



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

**Ce document a été mis en ligne par le Canopé de l'académie de Montpellier
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

GENIE CHIMIQUE

SESSION 2016

Durée : 3 heures
Coefficient : 3

Matériel autorisé :

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

Document autorisé :

- Schémathèque

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet comporte 5 pages, numérotées de 1 à 5.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code Sujet : 16-CHGEN-P	Session 2016
GENIE CHIMIQUE		Page 1 sur 5

FABRICATION DU PEROXYDE D'HYDROGENE

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Elle est principalement utilisée comme agent blanchissant et comme désinfectant.

Dans le procédé de fabrication étudié, le peroxyde d'hydrogène est synthétisé en continu par action du dioxygène sur du dihydrogène, grâce à un cycle de réactions mettant en œuvre un composé organique : la 2-éthylantraquinone, notée EAQ. La EAQ est un solide insoluble dans l'eau.

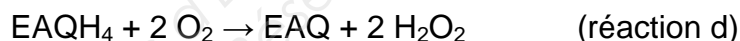
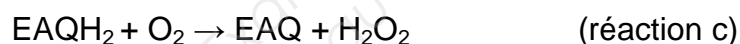
La EAQ est dissoute dans un mélange de solvants organiques et le mélange est stocké dans le réservoir **T**.

On appellera « **solution de travail** » la solution organique contenant le mélange de solvants organiques, la EAQ et ses dérivés hydrogénés ($EAQH_2$ et $EAQH_4$).

La première réaction de ce procédé a lieu dans un hydrogénateur **H**. La EAQ réagit avec le dihydrogène gazeux à pression atmosphérique, à 45 °C et en présence d'un catalyseur (palladium sur grains d'alumine) pour former les composés hydrogénés $EAQH_2$ et $EAQH_4$. Les équations des réactions d'hydrogénation sont les suivantes :

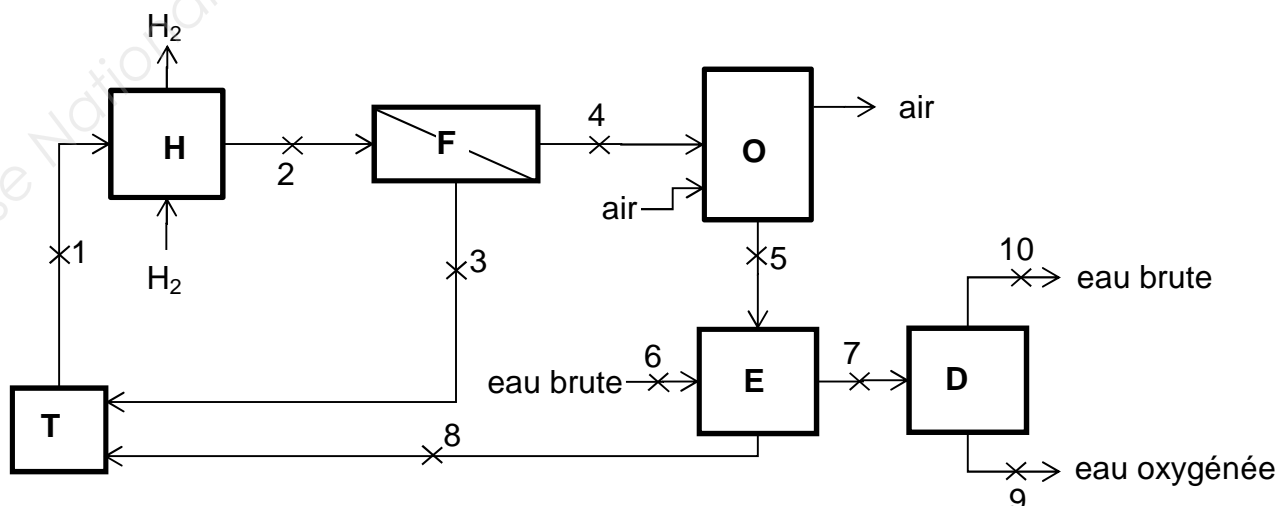


Après filtration tangentielle dans le filtre à membrane **F** pour récupérer le catalyseur solide, « la solution de travail » est envoyée dans un oxydateur **O**, colonne à garnissage traversée par de l'air comprimé à 3 bars. Les composés $EAQH_2$ et $EAQH_4$ sont oxydés selon les réactions d'équations :



Le peroxyde d'hydrogène est alors extrait de la solution de travail par de l'eau dans une colonne d'extraction **E** et le raffinat est recyclé dans **T**. La solution aqueuse est ensuite concentrée dans une colonne à distiller sous vide **D**.

Le schéma de principe donné ci-dessous résume ce procédé de fabrication de H_2O_2 :



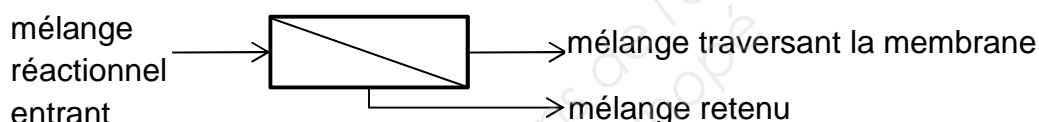
Le **tableau 1 page 5** indique les débits molaires (en kmol/h) de chaque composé en plusieurs points du schéma (points 1 à 8). Ce tableau contient toutes les informations nécessaires pour répondre aux questions. Les valeurs F_{ph7} , F_{e6} et F_{e7} figurant dans le tableau seront à déterminer dans les questions.

1. Schéma de procédé

En s'appuyant sur le schéma de principe et le **tableau 2 page 5**, réaliser le schéma de procédé correspondant aux appareils **T**, **H**, **F**, **O** et **E**, en respectant les symboles normalisés, en ajoutant les accessoires nécessaires et en tenant compte des indications suivantes :

- Le réacteur **H** est une cuve à double enveloppe, refroidie à l'eau afin d'y maintenir une température de 45 °C. La « solution de travail », contenue dans **T**, est introduite dans **H** à débit constant par une pompe centrifuge montée en charge ; le dihydrogène est introduit dans le liquide de manière à maintenir une proportion constante entre les réactifs. Le dihydrogène en excès est évacué pour être recyclé (*ne pas représenter le recyclage*).

- Le mélange réactionnel est ensuite envoyé dans un filtre en continu **F** par une pompe centrifuge, de manière à maintenir un niveau constant dans **H**. Le symbole du filtre est indiqué ci-dessous :



- Le filtrat est envoyé en tête de la colonne à garnissage **O** dans laquelle il rencontre à contre-courant de l'air comprimé. Le débit d'air est réglé pour que 80 % du dioxygène réagisse, ce que l'on mesure par l'analyse du gaz sortant. L'air appauvri est évacué en tête, après condensation et adsorption des composés entraînés. La pression est maintenue à 3 bars.

- Le mélange liquide sortant de l'oxydateur est ensuite refroidi à 35°C dans un échangeur à faisceau tubulaire vertical, puis envoyé en pied d'une colonne d'extraction **E** à pression atmosphérique dans laquelle circule à contre-courant de l'eau déminéralisée, constituant la phase continue. La phase aqueuse non miscible est envoyée vers la colonne **D** et la phase organique est recyclée dans **T**. La hauteur de l'interface est maintenue constante dans la colonne.

2. Questions

2.1. Etude de l'hydrogénateur **H**

Le dihydrogène entre dans le réacteur avec un débit molaire $F_{H2e} = 280$ kmol/h. Les autres débits sont donnés dans le tableau 1.

2.1.1. Déterminer la sélectivité de la réaction a.

2.1.2. Calculer le débit molaire de dihydrogène gazeux F_{H2s} sortant du réacteur.

2.1.3. La température du réacteur étant réglée à 45 °C, calculer la puissance énergétique à évacuer par l'eau de refroidissement circulant dans la double enveloppe.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code Sujet : 16-CHGEN-P	Session 2016
GENIE CHIMIQUE		Page 3 sur 5

2.2. Choix de la méthode de filtration F

2.2.1. Proposer un argument justifiant le fait que le catalyseur solide soit enlevé avant que la solution ne soit transférée dans l'oxydateur O.

2.2.2. Quel est l'intérêt de la filtration tangentielle par rapport à la filtration frontale classique ?

2.3. Fonctionnement du réfrigérant

La solution sort de l'oxydateur O (point 5) avec débit massique $Q_5 = 74,7$ kg/s et une température $\theta_{5e} = 65$ °C.

2.3.1. Calculer le débit d'eau de refroidissement F_{er} nécessaire pour refroidir la solution à la température $\theta_{5s} = 35$ °C, si l'eau entre à 15 °C et sort à 38 °C. On supposera l'échangeur parfaitement calorifugé.

Données : capacités thermiques massiques : eau : $c_e = 4,18$ kJ.K⁻¹.kg⁻¹ ; solution organique au point 5 : $c_5 = 2,17$ kJ.K⁻¹.kg⁻¹

2.3.2. L'échangeur pourrait-il fonctionner à co-courant ? Justifier la réponse.

2.4. Calculs des débits dans la colonne d'extraction E

A partir de la description du procédé et des valeurs données dans le tableau 1 :

2.4.1. Identifier le « solvant d'extraction » utilisé dans la colonne E et le « soluté » extrait.

2.4.2. Le solvant d'extraction et « la solution de travail » sont-ils partiellement miscibles ? Justifier la réponse.

2.4.3. Calculer le débit molaire de « la solution de travail » circulant dans la colonne et le rapport molaire soluté / solution de travail au point 5.

2.4.4. L'eau oxygénée sortant au point 7 présente un titre molaire $x_7 = 22,0$ % en H₂O₂. A partir du bilan en H₂O₂, calculer le débit molaire de solution d'eau oxygénée F_{ph7} au point 7 et en déduire les débits molaires d'eau F_{e7} au point 7, puis F_{e6} au point 6.

2.5. Fonctionnement de la colonne à distiller D

La distillation s'effectue sous une pression absolue de $P_{abs} = 12$ kPa.

Un débit molaire $F_7 = 1145$ kmol/h de mélange H₂O / H₂O₂ de titre molaire $x_7 = 22,0$ % en H₂O₂ alimente la colonne à distiller D. La solution d'eau oxygénée soutirée en pied de colonne doit présenter un titre molaire $x_9 = 55,0$ %.

2.5.1. L'eau oxygénée se décompose facilement (*voir remarque*). Expliquer pourquoi la distillation de l'eau oxygénée doit se faire sous pression réduite.

2.5.2. Calculer le débit molaire d'eau brute F_{10} , de titre molaire $x_{10} = 0,225$ % en H₂O₂, à distiller pour soutirer une solution d'eau oxygénée de titre molaire voulu.

2.5.3. A partir de la **figure 1 page 5**, déterminer la température en tête et en pied de la colonne à distiller.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code Sujet : 16-CHGEN-P	Session 2016
GENIE CHIMIQUE		Page 4 sur 5

Figure 1 : diagramme binaire du mélange H₂O / H₂O₂ (P_{abs} = 12 kPa)

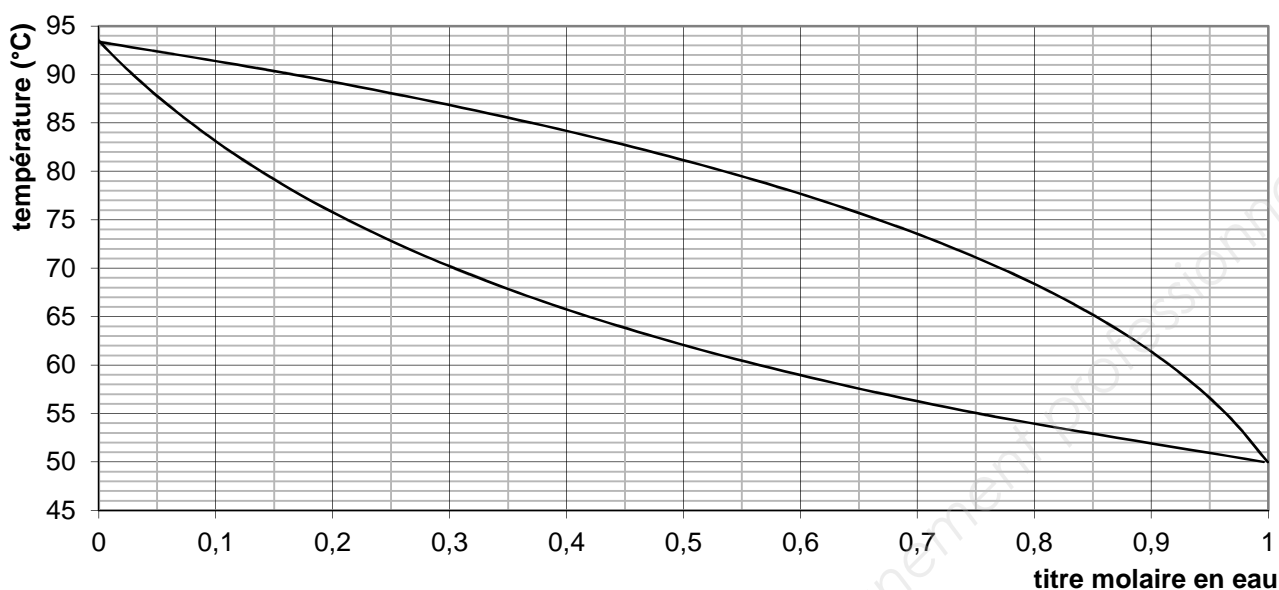


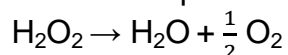
Tableau 1 : débits molaires (en kmol/h) en différents points du procédé

	point 1	point 2	point 3	point 4	point 5	point 6	point 7	point 8
H ₂ O ₂	3	3	0	3	253	2	F _{ph7}	3
EAQ	250	0	0	0	250	0	0	250
EAQH ₂	5	239	5	234	0	0	0	0
EAQH ₄	30	46	1	45	29	0	0	29
eau	0	0	0	0	0	F _{e6}	F _{e7}	0
mélange de solvants organiques	1380	1380	28	1352	1352	0	0	1352
catalyseur solide	petite quantité	petite quantité	petite quantité	0	0	0	0	0

Tableau 2 : données supplémentaires

	masse molaire	température de fusion	température normale d'ébullition	densité du liquide	inflammabilité	toxicité
	kg/kmol	°C	°C			
H ₂	2	- 259	- 252		extrême	
EAQ	236	105	415		non	oui
H ₂ O ₂	34	-0,4	150	1,45	comburant	nocif
mélange de solvants organiques	149	environ -15	environ 185	0,85	oui	oui

Remarque : l'eau oxygénée se décompose facilement par la réaction suivante :



Cette réaction est favorisée par une haute température, un pH basique et par le contact avec les métaux de transition dont le palladium.