MANUEL DE

TRAVAUX PRATIQUES

DE GENIE CHIMIQUE

Au bon usage des étudiants de CYCLE1-BLOC3 en Ingénieur Industriel de Gramme

Rédacteurs responsables :
Les enseignants et assistants successifs (mais non réunis)

1. Généralités 1

2. Contenu du rapport et évaluation des laboratoires 2

3. Valeurs pratiques de bases pour le calcul d'erreur 3

DOSAGE DU FER DANS UN MINERAI DE FER 5

1. Principe 5

2. Matériel nécessaire 6

3. Réactifs nécessaires 6

4. Mode opératoire 6

5. Rapport 8

6. Référence 8

DETERMINATION DE LA DISTRIBUTION DU TEMPS DE SEJOUR DANS UN REACTEUR TUBULAIRE CONTINU ET DANS UNE CUVE AGITEE CONTINUE 9

1. Principe 9

2. Méthode des traceurs 10

3. DTS pour les réacteurs idéaux et pour les réacteurs réels 11

4. Matériel nécessaire 13

5. Réactifs nécessaires 13

6. Mode opératoire 13

7. Rapport 15

8. Références 15

DISTILLATION DE PRODUITS PETROLIERS 16

1. Principe 16

2. Matériel nécessaire 19

3. Réactifs nécessaires 19

4. Mode opératoire 19

5. Rapport 21

6. Référence 21

DIMENSIONNEMENT D'UNE COLONNE A DISTILLER **23**

1. Principe **23**

2. Mode opératoire **24**

3. Rapport **25**

4. Référence **25**

INVENTAIRE DU MATERIEL DE LABORATOIRE (ARMOIRE LOCAL 624) **26**

TRAVAUX PRATIQUES

relatifs aux

domaines du

GENIE CHIMIQUE

"Genius is 1% inspiration, 99% perspiration."
Thomas Edison

1. Généralités

Les laboratoires ou travaux pratiques sont les outils concrets essentiels et incontournables qui permettent d'assimiler les concepts théoriques. Ces derniers restent inévitablement nécessaires pour réaliser des interprétations en vue d'extrapolation ou de nouvelles conceptions.

Ces laboratoires ne sont bien évidemment que de modestes applications des méthodes chimiques, physiques ou industrielles.

2. Contenu du rapport et évaluation des laboratoires

Afin de tendre vers un certain format standard concis et orienté vers le calcul d'erreur et le résultat, le rapport est informatisé et sera à compléter par les laborantins du binôme en séance sur l'équipe teams du laboratoire (excepté pour la séance sur la colonne à distiller où une version imprimable est disponible sur la page e-learning du laboratoire).
Lors de l'encodage, **attention de bien choisir l'onglet correspondant à votre échantillon** le cas échéant **!**
Le rapport contient les rubriques suivantes (certaines peuvent éventuellement disparaître ou être ajoutées si les circonstances l'imposent) :

- **Noms et prénoms** des ingénieux laborantins du binôme.

- Les **résultats bruts** (valeurs et erreurs de mesure **dans les unités demandées**) et les **résultats calculés**.

- L'**erreur absolue ou relative** sur le résultat final (en fonction de ce qui est demandé) ainsi que les **valeurs intermédiaires d'erreur**, si demandé. **Attention aux unités exprimées** !

En règle générale, ce rapport doit être terminé en fin de séance et ne sera à nouveau disponible qu'après la correction. Si les laboratoires se déroulent sur deux séances, les résultats bruts pourront être consultés mais ne pourront plus être modifiés. Cela permettra d'avancer sur la deuxième séance tout en conservant les résultats de la première.
Le rapport est coté sur 20 points et la note finale des rapports est constituée de la moyenne des notes des rapports attendus.
La note finale des laboratoires est calculée à partir de deux notes ; la note des rapports et celle de l'examen. Chacune intervient pour 50% de la note finale.
L'examen de laboratoire est un examen écrit qui a lieu le même jour que l'examen du cours théorique s'y rapportant.
Les consignes relatives à l'examen seront données en temps utile.
La réussite de l'AA du laboratoire est obtenue à 10/20.

3. Valeurs pratiques de bases pour le calcul d'erreur

Par souci de cohérence avec les enseignements précédents (à reconsulter éventuellement), on rappelle les quelques valeurs indicatives, utiles et pratiques suivantes :

- erreur sur le volume d'un ballon jaugé (classe B), selon le tableau suivant,

V (ml)	ΔV (ml)	ΔV/V (%)
10	0.04	0.4
25	0.06	0.24
50	0.1	0.2
100	0.15	0.15
200	0.3	0.15
250	0.3	0.12
500	0.5	0.1
1000	0.8	0.08

- erreur sur le volume d'une pipette jaugée (classe B) selon le tableau suivant,

V (ml)	ΔV (ml)	ΔV/V (%)
1	0.012	1.2
2	0.012	0.6
5	0.02	0.4
10	0.03	0.3
20	0.04	0.2
25	0.05	0.2
50	0.07	0.14
100	0.1	0.1

- erreur sur le volume de la burette,
  les burettes utilisées ont un volume utile de 50 ml, l'erreur est de 0.2%, par conséquent, si on ajuste le volume de la burette de 50 ml au zéro, puis étant donné qu'on lit le volume après le titrage, cela fait apparemment deux erreurs possibles de lecture et/ou d'appréciation sur la burette, soit une erreur totale égale à 0.2 ml, l'erreur relative sera égale à 0.2/Volume mesuré.

- erreur sur la concentration ou normalité donnée,
  lors de divers dosages (titrages) des solutions de concentrations connues (solutions étalonnées) vous sont fournies par le professeur. L'erreur sur la concentration de ces solutions vous sera communiquée préalablement à la manipulation. Cette erreur tient compte des erreurs expérimentales commises lors de la préparation de la solution (pesée de substance, volume du ballon jaugé utilisé pour sa dissolution, dilution éventuelle, …)

- erreur sur la masse moléculaire 0.01%

- erreur par pesée sur la balance analytique
  les balances analytiques permettent de réaliser des pesées précises à 0,0001 g près. Lorsque l'on effectue une pesée à l'aide d'une telle balance, on dépose sur le plateau de celle-ci un pèse-substance dans lequel on viendra placer une quantité de substance à peser. Initialement, on tare la balance avec le pèse-substance vide (affichage : 0,0000 g) puis on place la substance à peser et on lit la valeur indiquée. On commet donc deux erreurs : une première erreur lors de la « mise à zéro », et une seconde lors de la pesée. L'erreur absolue totale commise lors d'une pesée est donc de 0,0002 g. C'est la même erreur pour une pesée d'un échantillon obtenue par soustraction de la masse du pèse-substance + échantillon à la masse du pèse-substance après transvasement de l'échantillon.

- erreur d'une goutte (à confirmer) 0.1 ml

Ces erreurs sont sous-entendues par lecture et/ou par manipulation. Le pourcentage éventuel est à adapter à l'unité de mesure sur laquelle porte l'erreur. Ces valeurs moyennes peuvent être rediscutées à la lumière des connaissances acquises ou à l'apport éclaircissant de théories modernes.
Sans pour autant ouvrir un débat, on notera que le dernier chiffre significatif d'une valeur calculée sur base d'une formule impliquant des valeurs mesurées expérimentalement, est celui qui a encore une signification. C'est celui (et fatalement ceux avant), qui ne change plus ou très peu si de légères variations de l'ordre des erreurs admises survenaient sur une ou l'ensemble des valeurs mesurées. Pour fixer les idées par un exemple numérique, 32.345 ou 32.3018 ou 32.28 entraîne que le dernier chiffre significatif est plus que certainement le premier décimal et la valeur doit s'écrire 32.3.

Expérience relative à la métallurgie du fer

DOSAGE DU FER DANS UN MINERAI DE FER

1. Principe

Le minerai à analyser est mis en solution par l'acide chlorhydrique concentré. Le sel ferrique qui peut exister est réduit à l'état ferreux par du chlorure stanneux, en solution acide concentrée et presque bouillante. L'excès de chlorure stanneux sera aussi faible que possible. Ensuite, on transforme cet excès de chlorure stanneux en chlorure stannique par du chlorure mercurique, lui-même en excès pour éviter la précipitation du mercure.

Le chlorure mercureux qui se forme en petite quantité ne gêne guère, pas plus d'ailleurs que le chlorure d'hydrogène car on dilue aussitôt et très fortement avec de l'eau froide.

On dose ensuite le sel ferreux obtenu par volumétrie au moyen de permanganate de potassium. L'action du permanganate sur les sels ferreux a lieu en présence de sulfate de manganèse et d'acide sulfurique. Si on néglige l'addition de ce dernier, la solution prend au cours du dosage une coloration jaune due au chlorure ferrique et l'appréciation du terme devient difficile, voire impossible. La présence d'ions sulfate produit du sulfate ferrique pratiquement incolore en présence d'un excès de sulfate amené ici par l'acide sulfurique.

Les réactions suivantes pourraient fausser un peu le résultat :

$$2\ KMnO_4 + 16\ HCl \rightarrow 2\ KCl + 2\ MnCl_2 + 8\ H_2O + 5\ Cl_2$$
$$KMnO_4 + 5\ HgCl + 8\ HCl \rightarrow KCl + MnCl_2 + 5\ HgCl_2 + 4\ H_2O$$

Cependant, la première n'a pratiquement pas lieu parce qu'on dilue le mélange par un très grand volume d'eau froide avant le titrage et de ce fait elle est considérablement ralentie. Quant à la seconde, déjà plus lente que la précédente, elle ne se produit pas aussi longtemps qu'il y a du sel ferreux. Après le dosage, elle va se manifester mais lentement. Au surplus, pendant l'opération, la présence de sulfate de manganèse accélère l'action du permanganate sur le sel ferreux.

2. Matériel nécessaire

Il faut prévoir :

du papier filtre (bande noire),
une capsule en porcelaine de 1 litre.

Plus d'autres ustensiles de nature moins spécifique, que laissera apparaître le mode opératoire.

3. Réactifs nécessaires

Minerai de fer déshydraté composé d'oxyde ferreux, ferrique, silice, alumine,…
Sel de chlorate de potassium en poudre,
Acide chlorhydrique concentré,
Solution de nitrate d'argent 0.1 N,
Solution de chlorure mercurique 0.1 M,
Solution d'acide sulfurique environ 6 N,
Solution d'acide chlorhydrique environ 5 N,
Solution de chlorure stanneux 0.1 M,
Solution de sulfate de manganèse 0.1 M,
Solution de permanganate de potassium environ 0.1 N (Normalité exacte à demander).

Ces réactifs sont disponibles au laboratoire.

4. Mode opératoire

On attaque ensuite environ 1 gramme, de votre minerai, mais pesé exactement par la méthode de différence, dans un berlin de 600 ou 1000 cm^3 par 60 cm^3 de chlorure d'hydrogène concentré. Il convient de s'assurer que la matière n'adhère pas au fond en agitant le berlin à la main gantée et en inclinant légèrement le récipient. On chauffe sur plusieurs toiles métalliques mais en vase couvert (verre de montre) pour atteindre une température de 60-70°C. **Cette opération doit se dérouler sous hotte !**

Quand l'attaque est terminée, c'est-à-dire quand il ne reste au fond que l'insoluble plus ou moins grisâtre, laissez refroidir puis ajoutez quelques cristaux de chlorate de potassium (le fond d'une cuillère). Quand celui-ci a cessé de réagir, on retire l'obturateur (verre de montre), on le rince, puis on continue l'évaporation jusqu'à siccité (attention de ne pas aller trop loin, car on obtiendrait des adhérences difficiles à récupérer, d'où des pertes lamentables).
Cette opération doit se dérouler sous hotte !

On abandonne à température ordinaire pendant une dizaine de minutes au moins et on reprend ensuite le résidu par 10 à 15 cm^3 de chlorure d'hydrogène concentré. On ajoute alors de l'eau bouillante pour atteindre un volume d'environ 100 ml à 200 ml. A ce moment, la solution est de couleur jaune ($FeCl_3$). **Cette opération doit se dérouler sous hotte !**

Quand tous les sels sont redissous, on recueille le résidu insoluble sur un filtre de 11 cm (attention au pliage) et on reçoit le filtrat dans un ballon jaugé de 500 ml. Tout l'insoluble est alors amené sur le filtre au moyen d'eau bouillante. On commencera par rincer le bécher d'attaque avec de l'eau désionisée que l'on récupèrera sur le filtre et lorsque le bécher sera clair alors on le rince au moyen de chlorure d'hydrogène 5 N. Celui-ci devrait rester incolore si le rinçage du bécher a été correctement fait. Il faudra verser l'acide goutte à goutte sur le bord du filtre de manière à ce que celui-ci en soit complètement imprégné et redevienne parfaitement blanc, notamment après plusieurs lavages à l'eau. Lorsqu'on rince le filtre à l'eau, il faut attendre que tout le liquide soit passé avant de remettre de l'eau pour un prochain rinçage. Sans cette précaution, le filtre retiendrait des composés basiques de fer.

Après 4 à 5 lavages corrects, à l'eau seule, on fait un test final avec une solution de nitrate d'argent 0.1 N. On met environ 5 ml de cette solution dans une éprouvette que l'on place à la sortie du filtre (à la place du ballon jaugé) et on ajoute quelques ml d'eau désionisée qui passe à travers le filtre que l'on recueille dans cette éprouvette. Aussi longtemps que le liquide dans l'éprouvette donne un trouble, le lavage doit être continué car il doit rester du « fer » sur le filtre. Lorsque la solution dans l'éprouvette reste transparente, les rinçages sont terminés. (Fin de la première partie de la manipulation).

Après refroidissement complet, le filtrat contenu dans le ballon jaugé doit être amené au volume avec de l'eau désionisée et puis rendu homogène par agitation.

On prélève du ballon une prise de 100 ml de solution qui est introduite dans un berlin de 600 cm^3. On la concentre sur deux grilles avec précautions, jusqu'au volume de 10 à 15 ml.
Laissez refroidir quelques minutes, et ajoutez ensuite 10 cm^3 de chlorure d'hydrogène concentré. **Cette opération doit se dérouler sous hotte !**
Ensuite, on chauffe rapidement la solution jusqu'à une température voisine de l'ébullition. On écarte alors la flamme dès que la solution est sur le point de bouillir et, en agitant, on laisse tomber dans celle-ci, au moyen d'un compte-gouttes, une solution de chlorure stanneux jusqu'à disparition complète de la couleur jaune. Cette partie de l'opération est la plus délicate car la réaction n'étant pas instantanée, on peut facilement dépasser le terme de la réduction. Aussi lorsque le liquide n'a plus qu'une coloration jaune pâle, faut-il cesser momentanément l'addition du réactif et agiter pour rendre le mélange bien homogène. On n'ajoutera une nouvelle goutte de chlorure stanneux que lorsque la goutte précédente aura cessé d'agir. Il faut pour cela quelques secondes. Cette opération doit se faire sur une solution chaude. **Cette opération doit se dérouler sous hotte !**

Quand une dernière goutte est restée sans effet, on refroidit rapidement le berlin en le plongeant dans l'eau froide. La solution ne doit plus posséder qu'une coloration verte extrêmement faible, due au sel ferreux, mais très souvent, elle peut paraître incolore. On y ajoute alors rapidement et en une seule fois 30 ml d'une solution de chlorure mercurique 0.1 M et on agite.

Si on a bien effectué l'opération, le précipité blanc de chlorure mercureux peu abondant, ne se produit pas instantanément.

Par contre, si on a employé un trop grand excès de chlorure stanneux et/ou si on ajoute trop peu de chlorure mercurique et/ou si on l'ajoute par petites portions successives, alors on peut obtenir un précipité gris de mercure. C'est un gros inconvénient car le mercure réduit le permanganate de potassium plus vite que les sels ferreux et cela rend le dosage du fer impossible.

Lorsque, après un examen attentif du mélange, on a constaté que cette partie de l'opération a été effectuée correctement, on verse la solution ferreuse dans une capsule de porcelaine d'un litre contenant déjà 10 ml de solution de sulfate de manganèse 0.1 M et 60 ml d'acide sulfurique 6 N. Il ne faut pas oublier de bien rincer le berlin à plusieurs reprises. Ajoutez alors de l'eau désionisée pour diluer la solution. A partir de cette mixture, on procède au titrage par le permanganate.

Au début, la solution de permanganate se décolore quasi instantanément mais, vers la fin, la décoloration devient plus lente, il faudra alors procéder goutte à goutte mais sans trop tarder. On s'arrête dès qu'une coloration rosace persiste uniformément dans tout le liquide pendant quelques secondes.

Il convient de faire en parallèle l'ensemble des opérations amenant au titrage à trois reprises afin d'assurer la reproductibilité des résultats.

On effectue un essai à blanc en mélangeant 25 ml d'acide chlorhydrique 5 N, deux à trois gouttes de chlorure stanneux, 30 ml de solution de chlorure mercurique 0.1 N, 700 ml d'eau, 10 ml de solution de sulfate de manganèse 0.1 M et 60 ml d'acide sulfurique 6 N. On ajoute la solution de permanganate de potassium environ 0.1 N jusqu'à l'obtention d'une coloration rosace persistant pendant quelques secondes dans tout le liquide.

5. Rapport

Le rapport contiendra le calcul de la teneur de fer en % massique du minerai à analyser ainsi que le calcul d'erreur. Il sera complété lors de la seconde séance dans un fichier Excel en ligne.

6. Référence

M. HUYBRECHT
"Chimie analytique appliquée à la métallurgie"
3ème édition, pg. 35-37, Sciences et Lettres, Liège.

Expérience relative aux réacteurs de génie chimique

DETERMINATION DE LA DISTRIBUTION DU TEMPS DE SEJOUR DANS UN REACTEUR TUBULAIRE CONTINU ET DANS UNE CUVE AGITEE CONTINUE

1. Principe

Ce laboratoire est consacré à l'étude des écoulements dans les réacteurs réels : la Distribution des Temps de Séjour (DTS). Il s'agit en réalité d'une notion applicable à bien d'autres cas que les réacteurs chimiques : appareillages de l'industrie chimique, réseaux urbains d'évacuation des eaux usées… La détermination de la DTS est extrêmement importante car elle permet d'obtenir des informations nécessaires sur l'écoulement afin de prévoir leur capacité de production et détecter d'éventuels défauts.

Les réacteurs utilisés en pratique pour réaliser les réactions chimiques sont de deux types : le réacteur à cuve agitée (utilisé exclusivement en phase liquide) et le réacteur tubulaire (utilisé en phase gazeuse ou en phase liquide). Dans la pratique, on idéalise souvent les systèmes en termes d'hydrodynamique pour faciliter les calculs de performances et de dimensionnement. Des modèles idéalisés sont donc utilisés pour simuler les divers transports du fluide réactionnel :

- Les modèles à écoulement piston, qui servent à étudier les transports du fluide réactionnel dans un tube. L'écoulement est considéré comme rigide, c'est-à-dire que chaque tranche de fluide circule dans le tube à la manière d'un piston dans un cylindre. Donc toutes les propriétés physico-chimiques du fluide réactionnel sont constantes dans une section droite du tube et il n'y a pas d'interactions entre les sections.
- Les modèles à mélangeage parfait, qui servent à étudier les transports du fluide réactionnel dans les cuves agitées continues ou discontinues. Le mélangeage est parfait et instantané. Les propriétés physico-chimiques du fluide réactionnel sont constantes dans toute l'étendue du système. C'est un modèle à gradients nuls.

Un grand nombre de situations réelles sont susceptibles d'être approximées par ces modèles hydrodynamiques idéalisés. Cependant, des écarts plus conséquents à l'idéalité des écoulements peuvent être observés. S'ils sont significatifs, il est nécessaire de les prendre en compte pour modéliser le réacteur. En effet, ces écarts auront une influence directe sur la distribution des temps de séjour et sur les performances du réacteur.

De plus, des défauts d'écoulement peuvent être présents dans un réacteur. Ces défauts sont de trois types :

- Si certains éléments de fluide passent directement de l'entrée à la sortie, on parlera de court-circuit.
- Si certains éléments de fluide y séjournent plus longtemps, on parlera de zones de recirculation.

- Si certains éléments de fluide sont immobiles, on parlera de zones mortes.

Ces défauts modifient l'allure générale de la DTS.
Ainsi, la courbe de DTS permet de caractériser l'hydrodynamique d'un réacteur chimique. L'objectif de ce laboratoire est d'établir les courbes de DTS pour un réacteur à cuve agitée et pour un réacteur tubulaire, dans des conditions opératoires données, de calculer le temps de séjour moyen et d'en déduire la présence d'éventuels défauts dans les écoulements.

2. Méthode des traceurs

Pour tracer ces courbes de DTS, la méthode des traceurs sera utilisée. Elle consiste à "marquer" des molécules entrant dans le système, et à les dénombrer dans le courant de sortie en fonction du temps. Ainsi on applique, à l'aide d'un traceur, un certain signal à l'entrée du système et on examine sa réponse en sortie, pour en déduire des renseignements sur le comportement interne du fluide. Dans le cadre de ce laboratoire, l'introduction du traceur, qui ne doit pas perturber l'écoulement dans le milieu étudié, sera réalisée par impulsion. L'injection impulsion consiste à introduire N moles de traceur pendant un temps très court. Le volume de traceur introduit doit être très faible par rapport au volume V du système afin de ne pas perturber son écoulement. On note $C_0 = N/V$, la concentration qu'aurait le traceur uniformément réparti dans tout le volume du réacteur. La réponse $C(t_s)$ en sortie du système, une fois normalisée par son intégrale, correspond à la fonction de distribution E :

$$E(t_s) = \frac{C(t_s)}{\int_0^\infty C(t) * dt}$$

Avec cette fonction de distribution, il est possible de calculer le temps de séjour moyen. En effet, le moment d'ordre 1 de cette fonction représente la moyenne de la distribution qui se trouve être le temps de séjour moyen :

$$t_{sm} = \int_0^\infty t_s^1 * E(t_s) * dt_s$$

Notons que, dans le cas d'un traceur, il n'y a pas de réaction chimique, et donc pas de variation du débit volumique. Le temps de séjour moyen est donc égal au temps spatial rapporté aux conditions d'entrée du réacteur :

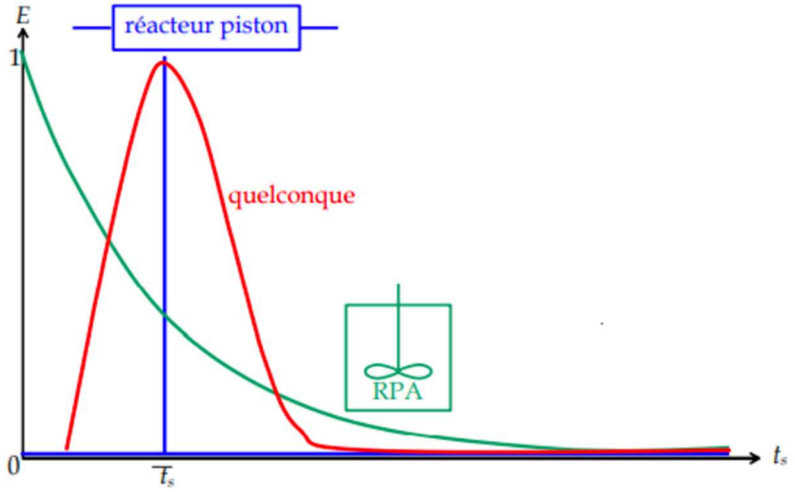
$t_{sm} = \tau = V/\bar{V}$ où $\bar{V}$ représente le débit volumique.

Plusieurs facteurs opératoires influencent le temps de séjour, notamment le débit d'alimentation du fluide et le volume du réacteur. Dans le cas d'un réacteur à cuve mélangée, la vitesse d'agitation du mélange influence également le temps de séjour.

Afin de déterminer la courbe de distribution du temps de séjour, on utilisera comme traceur conductimétrique une solution saturée en chlorure de sodium que l'on injectera instantanément (impulsion) dans l'alimentation du réacteur constituée d'eau de ville. La conductivité est mesurée en sortie de réacteur au

cours du temps. Une simple conversion de la conductivité en concentration du traceur permettra d'obtenir la DTS et de calculer le temps de séjour moyen.

3. DTS pour les réacteurs idéaux et pour les réacteurs réels



DTS pour un réacteur piston, pour une cuve parfaitement mélangée et pour un réacteur réel

Pour un réacteur piston, on considère que tous les éléments de fluide d'une même tranche avancent à la même vitesse dans la direction axiale. Le temps de séjour est donc le même pour tous les éléments de fluide. L'injection impulsion du traceur correspond donc à une impulsion de Dirac comme signal de sortie (temps de séjour unique).

Mathématiquement, un réacteur piston produit seulement un retard de temps $t_s = \tau$. Sa réponse est donc :

$$C = C_0 \,.\, \partial(t_s - \tau)$$

$$\partial(x) = \begin{cases} 1 : pour : x = 0 \\ 0 : pour : x \neq 0 \end{cases}$$

Pour visualiser l'écoulement dans un réacteur piston, une vidéo est disponible sur la page HELMo Learn du laboratoire. Elle présente un test avec du colorant.

Sur la figure ci-dessus, la courbe bleue représente la fonction de distribution du temps de séjour d'un réacteur piston.

Dans un réacteur à cuve parfaitement mélangée, le mélange est considéré comme étant parfait et le milieu comme parfaitement homogène. Cela implique que la concentration est la même partout dans le réacteur. Dans le cas d'une injection de traceur par impulsion, sa concentration aura comme valeur initiale C_0=N/V, N étant le nombre de moles de traceur et V étant le volume du réacteur. La concentration décroît alors depuis cette valeur initiale jusqu'à devenir nulle.

Mathématiquement, on a :

$C = C_0 * \exp(-t_s/\tau)$

et $t_{sm} = \tau = V/\bar{V}$ où $\bar{V}$ représente le débit.

La DTS correspond à une exponentielle décroissante.

Pour visualiser l'écoulement dans un réacteur à cuve parfaitement mélangée, une vidéo montrant un test avec un colorant est disponible sur la page HELMo Learn du laboratoire.

Sur la figure ci-dessus, la courbe verte représente la fonction de distribution du temps de séjour d'un réacteur à cuve parfaitement mélangée.

Dans un réacteur réel, l'écoulement n'est pas parfaitement idéal, et la courbe de distribution des temps de séjour ne correspond pas aux courbes idéales verte et bleue, mais plutôt une courbe quelconque comme la rouge sur la figure ci-dessus.

Cette courbe s'obtient en portant en graphique la concentration en traceur déterminée expérimentalement, et normée par son intégrale :

$$E(t_s) = \frac{C(t_s)}{\int_0^\infty C(t) * dt}$$

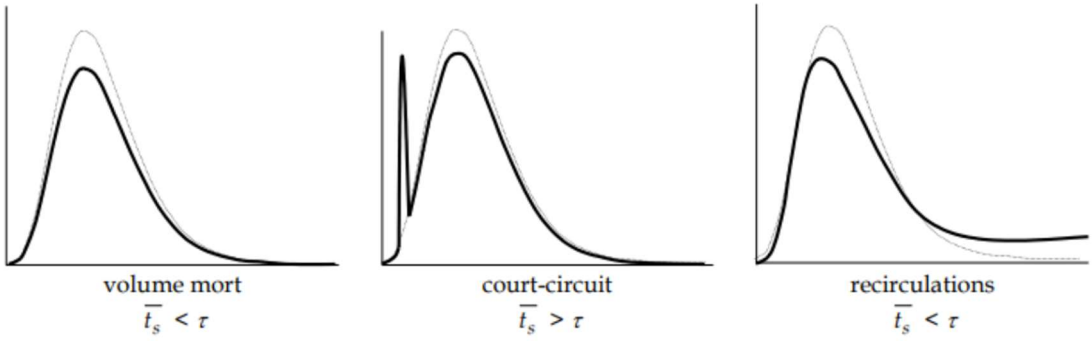
Comme expliqué ci-dessus, le temps de séjour moyen s'obtient par calcul et correspond au moment d'ordre 1 de la fonction de distribution :

$$t_{sm} = \int_0^\infty t_s^1 * E(t_s) * dt_s$$

Le temps de séjour moyen sera égal au temps spatial s'il n'y a pas de défaut d'écoulement :

$t_{sm} = \tau = V/\bar{V}$ où $\bar{V}$ représente le débit

En revanche, si en plus de la non-idéalité à l'hydrodynamique, un défaut d'écoulement est présent dans le réacteur, l'allure de la DTS sera modifiée et le temps de séjour moyen déterminé expérimentalement sera le temps de séjour moyen apparent $(t_{sm})_a$. Dans ce cas, il différera du temps spatial. L'allure de la courbe, ainsi que la comparaison entre $(t_{sm})_a$ et τ, permet de déterminer la nature du défaut présent dans le réacteur, comme le montre la figure suivante (cfr cours théorique) :



4. Matériel nécessaire

Il faut prévoir :

Un réacteur piston (0,5L, 0.7L ou 1L)
Un réacteur cuve (1L ou 2L)
Une balance (trébuchet), un berlin de 600 mL et un tube gradué de 2 L
Un aquarium rempli d'eau désionisée
Une pompe à débit variable
Une seringue (5mL)
Un barreau magnétique + agitateur
Un conductimètre et sa sonde conductimétrique + une solution standard de conductimétrie (KCl 0,01 M de 1,28 mS/cm à 20 °C et 1,41 mS/cm à 25 °C)
Un erlenmeyer de 100 mL
Un élastique
Des tuyaux de 1cm de diamètre intérieur et de différentes longueurs ; le petit pour la sortie du réacteur (voir tableau) et le long pour l'entrée du réacteur
Un chronomètre
Un smartphone pour filmer l'évolution de la conductivité au cours de l'écoulement
Un essuie
Un multi-prises

5. Réactifs nécessaires

Solution saturée en chlorure de sodium (NaCl 360 g/L)

6. Mode opératoire

Ce laboratoire s'étend sur 2 séances de 4h. A la première séance, le professeur responsable vous attribuera deux réacteurs tubulaires ou deux réacteurs agités de volumes donnés et différents. A la deuxième séance, vous recevrez l'autre type de réacteur. D'une part, l'idée est d'expérimenter l'impact d'une variation de débit pour le réacteur tubulaire et d'une variation de vitesse d'agitation pour le réacteur cuve sur la distribution des temps de séjour. D'autre part, il faudra tester l'impact de la taille des réacteurs (tubulaire et agité) sur la DTS.
Les photos suivantes illustrent le dispositif à mettre en place, quel que soit le type de réacteur étudié.

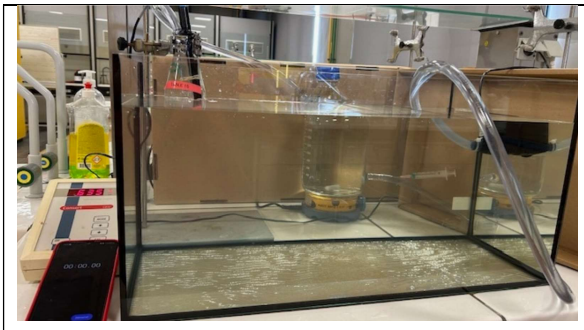






Schéma de principe de l'installation

On connecte l'entrée du réacteur à la sortie de la pompe par le long tuyau. Le petit tuyau de sortie du réacteur, doit être plongé dans un erlenmeyer, maintenu au-dessus de l'aquarium par une pince.

La sonde du conductimètre doit être également placée dans l'erlenmeyer afin d'être directement en contact avec le flux de sortie du réacteur. Pour ce faire, on fixe la sonde du conductimètre au tuyau de sortie à l'aide d'un élastique, tout en veillant à laisser un petit décalage d'un centimètre entre la sonde et le tuyau[1]. Il faut étalonner la sonde à l'aide de la solution standard.

On remplit la seringue de la solution saturée en chlorure de sodium avant de l'enfoncer dans le tuyau d'entrée du réacteur, au plus proche de l'entrée de ce dernier. Pour les essais suivants, il faut laisser l'aiguille dans le tuyau pour éviter les fuites.

Une fois l'installation faite, on remplit alors lentement le réacteur d'eau en le tenant incliné de manière à ce qu'il se remplisse **« de bas en haut »**, afin de ne laisser aucune bulle d'air dans le réacteur. S'il s'agit d'un réacteur cuve, il faut placer le barreau aimanté à l'intérieur de celui-ci avant remplissage.

Une mesure du débit de la pompe avant la manipulation est nécessaire. Pour cela, on prélève un grand volume d'eau sortant du réacteur pendant un temps

mesuré et on le pèse sur un trébuchet, préalablement taré. Ce volume d'eau doit être remis dans l'aquarium afin de garder le volume total constant.

La prise de mesure de conductivité doit commencer exactement au moment où la solution d'eau salée saturée dans la seringue est injectée. Afin d'avoir des mesures plus précises, il est conseillé d'utiliser un chronomètre et de le placer à côté du conductimètre. Une astuce pour pouvoir exploiter les mesures par la suite est de filmer avec un smartphone l'ensemble conductimètre et chronomètre. La vidéo permettra de faire des arrêts sur image et de noter la conductivité de l'eau en sortie de réacteur à un instant t.

Pour chaque taille de réacteur tubulaire testé, il vous sera demandé de travailler à 2 débits suffisamment différents afin de mesurer l'impact de celui-ci sur la distribution du temps de séjour. Le débit de la pompe sera préalablement réglé par l'enseignant responsable. Ce débit devra être mesuré au début de chaque expérience comme expliqué précédemment. Il est important de souligner que le débit doit rester le plus constant possible au cours d'une expérimentation, dès lors que son influence est étudiée.

Pour chaque taille de cuve agitée testée, il vous sera demandé de travailler à 2 vitesses d'agitation suffisamment différentes à débit constant afin de mesurer l'impact de celle-ci sur la distribution du temps de séjour. Le débit de la pompe sera préalablement réglé par l'enseignant responsable. La vitesse d'agitation est réglée à l'aide du curseur de l'agitateur magnétique. Le débit devra également être mesuré au début de chaque expérience comme expliqué précédemment.

Les valeurs des volumes des réacteurs (0.5L, 0.7L, 1L et 2L) sont données à titre indicatif. Il est primordial de déterminer expérimentalement par pesée le volume réel.

7. Rapport

Le rapport contiendra les courbes DTS de chacun de vos essais ainsi qu'une comparaison avec la courbe théorique préalablement établie.
Une analyse des écarts à l'idéalité sera également fournie. Enfin, il faudra expliciter l'impact des paramètres étudiés (débit ou agitation et taille) sur la DTS.
Le rapport sera complété dans un fichier Excel en ligne accessible durant le laboratoire ainsi qu'entre les deux séances mais sans modification possible des résultats bruts une fois ceux-ci encodés.
Il est impératif de faire les calculs dans ce fichier et de ne pas arrondir les résultats intermédiaires.

8. Références

S. PIRARD
« Génie chimique industriel » (IND-C1-B3-UE07), HELMo Gramme
Et « Podcast non idéalité des réacteurs » (à consulter avant le labo 3)

Expérience relative à la chimie organique

DISTILLATION DE PRODUITS PETROLIERS

1. Principe

Les liquides sont composés soit d'une substance chimique pure, soit d'un mélange de substances chimiques différentes. Les substances chimiques pures ont la propriété d'avoir un point d'ébullition bien défini tandis que les mélanges de substances n'en ont pas.

Quand on chauffe progressivement un mélange de substances, il se met à bouillir à une certaine température et la vapeur formée comprend les mêmes substances que le liquide initial mais pas dans les mêmes proportions. Il est donc possible de recueillir les différentes portions (fractions) de vapeur se séparant du liquide à des températures différentes. Cette opération bien connue des fabricants de boissons enivrantes s'appelle d'ailleurs la distillation.

Les produits pétroliers sont toujours des mélanges de plusieurs substances, en fait d'un très grand nombre d'hydrocarbures qui ont des points d'ébullition plus ou moins différents. Etant donné que les hydrocarbures voisins ont des propriétés semblables (et c'est heureux), un pétrole sera simplement séparé en plusieurs **fractions** et chacune de ces fractions sera alors composée de plusieurs hydrocarbures à propriétés voisines.

La distillation standardisée d'un échantillon de pétrole brut ou de produits pétroliers va permettre d'obtenir une caractéristique d'identification du mélange en question.

Par une opération de distillation **standardisée**, on va établir une courbe de distillation donnant la température d'ébullition en fonction de points spécifiques du volume distillé. Ces points spécifiques sont :

- le **point initial**, appelé aussi point goutte (IBP ou initial boiling point en anglais), c'est la température des vapeurs surmontant le liquide au moment où tombe la première goutte de liquide à la sortie du réfrigérant.

- le **point 10%**, c'est la température à laquelle 10% du mélange sont distillés. Cette température caractérise la richesse en produits légers et conditionne les départs à froid et la mise en action des moteurs.

- le **point 50%**, c'est la température à laquelle 50% du mélange sont distillés, il donne une idée d'ensemble de la volatilité du carburant. Cette température est en relation avec les qualités de reprise et d'accélération de la voiture en marche normale à chaud.

- le **point 90%** (voire 95%), c'est la température à laquelle 90% (95%) du mélange sont distillés. Cette température caractérise la présence en produits lourds. Ces hydrocarbures sont difficiles à vaporiser, ils brûlent en produisant du carbone qui se dépose, encrassant ainsi le moteur.

- le **point final**, c'est la température à laquelle on arrête la distillation.

- le **point sec**, c'est la température à laquelle le fond du ballon apparaît sec.

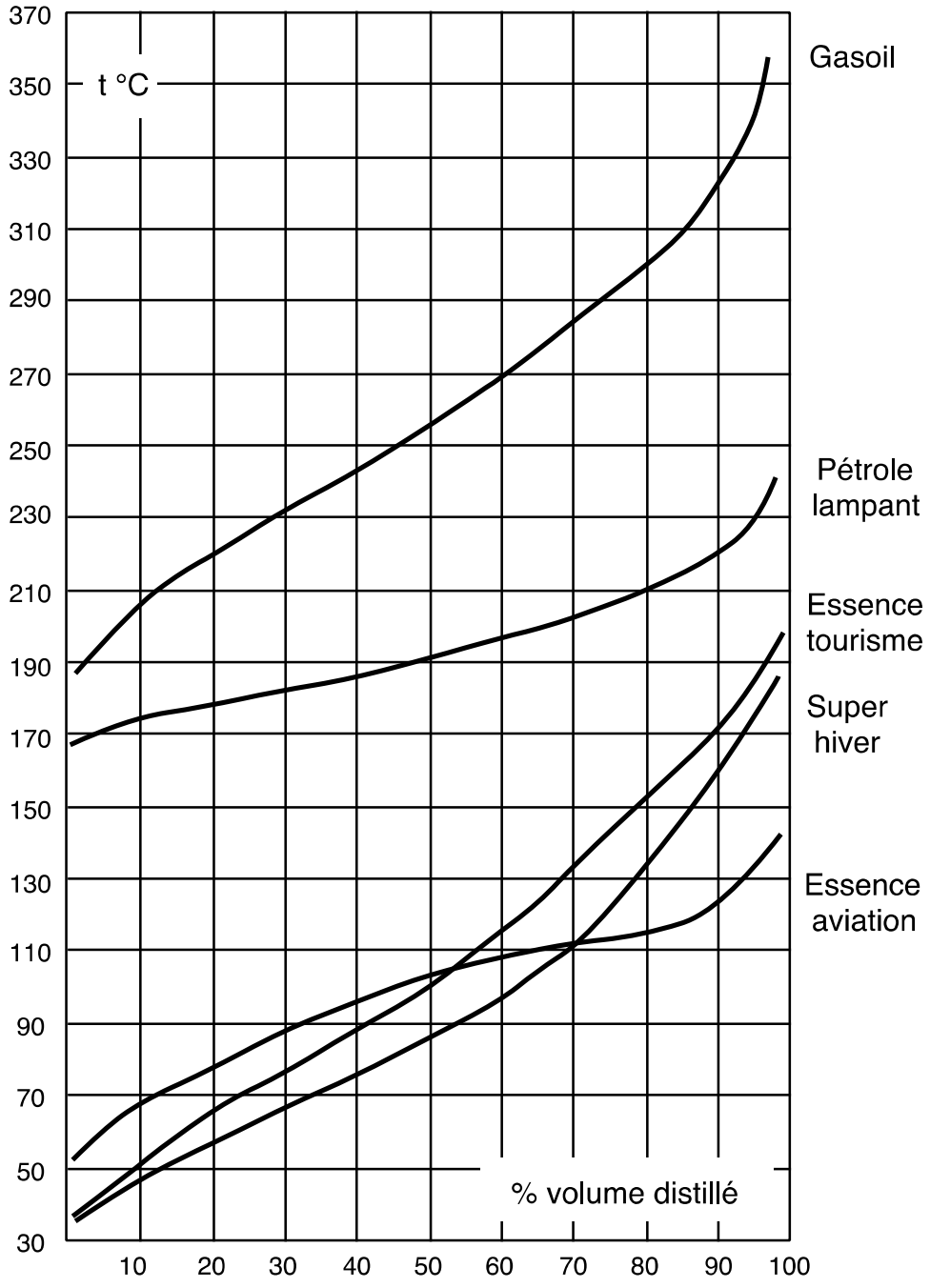
- Ces informations sont complétées par la valeur du **résidu de distillation** qui représente les composants qui ne peuvent se vaporiser sans être détruit par craquage. Le **rendement** est le rapport du volume recueilli à celui du volume mis en oeuvre initialement. L'**intervalle de distillation** est l'intervalle de température qui sépare le point initial et le point sec. Ces dernières précisions viennent donc compléter l'analyse standard d'un produit pétrolier.

Ces différents points (ainsi que d'autres) permettent de construire la courbe ASTM[1] qui est donc une courbe standardisée retraçant la température d'ébullition en fonction du volume distillé. L'intérêt de cette courbe de distillation ASTM est bien sûr multiple (renseignement sur la qualité du produit, sa volatilité, calcul de propriétés moyennes, etc.).

Par exemple, l'examen de cette courbe pour une essence nous renseigne sur le comportement de celle-ci dans un moteur. Pour une essence d'automobile, 10% du volume initial doivent être passés avant 70°C, 50% avant 140°C et 95% avant 195°C, le point final doit être à 205°C et le résidu inférieur à 2.5% en masse.

[1] American Society of Testing Materials.

Le graphique ci-dessous donne quelques exemples de courbes ASTM pour différents produits commerciaux :



2. Matériel nécessaire

Il faut prévoir :

Un ballon à fond rond de 500 ml avec rodage,
Un manchon chauffant (jusque 400°C)
Une tubulure en T,
Un réfrigérant,
Un coude de réception,
Un thermomètre 0 à 300°C et un bouchon perforé en caoutchouc,
De la graisse de silicone pour l'étanchéité,
Une éprouvette graduée de 250 ml.
Un bac de récupération des liquides organiques.

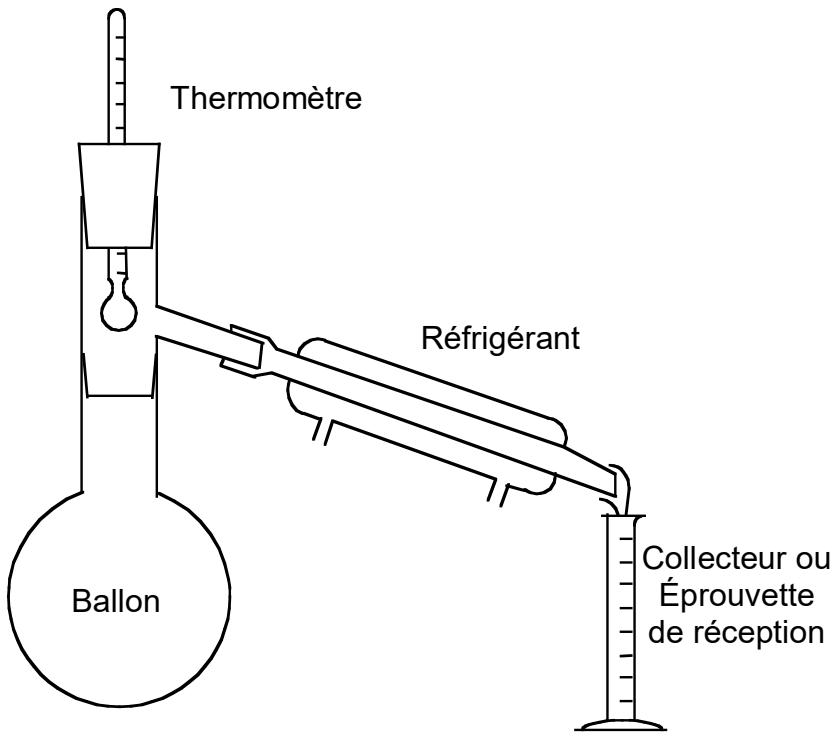
Les autres ustensiles seront imposés par le mode opératoire.

3. Réactifs nécessaires

A part le produit pétrolier, rien de spécial, de l'acétone pour nettoyer les divers instruments.

4. Mode opératoire

Le dispositif standardisé de distillation est montré à la figure suivante :



Avant de réaliser le montage précédent, il faut d'abord nettoyer tout le dispositif à l'acétone, ensuite peser le ballon de 500 ml, afin de déterminer le résidu de la distillation.

Ensuite, on verse 200 ml de fraction pétrolière dans le ballon (prélevés au tube gradué), puis on effectue les raccords en ayant soin de s'assurer qu'il n'y a aucune fuite ou qu'elles sont tout à fait négligeables (utiliser un peu de graisse de silicone). Le collecteur doit être en place à la sortie du réfrigérant. Le réfrigérant sera relié au robinet d'eau courante par les tuyaux adéquats.

Après s'être assuré du bon fonctionnement du réfrigérant (à contre-courant), on met en route le moyen de chauffage assuré par un manchon chauffant et dès que le liquide commence à chauffer, il faut observer le thermomètre de façon à pouvoir noter la température du point initial correspondant à la première goutte qui tombe dans le collecteur (c'est-à-dire l'éprouvette de réception). On continue ensuite l'observation en notant chaque fois la température au moment au 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% et 95% du produit sont collectés.

A l'aide de ces points, on trace la courbe ASTM et on calculera certaines caractéristiques du produit distillé. Afin d'être reproductible, il conviendrait probablement de refaire cette expérience plusieurs fois pour autant que le temps vous le permette, ce qui est très peu probable.

Etant donné le caractère organique et non miscibles des substances mises en jeu, il ne faut pas jeter les résidus ou les divers produits organiques à l'évier. Les laboratoires sont maintenant munis d'un bac de récupération pour organique.

Ce sont les corrélations ci-après qui doivent permettre de calculer quelques propriétés (ou caractéristiques) fondamentales à partir de la connaissance de la courbe de distillation ASTM D86 (pression atmosphérique).
La méthode de calcul de ces paramètres se fait à partir de la droite de régression obtenue à partir des mesures de températures obtenues pour la réception de 10%, 30%, 50%,70% et 90% de produits distillés uniquement et pas sur toutes les températures mesurées.
Il faut calculer successivement :

$$T_v = \frac{T_{10} + T_{30} + T_{50} + T_{70} + T_{90}}{5}$$

Transformation de T_v en Fahrenheit, par exemple si T_v est en °C, on aura,

$T_v = T_v * 1.8 + 32$ (Fahrenheit)

Pente 10-90% (T en K ou en °C)

$$P = \frac{(T_{90} - T_{10}) * 1.8}{80}$$ (Fahrenheit/%)[2]

Calcul du WABP (Weight Average Boiling Point)

$$CORR = P * [-0.71431 - 6.76268\ 10^{-3} * T_v + 3.2716 * \exp(\frac{T_v}{1000}) +$$

[2] Le facteur 1.8 est à utiliser si les températures T_{90} et T_{10} sont exprimées en K ou en °C.

$5.01717\ 10^{-5} * \exp(P)] + P^2 * (0.33639 - 3.91829\ 10^{-4} * T_V) + 0.016204 * P^3$

WABP = T_V + CORR (Fahrenheit)

Calcul du MABP (Molar Average Boiling Point)

$CORR = P * [1.69031\ 10^{-2} * T_V - 8.7101 * \exp(\frac{T_V}{1000}) + 0.0256723 * \exp(P)] + P^2 * (-1.5365 + 1.33104\ 10^{-3} * T_V) - 0.21101 * \exp(P)$

MABP = T_V + CORR (Fahrenheit)

Calcul du CABP (Cubic Average Boiling Point)

$CORR = P * [2.2504 + 7.7685\ 10^{-3} * T_V - 1.9513 * \exp(-P) - 4.033 * \exp(\frac{T_V}{1000})] + P^2 * (-0.62773 + 4.24408\ 10^{-4} * T_V) - 2.78228\ 10^{-4} * \exp(P)$

CABP = T_V + CORR (Fahrenheit)

Calcul du MeABP (Mean Average Boiling Point)

$CORR = -2.1084 * \exp(\frac{T_V}{1000}) + P * [0.17455 + 7.11359\ 10^{-3} * T_V - 3.4212 * \exp(\frac{T_V}{1000})] + P^2 * (-1.5751 + 8.64203\ 10^{-4} * T_V) - 1.78302\ 10^{-3} * \exp(P) + 5.03748\ 10^{-3} * T_V$

MeABP = T_V + CORR (Fahrenheit)

Ces valeurs sont ensuite utilisées pour calculer les données fondamentales comme les valeurs critiques, les chaleurs de formation et combustion, les coefficients de corrélation pour la conductivité, etc.

5. Rapport

Le rapport contiendra les mesures de la courbe ASTM résultant de la distillation ainsi que le calcul des caractéristiques WABP, MABP, CABP, MeABP en Fahrenheit, la valeur du % massique du résidu et la densité du mélange, ainsi que l'évaluation de l'erreur pour un des 4 paramètres calculés. Il sera complété lors de la séance dans un fichier Excel en ligne.

6. Référence

Technical Data Book. Petroleum Refining. Vol II (7-149) API
Third Edition 1976.

C. CHARLIER, Cours de Chimie Industrielle, partie organique, ce qui concerne l'ASTM se trouve sur la page e-learning du laboratoire.
S. PIRARD
« Génie chimique industriel » (IND-C1-B3-UE07), HELMo Gramme

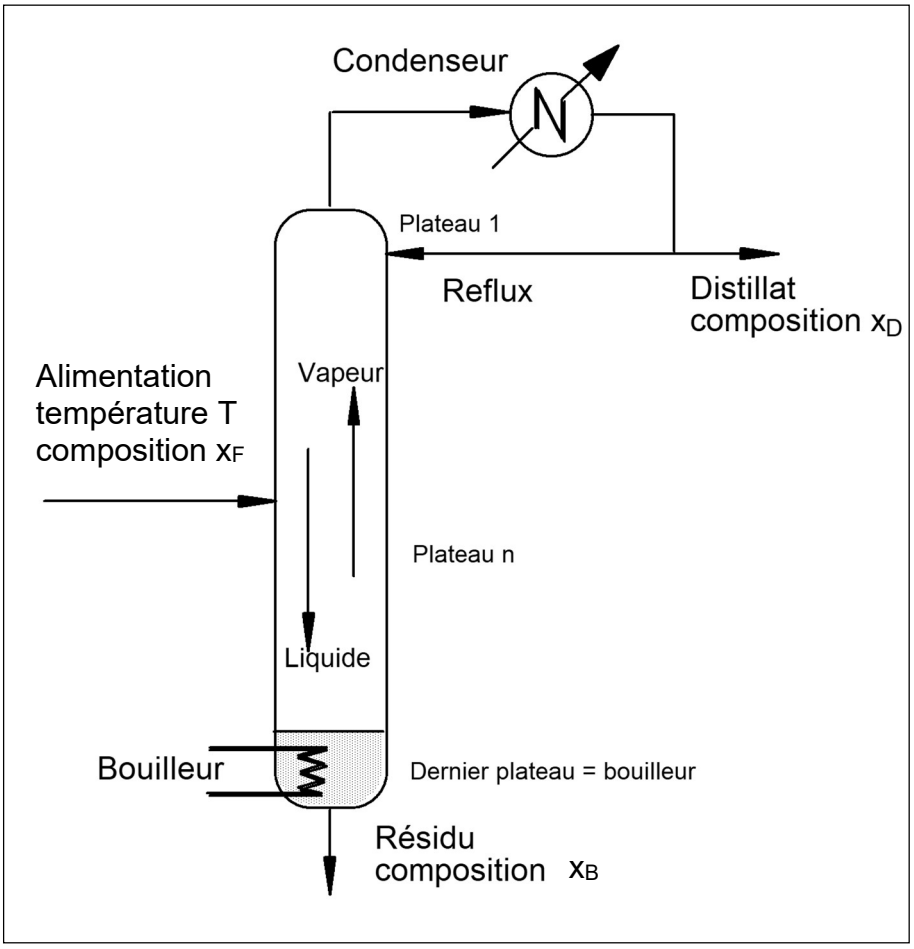
Expérience relative au génie chimique

DIMENSIONNEMENT D'UNE COLONNE A DISTILLER

1. Principe

Le calcul ou dimensionnement d'une colonne à distiller consiste à évaluer le nombre de plateaux pour réaliser certains objectifs, à savoir réaliser une composition de distillat et une composition de résidu données. Il faut aussi déterminer l'endroit de l'alimentation.

La figure suivante permet de repréciser l'imagerie et les variables importantes d'une colonne à distiller.



Ce calcul fait appel à la connaissance des équilibres liquide-vapeur ou des courbes liquide-vapeur du mélange à considérer et il peut être réalisé graphiquement d'une manière assez rapide par la méthode de LEWIS.

La méthode de LEWIS est applicable aux mélanges à **deux substances** qui se comportent assez **idéalement**. Elle est basée sur la courbe y = f(x) qui donne la composition de la vapeur en fonction de celle du liquide, généralement pour la substance légère.

L'établissement de la méthode n'est pas des plus courts et il n'est pas nécessaire de la retranscrire dans de simples exposés de principes aussi renvoie-t-on au cours de génie chimique.

2. Mode opératoire

En résumé, on considère trois étapes importantes de décision.

Dans un premier temps, on peut dire qu'il faut d'abord se fixer les compositions au distillat (x_D) et au résidu (x_B) pour la substance légère. Ce sont les objectifs de la distillation. La composition de l'alimentation (x_F) est considérée comme une donnée du problème (ainsi que les substances bien sûr). On choisira judicieusement un x_D dans l'intervalle [0.85;0.999] et un x_B dans l'intervalle [0.001;0.3]. Le choix dans les intervalles préconisés n'est pas strictement obligatoire, la forme de la courbe d'équilibre doit bien évidemment orienter ces choix.

On doit ensuite imposer un taux de reflux, ce qui se fait principalement par observation et réflexion. Ce sont les circonstances et les conditions de travail qui permettent d'imposer un taux de reflux adéquat. Il faut remarquer que si les substances ont leurs températures d'ébullition proches, un taux de reflux important sera nécessaire. Le taux de reflux a une valeur minimum à trouver graphiquement et il dépasse rarement 10 et même 5. Rappelons tout de même que le taux de reflux est le rapport du débit de reflux et du débit de distillat (voir figure).

Il reste alors à déterminer l'endroit de l'alimentation et l'état de celle-ci. Entre-t-elle dans la colonne sous forme liquide froid ou liquide saturé ou encore liquide-vapeur ou etc ? L'état sous lequel l'alimentation entre dans la colonne cautionne également l'endroit de son introduction. Généralement pour encore simplifier la méthode et le calcul, on choisit une alimentation sous forme liquide saturé ou vapeur saturée. Ce sont aussi les circonstances qui vont permettre de fixer le meilleur choix parmi les deux possibilités.

Lorsque les diverses décisions sont prises, il ne reste plus qu'à tracer les droites caractéristiques de rectification et d'épuisement, le nombre de plateaux étant obtenu par la "technique de l'escalier".

Suivant son état, l'alimentation entrera à l'endroit où sa composition sera le plus proche possible de celle du plateau. Si l'alimentation est vapeur saturée, elle

entrera au plateau où la composition de la vapeur au plateau est proche de celle de l'alimentation.

3. Rapport

Le rapport, à télécharger sur la page e-learning du labo, contiendra le tracé des différentes droites caractéristiques sur le diagramme y = f(x) et la détermination graphique du nombre de plateaux. Il convient aussi de préciser pour l'alimentation, l'état, la température ainsi que la position de celle-ci dans la colonne. La température au bouilleur et la température au condenseur devront également être déterminées. Ce rapport sera rendu en fin de séance.

4. Référence

C. CHARLIER
"Cours de Génie Chimique, opérations physiques unitaires"
S. PIRARD
« Génie chimique industriel » (IND-C1-B3-UE07), HELMo Gramme

INVENTAIRE DU MATERIEL DE LABORATOIRE (ARMOIRE LOCAL 624)

1 cuillière ou spatule

1 éprouvette graduée de 100 ml



1 pince en bois

1 pince à creuset



1 brosse de nettoyage verrerie

1 erlenmeyer de 500 ou 750 ml

2 erlenmeyers de 250 ou 300 ml



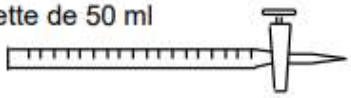
1 ballon jaugé de 250 ml

1 ballon jaugé de 500 ml



1 entonnoir

1 burette de 50 ml



2 berlins de 100 ml



1 berlin de 250 ml
1 berlin de 400 ml
1 berlin de 600 ml



1 pipette jaugée de 20-50-100 ml



1 pèse-matière



1 paire de gants numérotée

2 verres de montre

1 pipette graduée de 10 ml



1 barreau magnétique

1 pissette en polyéthylène



COMMUN (EXTERIEUR)

1 porte-entonnoirs

2 becs bunsen

2 statifs avec accessoires



1 agitateur magnétique



2 trépieds



2 toiles métalliques

