations de séparation.

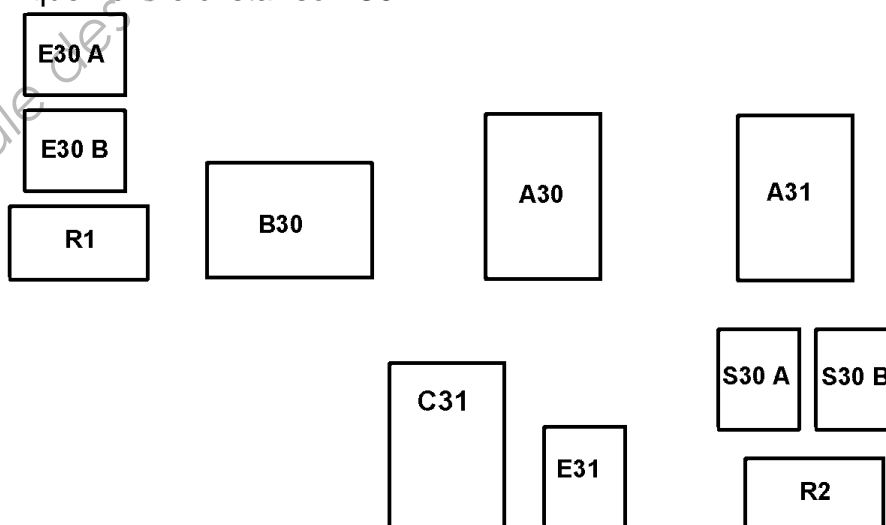
Les réactifs qui n'ont pas réagi et les produits formés sont séparés par distillation. La solution aqueuse d'hydroquinone est envoyée dans une installation de concentration.

L'hydroquinone solide est obtenue par évaporation, cristallisation, essorage et séchage.

L'étude porte sur le principe de production et sur quelques points-clés de l'opération de cristallisation, en particulier le schéma de l'atelier et finalement le circuit de pompage alimentant l'installation en eau de refroidissement.

## I. SCHÉMA « PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA CRISTALLISATION »

En tenant compte des indications ci-dessous et en équipant les appareils des différents organes de contrôle et de sécurité nécessaires au bon fonctionnement de l'unité ; représenter, sur une copie double quadrillée  $5 \times 5$ , le schéma de fabrication correspondant à la partie FONCTIONNEMENT DE LA CRISTALLISATION PAR REFROIDISSEMENT, c'est-à-dire impliquant les appareils : **B30** ; **E30A** ; **E30B** ; **R1** ; **A30** ; **A31** ; **S30A** ; **S30B** ; **R2** ; **E31** et uniquement le cristalliseur **C31**.



L'installation fonctionne en continu et à pression atmosphérique. L'essorage, puis le séchage et le stockage des cristaux et des eaux-mères ne sont pas à représenter.

Une solution aqueuse contenant l'hydroquinone est introduite en continu dans un bouilleur horizontal **B30**. Dans ce bouilleur, une faible proportion de légers résidus se vaporise. Le débit d'alimentation de la solution aqueuse est asservi au niveau de la solution dans ce bouilleur.

La vapeur de chauffe est injectée dans une épingle chauffante. Le mélange est porté à ébullition sous agitation et une partie de l'eau est éliminée par distillation simple sous pression atmosphérique. Après condensation et refroidissement respectivement dans les échangeurs tubulaires horizontaux **E30A** et **E30B**, le distillat est collecté dans un réservoir **R1**.

Le mélange concentré issu de **B30** est introduit par une pompe à un débit régulé vers le réacteur **A30** qui permet d'ajuster le *pH* de la solution par ajout d'un réactif. Le neutraliseur **A30** est un réacteur à double enveloppe au sein duquel la température est maintenue constante, afin d'éviter la prise en masse.

À la sortie de **A30**, la solution neutralisée est dirigée par une pompe centrifuge montée en charge vers un mélangeur **A31**. Le niveau du neutraliseur **A30** est maintenu constant. Le mélangeur **A31** dispose d'une double enveloppe et sa température est contrôlée ; il reçoit, par l'intermédiaire d'une trémie, du noir animal solide chargé d'adsorber les impuretés.

La suspension obtenue est soutirée à la partie inférieure du mélangeur **A31** ; elle est introduite au moyen d'une pompe volumétrique dans les filtres discontinus (de type Büchner) **S30A** et **S30B** montés en parallèle. Le noir animal solide est séparé puis stocké (réservoir à ne pas représenter).

Le filtrat issu de **S30A** et **S30B** est collecté dans le réservoir **R2** et transporté sous un débit constant vers un échangeur tubulaire vertical **E31** dont le rôle est d'amener le mélange à sa température de saturation. Le débit de l'eau de refroidissement qui circule à co-courant dans la calandre de **E31** est asservi à la température de sortie du mélange d'hydroquinone et d'eau.

La sortie de **E31** s'écoule dans un mélangeur refroidisseur **C31**. Cet appareil est une simple cuve à double enveloppe qui permet de refroidir le mélange à sa température de sursaturation pour assurer la germination. Le niveau de liquide dans **C31** est maintenu constant.

L'effluent de **C31** passe ensuite dans une série de cinq cristalliseurs (cuves à double enveloppe) : **C32** ; **C33** ; **C34** ; **C35** ; **C36**. Leur rôle est de cristalliser l'hydroquinone en plusieurs étapes par refroidissements successifs contrôlés.

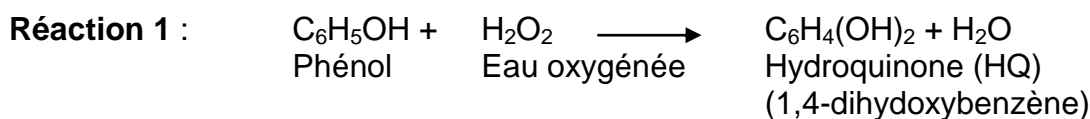
Un dernier mélangeur **C36** permet le mûrissement des cristaux par séjour, sans variation de température.

La suspension finale alimente le cycle d'essorage, puis le séchage et le stockage des cristaux et des eaux-mères qui ne sont pas à représenter.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE		Session 2014
GÉNIE CHIMIQUE	Code Sujet : 14-CHGEN-P	Page 3 sur 9

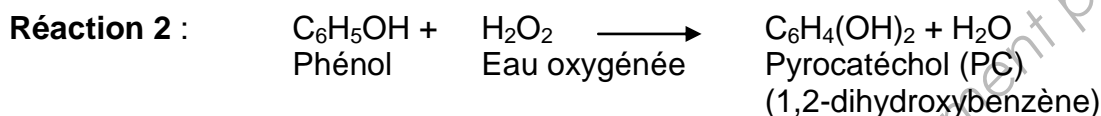
## II. ÉTUDE DE LA PRODUCTION DE L'HYDROQUINONE

La réaction se déroule en phase liquide ; l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) réagit directement sur le phénol. L'eau oxygénée est introduite dans le réacteur avec le même débit molaire que le phénol. Le débit de 1,4-dihydroxybenzène ou hydroquinone (HQ) sortant du réacteur est de  $1000 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ . Seules les trois réactions suivantes sont prises en compte.

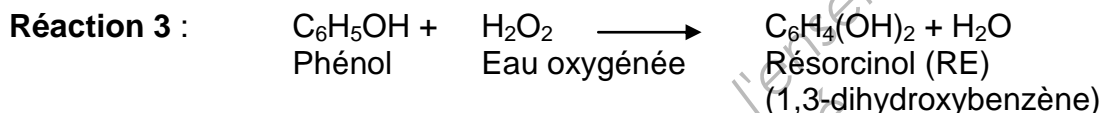


La sélectivité de cette réaction à partir du phénol pour produire de l'hydroquinone (notée HQ) est  $\sigma_1 = 30 \%$ .

La **réaction 1** s'accompagne de deux réactions secondaires parallèles qui consomment aussi du phénol.



La sélectivité de cette réaction à partir du phénol pour produire du pyrocatechol (noté PC) est  $\sigma_2 = 60 \%$ .



La sélectivité de cette réaction à partir du phénol pour produire du résorcinol (noté RE) est  $\sigma_3 = 10 \%$ .

On rappelle que le taux de conversion global  $\tau$  du phénol est égal à  $80 \%$ . En utilisant les données figurant dans **l'annexe 1, page 8/9**, répondre aux questions suivantes, puis compléter le tableau de **l'annexe 1, page 8/9 (à rendre avec la copie)**.

**2.1.** En tenant compte de la valeur de  $\sigma_1$ , sélectivité de la réaction 1, vérifier que le débit molaire de phénol converti est égal à  $3,03 \times 10^4 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$ .

**2.2.** Déterminer les débits massiques de phénol et d'eau oxygénée à l'entrée et à la sortie du réacteur

**2.3.** Déterminer les débits molaire et massique de phénol transformé en pyrocatechol (PC) et de phénol converti en résorcinol (RE).

**2.4.** Finir de compléter le tableau de **l'annexe 1, page 8/9 (à rendre avec la copie)**. Vérifier que le bilan massique pour l'ensemble des réactions est équilibré.

**2.5.** Calculer le rendement de la production en hydroquinone (HQ).

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE		Session 2014
GÉNIE CHIMIQUE	Code Sujet : 14-CHGEN-P	Page 4 sur 9

### III. ÉTUDE SIMPLIFIÉE DE LA CRISTALLISATION DE L'HYDROQUINONE ANHYDRE

L'hydroquinone est cristallisée après concentration par évaporation. Le mélange est étudié comme un mélange binaire, supposé ne plus contenir que de l'hydroquinone et de l'eau. Par souci de simplification, l'étude de la cristallisation est réalisée dans le cas d'un cristalliseur unique fonctionnant en continu.

Le débit  $A$  de la solution concentrée est de  $3,0 \times 10^3 \text{ kg.h}^{-1}$ .

**3.1.** On considère que la solution concentrée est une solution saturée en hydroquinone à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Déterminer alors le titre massique en hydroquinone à partir de la solubilité.

**3.2.** La solution concentrée est refroidie à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  afin d'obtenir des cristaux. Déterminer le titre massique du filtrat en hydroquinone.

**3.3.** Le taux d'humidité  $\tau_H$  d'un solide est défini comme le rapport de la masse d'eau (exprimée en kilogramme), contenue dans le solide humide, par kilogramme de solide sec. Les cristaux d'hydroquinone obtenus ont un taux d'humidité de 0,2. Calculer le titre massique en hydroquinone correspondant.

**3.4.** À l'aide des bilans global et partiel en hydroquinone, calculer le débit massique  $F$  du filtrat ainsi que le débit massique  $C$  des cristaux humides récupérés à l'issue de l'essorage.

**3.5.** Déterminer le rendement de la cristallisation.

**3.6.** Calculer le flux de chaleur transféré lors de cette cristallisation.

**3.7.** Évaluer le débit d'eau nécessaire pour évacuer cette quantité de chaleur, sachant que la variation de température de l'eau ne doit pas excéder  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **DONNÉES :**

• Solubilité de l'hydroquinone :

Température en $^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50	60	70	80
Solubilité (en g, pour 100 g d'eau)	5,1	6,7	8,5	11,8	18,0	26,1	36,2	47,2

• Enthalpie de cristallisation de l'hydroquinone :  $\Delta_{\text{crist}} H^0 = -210 \text{ kJ.kg}^{-1}$

• Capacité thermique massique de la solution aqueuse d'hydroquinone :  
 $c_{\text{sol}} = 3,9 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

• Capacité thermique massique de l'eau liquide :  $c_{\text{eau}} = 4,2 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

#### IV. CIRCUIT DE POMPAGE

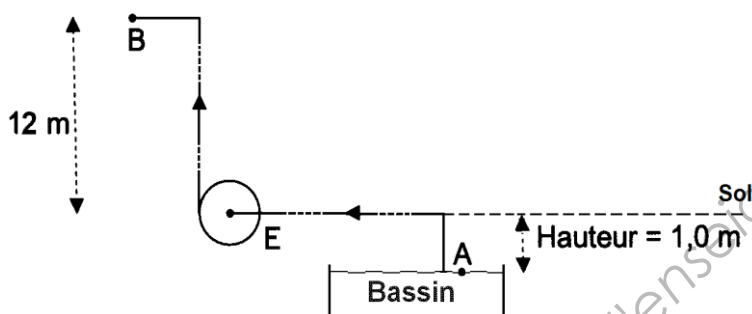
L'eau est soutirée au moyen d'une pompe centrifuge, posée au sol, à partir d'un bassin de grande dimension (point **A**). La surface de l'eau est à un mètre en dessous du sol. Le niveau de l'eau est supposé constant.

Le circuit d'alimentation de la pompe est constitué de plusieurs équipements d'une longueur équivalente à 56 m et de plusieurs portions de canalisation dont les longueurs droites cumulées sont égales à 23 m.

Le circuit de refoulement de la pompe est, quant à lui, constitué de plusieurs équipements d'une longueur équivalente à 185 m et de plusieurs portions de canalisation dont les longueurs droites cumulées valent 150 m.

Le point d'injection de l'eau est situé à 12 m au-dessus du sol (point **B**) ; on y considèrera la pression égale à la pression atmosphérique.

#### Repérage partiel du circuit de pompage :



4.1. Déterminer  $u$ , la vitesse moyenne de l'eau dans la canalisation, et le nombre de Reynolds, pour un débit d'eau de  $23 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ .

En déduire le régime d'écoulement.

La vitesse moyenne d'écoulement à la surface libre du bassin de grandes dimensions (point **A**) est considérée comme nulle.

4.2. En utilisant le diagramme de MOODY, fourni en **annexe 2 page 9/9**, évaluer la valeur de  $\lambda$ , le coefficient de frottement de ce circuit (ou nombre de DARCY). Les tubes utilisés sont en acier.

4.3. Calculer la perte de charge générale de chacune des deux portions du circuit et la perte de charge du circuit complet (en m de liquide).

4.4. La pompe centrifuge, posée au sol, assure correctement un débit d'eau de  $23 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Déterminer la hauteur manométrique totale de cette pompe.

4.5. Appliquer l'équation de Bernoulli sur la portion d'aspiration du circuit de pompage.

En déduire l'expression  $P_{ASP}$  de la pression à l'aspiration de la pompe et déterminer sa valeur.

4.6. Déterminer la différence entre la pression d'aspiration du liquide et la pression de vapeur saturante, appelée NPSH disponible (Net positive suction head) en utilisant la relation suivante :

$$\text{NPSH disponible} = \frac{P_{ASP}}{\rho g} - \frac{P_{eau}^{sat}}{\rho g}, \text{ en mètre de colonne d'eau.}$$

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Session 2014
GÉNIE CHIMIQUE	Code Sujet : 14-CHGEN-P
	Page 6 sur 9

4.7. Dans les conditions d'utilisation, le fournisseur de la pompe indique que le NPSH requis demeure inférieur à 2 m de colonne d'eau.

Conclure sur le risque de cavitation.

### DONNÉES

- Masse volumique de l'eau liquide :  $\rho = 1,0 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$
- Viscosité dynamique de l'eau liquide :  $\eta = 1,0 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$
- Perte de charge :  $J$  (m de liquide) :  $J = \lambda \frac{L}{D} \times \frac{u^2}{2g}$
- Diamètre des canalisations (aspiration et refoulement) :  $D = 65 \text{ mm}$
- Pression de vapeur saturante de l'eau :  $P_{\text{eau}}^{\text{sat}} = 23 \text{ mbar}$
- Pression atmosphérique :  $P = 1,01 \text{ bar}$
- Accélération de la pesanteur :  $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$



## Annexe 1 : PRODUCTION DE L'HYDROQUINONE

À rendre avec la copie

Composé	Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>	Débit entrant (influent)		Débit sortant (effluent)	
		kg.h <sup>-1</sup>	mol.h <sup>-1</sup>	kg.h <sup>-1</sup>	mol.h <sup>-1</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	94				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34				
Hydroquinone (HQ)	110				
Pyrocatechol (PC)	110				
Résorcinol (RE)	110				
H <sub>2</sub> O	18				
<b>TOTAL</b>	////////		////////		////////

## Annexe 2 : Diagramme de MOODY

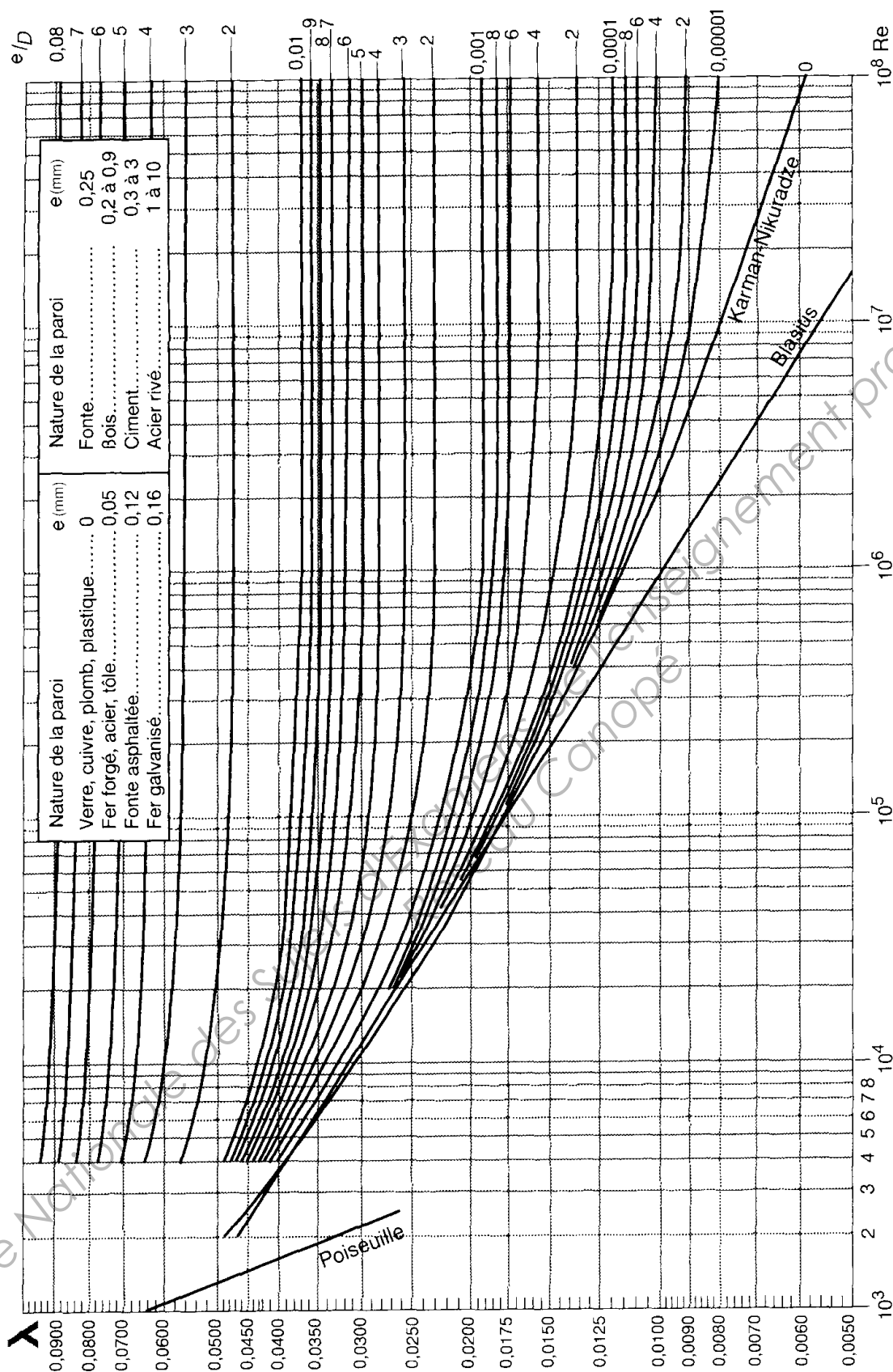


Diagramme de Moody : nombre de Darcy en fonction du nombre de Reynolds et de la rugosité