



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

**Ce document a été mis en ligne par le Réseau Canopé
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 2017

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.

Document autorisé : schémathèque

Les questions sont numérotées de 1 à 19.

L'annexe page 8 sur 8 est à rendre avec la copie.

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

Le sujet comporte 8 pages, numérotées de 1 à 8.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code sujet : 17-CHGEN-P	Session 2017
GENIE CHIMIQUE		Page 1 sur 8

PRODUCTION DU MONOMERE DE NYLON 11 À PARTIR DE LA BIOMASSE

La pétrochimie va connaître dans les années qui viennent des bouleversements structurels et conjoncturels, liés au développement des gaz de roche-mère aux États-Unis, et à des tensions de plus en plus fortes sur la disponibilité et le prix de certains intermédiaires.

Une réelle opportunité existe pour intensifier le développement d'une industrie chimique nouvelle basée sur la transformation de la biomasse, déjà concrétisée par certains procédés. En effet, une seule usine dans le monde, appartenant à un groupe chimique français, produit depuis 1955 l'acide 11-amino undécanoïque, monomère du nylon 11, à partir d'huile de ricin (matière première renouvelable).

Ce sujet traite de deux procédés :

- l'obtention de l'huile de ricin à partir de graines de ricin (partie 1.) ;
- la fabrication de monomère du nylon 11 à partir de l'huile de ricin (partie 2.)

Les exercices (paragraphe 1.2 ; 2.3 ; 2.4 et 2.5) et le schéma de procédé (paragraphe 2.2) sont indépendants.

1. Obtention de l'huile de ricin à partir des graines

1.1. Description du procédé

La graine de ricin est une fève ovale, recouverte d'une enveloppe luisante tachetée de noir, un peu plus grosse qu'un grain de café (photo n°1) et elle provient obtenue d'un arbuste (photo n°2). Il s'agit d'une graine oléagineuse dont il est possible d'extraire de l'huile.



Photo n°1 : Graines de ricin



Photo n°2 : Arbuste avec ses fruits

L'huile de ricin est généralement obtenue par pression à froid de la fève. Elle n'exige pas de traitement chimique préalable.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code sujet : 17-CHGEN-P	Session 2017
GENIE CHIMIQUE		Page 2 sur 8

Le procédé d'extraction est constitué des étapes suivantes :

- préparation des graines : tamisage avec aspiration des poussières afin d'être nettoyées, avant d'être décortiquées.
- trituration : pressage dans une presse continue. C'est une technique mécanique de traitement des graines oléagineuses (comme l'arachide) afin d'obtenir une huile.
- filtration : à l'issue de la trituration, des résidus solides de graines sont obtenus (le tourteau) qui sont utilisés comme engrais en agriculture, et sont ainsi séparés de l'huile par filtration.
- décantation : l'huile brute obtenue subit une décantation durant plusieurs heures afin d'éliminer les impuretés contenues dans les dépôts solides.
- filtration des dépôts solides.
- conditionnement de l'huile de ricin purifiée.

1.2. Etude de l'extraction de l'huile de ricin

L'extraction de l'huile de ricin par pressage en continu offre un rendement, η , de 42% d'huile en première pression. Le tourteau issu de cette opération contient encore 6% d'huile qu'il est possible d'extraire par solvant (l'huile ainsi obtenue servira de lubrifiant mécanique).

On considère, dans cette question, que l'unité de production traite $1000 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de graines de ricin. *Les données nécessaires sont fournies page suivante.*

1. Calculer le débit d'huile Q_{huile} obtenu à l'issue de la première pression.
2. Calculer le débit de tourteau Q_{tourteau} obtenu
3. Calculer le débit d'huile $H_{\text{résiduelle}}$ contenue dans le tourteau qu'il serait possible d'extraire en utilisant une technique extractive adéquate.

A l'issue de cette étape, l'huile est envoyée vers un décanteur afin d'y subir une sédimentation permettant de séparer les impuretés solides entraînées dans l'huile lors de l'opération de pressage.

4. Calculer la vitesse de sédimentation d'une particule solide de $10 \mu\text{m}$ de diamètre contenue dans l'huile produite.
5. Pour éviter le développement d'acidité dans l'huile lors de cette étape, la décantation ne peut excéder 8 heures. Calculer, pour une telle durée, la hauteur maximale de chute d'une particule solide et justifier que la sédimentation n'est pas une technique adaptée pour l'huile de ricin.
6. Proposer une autre technique de séparation solide-liquide permettant d'obtenir l'huile de ricin sans risquer le développement d'acidité.

Données :

- Particule solide étudiée : diamètre : $d = 10 \mu\text{m}$; masse volumique : $\rho_S = 1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
- Huile de ricin brute : masse volumique : $\rho_L = 970 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; viscosité : $\mu_L = 935 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
- Expression de la vitesse de sédimentation (Loi de Stokes valable en régime laminaire) :

$$v = \frac{d^2 \times (\rho_S - \rho_L) \times g}{18 \times \mu_L} \quad \text{avec } g = 9,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$$

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code sujet : 17-CHGEN-P	Session 2017
GENIE CHIMIQUE		Page 3 sur 8

2. Production du monomère de nylon 11 à partir de l'huile de ricin

2.1. Présentation du procédé

Le nylon 11, polymère commercialisé sous le nom de Rilsan® B, est utilisé dans les industries automobile (serpentins de circuits de freinage pour poids lourds, canalisations de carburant automobile, etc.), pétrolière (tubes ombilicaux pour forage pétrolier sous-marin), médicale (cathéters), alimentaire (films pour emballages) et dans l'équipement sportif (semelles de chaussures de cyclisme, de football ou de ski, selles de vélo). Son monomère, l'acide 11-amino undécanoïque, peut être obtenu à partir de l'huile de ricin.

Le procédé industriel de fabrication du monomère est constitué de cinq étapes :

- la transestérification de l'huile de ricin par le méthanol pour obtenir le ricinoléate de méthyle,
- la pyrolyse du ricinoléate de méthyle pour obtenir l'undécénoate de méthyle, mélangé à l'heptaldéhyde et à des esters méthyliques,
- l'hydrolyse de l'undécénoate de méthyle pour obtenir l'acide undécénoïque,
- la bromation de l'acide undécénoïque pour obtenir l'acide 11-bromoundécanoïque,
- l'amination de l'acide 11-bromo undécanoïque pour obtenir l'acide 11-amino undécanoïque, monomère du nylon 11.

2.2. Schéma de procédé de la pyrolyse du ricinoléate de méthyle

La pyrolyse du ricinoléate de méthyle se déroule dans un four tubulaire **F**.

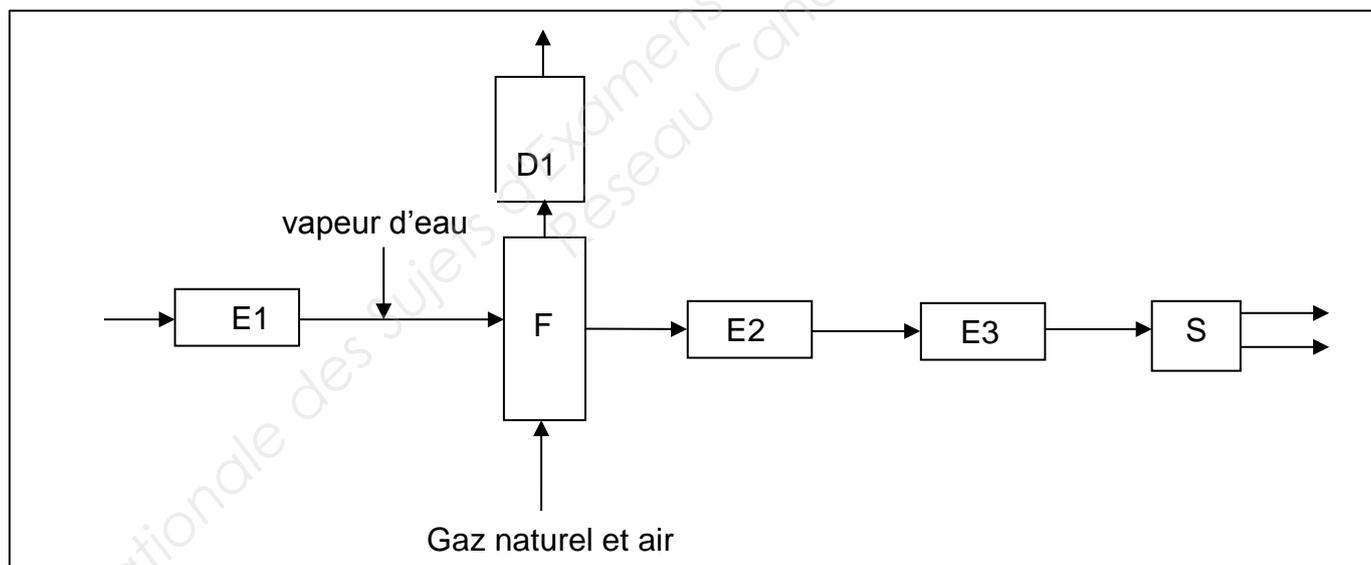


Figure 1 : Pyrolyse du ricinoléate de méthyle
schéma d'implantation simplifié

Le ricinoléate de méthyle est introduit dans le four après vaporisation à 195°C dans un échangeur multitubulaire horizontal **E1** fonctionnant avec de la vapeur saturée à contre-courant. Ce courant d'alimentation est mélangé dans un rapport massique 1/1 avec de la vapeur saturante à 14 bar absolus.

Le four est constitué d'une chambre de combustion renfermant un serpentin dans lequel circule le mélange réactionnel. Le chauffage est assuré par la combustion d'un mélange

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code sujet : 17-CHGEN-P	Session 2017
GENIE CHIMIQUE		Page 4 sur 8

de gaz naturel et d'air. Le débit du gaz combustible maintient constante à 450°C la température de sortie de l'effluent réactionnel gazeux tandis que le débit d'air comprimé est asservi à celui du gaz combustible consommé.

Les fumées issues de cette combustion sont envoyées vers une colonne de lavage **D1** avant d'être rejetées à l'atmosphère. Le lavage s'effectue à contre courant dans une colonne à garnissage alimentée en eau. Le débit d'eau est asservi à la composition des fumées traitées issues de cette colonne. L'eau de lavage est envoyée vers la station d'épuration de l'usine (à ne pas représenter).

Lors de ce cracking, il se forme de l'undécénoate de méthyle, de l'heptanal, des hydrocarbures gazeux, un résidu appelé métiloil constituants les effluents gazeux.

Les effluents gazeux issus de la pyrolyse sont condensés dans un échangeur multitubulaire **E2**, dans lequel l'eau de refroidissement est vaporisée. En sortie de ce condenseur partiel les hydrocarbures gazeux incondensables sont envoyés vers un ballon de détente (à ne pas représenter). La pression du four est régulée en agissant sur ce débit de gaz. La phase liquide obtenue en sortie de **E2** subit un refroidissement dans un autre échangeur multitubulaire **E3** afin d'être refroidie à 25°C avant décantation.

La décantation, sous pression atmosphérique, de cette phase liquide dans le décanteur florentin **S** permet de séparer l'eau et la phase organique. L'eau est renvoyée vers une chaudière (à ne pas représenter) pour être réutilisée comme vapeur dans le four. Elle sort par gravité du décanteur à l'aide d'un col de cygne. La phase organique est envoyée vers une unité de distillation (à ne pas représenter).

7. Schéma : à l'aide de la schémathèque, représenter l'étape de pyrolyse du ricinoléate de méthyle décrite ci-dessus en y incluant tous les accessoires et les régulations nécessaires au bon fonctionnement et à la sécurité.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code sujet : 17-CHGEN-P	Session 2017
GENIE CHIMIQUE		Page 5 sur 8

2.3. Bilans de matière dans le four de pyrolyse F

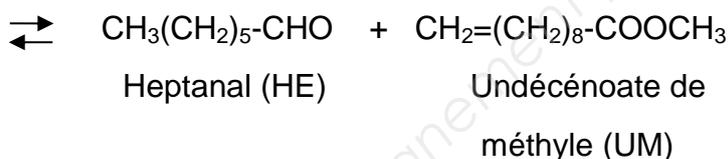
La pyrolyse du ricinoléate de méthyle permet d'obtenir de l'undécénoate de méthyle et de l'heptanal dans la réaction principale. Des réactions secondaires produisent des hydrocarbures légers gazeux, du métiloil (mélanges d'esters) et des acides gras saturés et insaturés (C14 à C18).

La réaction a lieu à une température de 450°C et sous une pression de 9 bar. L'ester (ricinoléate de méthyle, noté RM dans la suite des exercices) est vaporisé à 215°C, avant d'être mélangé à de la vapeur d'eau à 600°C et 14 bars, dans un rapport massique 1/1.

L'équation de cette réaction principale est :



Ricinoléate de méthyle (RM)



Répondre aux questions suivantes et compléter le tableau fourni en annexe (à rendre avec la copie) :

8. Calculer le débit massique de ricinoléate de méthyle, $Q_{1, \text{RM}}$, entrant dans le four de pyrolyse.
9. En déduire la valeur du débit massique d'eau procédé, $Q_{1, \text{H}_2\text{O}}$, nécessaire pour cette étape.
10. Définir le taux de conversion τ_c , puis calculer le débit massique de ricinoléate de méthyle non converti, $Q_{2, \text{RM}}$.
11. En considérant que le débit massique de ricinoléate converti est de $5680 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, calculer celui d'undécénoate de méthyle formé, $Q_{2, \text{UM}}$.
12. Calculer le débit massique d'heptanal formé, $Q_{2, \text{HE}}$.
13. À partir d'un bilan massique global et des données disponibles, déterminer le débit massique de métiloil formé, $Q_{2, \text{Métailoil}}$.

Données :

- Débit total de réactifs alimentant le four $Q_{\text{réactifs}} = 10000 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$
- Alimentation du four en réactifs : 80% de ricinoléate de méthyle (RM) et le reste est constitué de produits organiques inertes
- Taux de conversion du ricinoléate lors de la pyrolyse dans le four : $\tau_c = 71\%$
- Sélectivité par rapport à l'undécénoate de méthyle : $\tau_s = 91\%$
- Les sous produits sont dans les proportions telles que : $Q_{2, \text{Métailoil}} = 4 * Q_{2, \text{Hydrocarbures gazeux}}$
- Masses molaires :

Composé	Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
RM	312
UM	198
HE	114

2.4. Production de vapeur d'eau saturée dans le condenseur E2

L'objectif de cette partie est de déterminer le débit d'eau de refroidissement, entrant à 20°C, qu'il est possible de vaporiser dans l'échangeur.

On considèrera que le débit de produits sortant du four est égal à 20000 kg.h⁻¹. Ces effluents gazeux traversent un échangeur dans lequel ils subissent une condensation. L'eau de refroidissement utilisée est transformée en vapeur d'eau saturée basse pression, soit 4 bar absolus.

14. Quel est l'intérêt d'utiliser l'eau comme fluide caloporteur dans un échangeur de chaleur ?

15. Déterminer la puissance thermique Φ , en W, mise en jeu lors de la condensation des effluents gazeux.

16. Préciser quel est le fluide qui libère de la chaleur dans cet échangeur.

17. Calculer le débit massique d'eau Q_{eau} qu'il est ainsi possible de vaporiser dans cet échangeur.

Données :

- effluents gazeux : $L_{vap, effluents} = 930 \text{ kJ.kg}^{-1}$
- eau :
 - relation entre la pression absolue en bar et la température d'ébullition en °C : $p = \left(\frac{t}{100}\right)^4$,
 - chaleur latente de vaporisation de l'eau en fonction de la température : $L_{vap} = 2535 - 2,9 \times t$ en kJ.kg^{-1} et t en °C
 - capacité calorifique massique de l'eau : $c_{eau} = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

2.5. Etude du déversoir du décanteur florentin S

Une fois condensés et refroidis, les produits liquides issus de cette pyrolyse sont envoyés vers un décanteur florentin S alors que les hydrocarbures incondensables sont envoyés vers les brûleurs d'un four.

Le but de cette décantation est de séparer l'eau et la phase organique constituée des différents produits organiques issus de cette pyrolyse, avant son traitement par distillations successives.

Le décanteur florentin est horizontal et muni d'un déversoir en col de cygne. La hauteur totale H de phase liquide dans le décanteur fonctionnant sous une pression absolue de 9 bar est égale à 100 cm.

Les masses volumiques de la phase la plus dense, ρ_1 , et de la phase la moins dense, ρ_2 , sortant du décanteur sont respectivement égales à 1000 kg.m⁻³ et 970 kg.m⁻³.

18. Schématiser le décanteur et le déversoir, puis légèrer avec les données fournies.

19. Déterminer la hauteur h_{col} (mesurée à partir du fond du décanteur) à laquelle il faut faire remonter le col de cygne (déversoir de phase la plus dense) pour que l'interface entre les deux phases se stabilise à $h_1 = 40$ cm du fond du décanteur. Indiquer la démarche suivie.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code sujet : 17-CHGEN-P	Session 2017
GENIE CHIMIQUE		Page 7 sur 8

ANNEXE (À RENDRE AVEC LA COPIE)

	Entrée du Four F	Sortie du Four F	
	kg.h ⁻¹	kg.h ⁻¹	mol.h ⁻¹
RM			
Produits organiques inertes			
Vapeur saturante 14 bars			
UM			
H			
Métiloil			
Hydrocarbures gazeux			