LICENCE PROFESSIONNELLE
"BPL & BPF"
2003 – 2004

17 décembre 2003

EXAMEN FINAL DUREE 2 heures

TRAITEMENT DE DONNEES MSP
PLANS D'EXPERIENCES

Documents autorisés: polycopiés cours "Exploitation de données industrielles", "Analyse de la variance", Plans d'expériences", "MSP" avec annexes

L'ensemble de l'étude porte sur divers aspects des problèmes rencontrés lors de l'industrialisation d'un médicament.

A/ ETUDES PRELIMINAIRES AU LABORATOIRE

1/ La filtration d'un intermédiaire réactionnel solide de la synthèse multi-étapes semble plus ou moins facile selon le pH du filtrat récupéré. La durée de la filtration est donc mesurée pour différents échantillons dont on note également le pH du filtrat.

Durée (min)	15	40	25	28	33	27	22	28	30	19	14	23
pH	4,2	4,8	4,6	4,9	4,7	4,4	4,3	4,9	4,8	4,2	4,3	4,4

Indiquer s'il existe une corrélation entre la difficulté de filtration et le pH du filtrat et préciser si cette corrélation est significative avec un seuil de signification de 5 %.

2/ Le pourcentage d'impuretés d'une étape de la synthèse est un critère important. On a le choix entre deux solvants nommés A et B pour la recristallisation. Les résultats de concentration en impuretés sont donnés ci-dessous:

Solvant A	Solvant B
3,86	3,91
3,84	3,99
3,95	4,06
3,99	4,03
3,96	3,99
4,06	4,1
4,05	3,89
4,02	3,99

On considèrera que les distributions sont normales.

a/ Donner pour les deux solvants l'écart type estimé ainsi qu'un intervalle de confiance de la moyenne avec un seuil de signification de 5 %.

b/ Déterminer si les deux solvants fournissent un résultat significativement différent avec un risque α de 5 %.

3/ On souhaite mesurer la concentration de la molécule active par HPLC avec deux appareils de constructeurs différents notés ici C et D. On réalise donc des solutions de la molécule à des concentrations différentes exprimées en $mg.L^{-1}$. Chaque solution est analysée avec les deux appareils. Indiquer si les deux appareils fournissent le même résultat avec un seuil de signification de 5 %.

appareil C	11,2	15,4	17,8	21,1	15,6	17,4	12,8	13,6	22,4	18.1	15.4	13.8
appareil D	9,9	13,9	19,2	20,9	14,1	13,8	14,6	17,3	19,5	20.5	17.1	11.9

B/ ETUDES DES PARAMETRES DE FABRICATION SUR PILOTE

Les premiers essais en pilote montre que les rendements sont très variables pour la dernière étape de la synthèse. On décide donc d'effectuer un plan d'expériences pour diminuer cette variabilité en déterminant les facteurs clés du procédé et pour trouver les conditions optimales permettant d'avoir le meilleur rendement possible. Le rendement en % constitue la réponse Y du plan.

Quatre facteurs ressortent d'après les discussions entre le laboratoire et les responsables du procédé au pilote. Les domaines de variation sont indiqués ci-dessous pour chaque facteur étudié à 2 niveaux:

- la vitesse d'agitation — facteur A (1500 et 2500 t/min)
- la masse de catalyseur — facteur B (500 et 1000 g)
- la température de réaction — facteur C (50 et 70 °C)
- le pH — facteur D (3 et 4)

1/ Quel est le nombre d'expériences nécessaires pour un plan factoriel complet ?

2/ On décide de réaliser un plan de Taguchi avec la table L_8. Le facteur B appartient au groupe 1, le facteur C au groupe 2 et les facteurs A et D au groupe 3.

Le modèle recherché s'écrit: $Y = A + B + C + D + AB + BC + BD$

- Justifier le choix de la table L8.
- Indiquer quel est le graphe des effets de Taguchi qui s'applique à ce modèle.
- En fonction de quel critère les groupes sont affectés aux facteurs ?

3/ Chercher les alias du plan et en déduire la résolution du plan.

Que concluez-vous ?

4/ On réalise les essais du plan et on double ce plan.

- Quel est l'intérêt de doubler le plan ?
- Analyser ce plan avec l'analyse de variance fournie en déterminant les facteurs et les interactions significatifs (seuil de signification à 5 %).

Analyse de la variance pour Y

Source	DL	SC séq	SC ajust	CM ajust	F	P
A	1	72,250	72,250	72,250	44,46	0,000
B	1	132,250	132,250	132,250	81,38	0,000
C	1	16,000	16,000	16,000	9,85	0,014
D	1	1,000	1,000	1,000	0,62	0,455
A*B	1	441,000	441,000	441,000	271,38	0,000
B*C	1	2,250	2,250	2,250	1,38	0,273
B*D	1	2,250	2,250	2,250	1,38	0,273
Erreur	8	13,000	13,000	1,625		
Total	15	680,000				

- A partir de ce plan, calculer le rendement pour les conditions suivantes:

pH = 3 vitesse de 1500 t/min
500 g de catalyseur température de 70°C

Terme	Coef	Er-T coef	T	P
Constante	84,0000	0,3187	263,58	0,000
A				
1	2,1250	0,3187	6,67	0,000
B				
1	-2,8750	0,3187	-9,02	0,000
C				
1	1,0000	0,3187	3,14	0,014
D				
1	-0,2500	0,3187	-0,78	0,455
A*B				
1 1	5,2500	0,3187	16,47	0,000
B*C				
1 1	-0,3750	0,3187	-1,18	0,273
B*D				
1 1	-0,3750	0,3187	-1,18	0,273

C/ MISE SOUS CONTROLE STATISTIQUE DE LA FABRICATION

Les deux parties sont indépendantes.

1/ On cherche à établir une carte de contrôle pour suivre le rendement d'une des réactions: le rendement visé (la cible) est de 81 % . La carte de contrôle est de type $\overline{X}$ (moyennes glissantes). On effectue des regroupements de 3 valeurs.

A partir des valeurs individuelles suivantes obtenues sur une période de 10 jours, déterminer les limites de contrôle de la carte $\overline{X}$.

date	rendement (%)
15-oct	82,5
16-oct	80,6
17-oct	79,8
18-oct	84,9
19-oct	78,9
20-oct	81,5
21-oct	79,2
22-oct	78,9
23-oct	81,3
24-oct	82,7

2/ L'étalonnage des électrodes de pH pose manifestement de gros problèmes pour la réalisation des réactions. On vérifie donc après chaque étalonnage la valeur de pH donnée par l'électrode trempée dans une solution test. L'électrode est acceptée si la valeur se trouve dans un intervalle de tolérance compris entre 3,50 et 3,80 avec une valeur cible de 3,65. On met en place une carte de contrôle aux moyennes glissantes avec des limites inférieure et supérieure de 3,58 et 3,72.

Les valeurs de pH et la carte de contrôle sont fournies en annexe.

a/ Calculer les performances du procédé en calculant Pp et Ppk définies par:

$$Pp = \frac{IT}{6 \cdot \sigma_G} \quad \text{et} \quad Ppk = \frac{|\text{moyenne - limite de tolérance la plus proche}|}{3 \cdot \sigma_G}$$

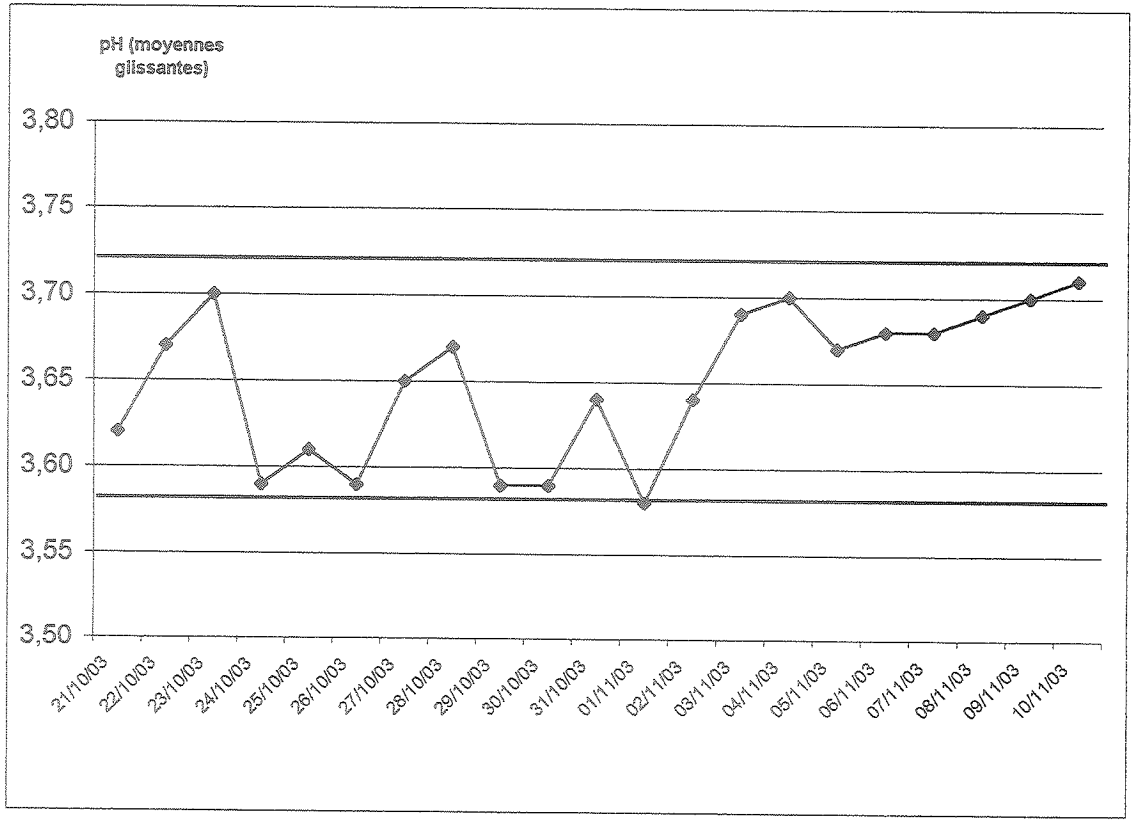
σ_G est la dispersion globale sur une période de 3 semaines .

b/ Que déduisez vous de ces valeurs ?

Que pensez-vous du choix de cette période de temps pour la détermination des capabilités ?

Que suggérez-vous de faire avec les valeurs observées ?

date	moyenne glissante (pH)
21-oct	3,62
22-oct	3,67
23-oct	3,70
24-oct	3,59
25-oct	3,61
26-oct	3,59
27-oct	3,65
28-oct	3,67
29-oct	3,59
30-oct	3,59
31-oct	3,64
01-nov	3,58
02-nov	3,64
03-nov	3,69
04-nov	3,70
05-nov	3,67
06-nov	3,68
07-nov	3,68
08-nov	3,69
09-nov	3,70
10-nov	3,71



ANNEXE

EXAMEN STATISTIQUE

A/ 1/. On calcule $r = 0{,}788$

1,5 . 12 couples de valeur $\Rightarrow v = 12 - 2 = 10$

$\Rightarrow |r|_{seuil} = 0{,}576$

$0{,}576 < 0{,}788$: La corrélation est significative

2/ a/ solvant A : $m_A = 3{,}966$ $s_A = 0{,}0818$

solvant B : $m_B = 3{,}995$ $s_B = 0{,}0705$

2 8 valeurs donc $t_{student\ 8-1\ (0{,}975)} = 2{,}365 \Rightarrow \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$

soit $3{,}898 < m_A < 4{,}035$

$3{,}936 < m_B < 4{,}054$

b/ <u>comparaison des variances :</u>

$F_{obs} = \frac{s_A^2}{s_B^2} = 1{,}346$ $F_{seuil(8-1,8-1)_{0{,}975}} = 4{,}99 > F_{obs}$

$\Rightarrow$ s_A et s_B ne sont pas significativement différentes

$\Rightarrow s^2 = \frac{(8-1)s_A^2 + (8-1)s_B^2}{8+8-2} \Rightarrow s^2 = 0{,}00583$

2 <u>comparaison des moyennes :</u> test de Student à $v = 8+8-2 = 14$ ddl

Test bilatéral : $m_A - m_B = -0{,}0288$

$$-0{,}0288 - t_{14_{0{,}975}} \sqrt{\frac{s^2}{n_A} + \frac{s^2}{n_B}} < (m_A - m_B) < -0{,}0288 + t_{14_{0{,}975}} \sqrt{\frac{s^2}{n_A} + \frac{s^2}{n_B}}$$

$\Rightarrow -0{,}1707 < (m_A - m_B) < +0{,}0532$

0 appartient à l'intervalle de confiance de $m_A - m_B$ donc les 2 solvants fournissent un résultat identique.

3/ $m_D = 0{,}7583$ $s_D = 2{,}3057$

12 paires de données ⇒ test sur les données appariées

1,5 $12 < 30$ ⇒ test de Student à $12 - 1 = 11$ ddl

$$0{,}7583 - t_{11\,0{,}975} \cdot \frac{s_d}{\sqrt{n}} < (m_D) < 0{,}7583 + t_{11\,0{,}975} \cdot \frac{s_d}{\sqrt{n}}$$

$$\Rightarrow \quad -1{,}306 < (m_D) < 1{,}623$$

0 appartient à l'intervalle de confiance de m_D donc les 2 appareils fournissent un résultat identique.

B/1 1/ plan factoriel complet : $2^4 = 16$ expériences

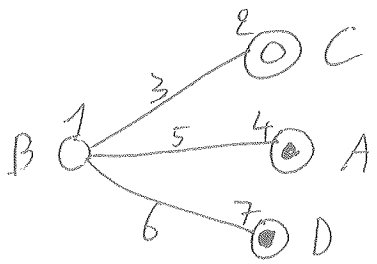
2/ table L_8 : . $Y = M + A + B + C + D + AB + BC + CI$

ddl 1 1 1 1 1 1 1 1

1,5 ⇒ 8 ddl

. actions disjointes : $2^2 \times 2$ (AB et C) = 8

0,5



0,5 . les groupes sont affectés aux facteurs en fonction de la difficulté à modifier les niveaux des facteurs.

3/ Utilisation de la table L_8

1

AB_5	AC_6	AD_3
BC_3	BD_6	
CD_5		

donc

4	A	
1	B	
2	C	
7	D	
5	AB	CD
3	BC	AD
6	BD	AC

$\Rightarrow$ résolution IV donc alias. II avec II

0,5 Pas de risques graves de confusion.

0,5 4/ • Essais doublés pour une meilleure estimation de l'erreur

• Facteurs significatifs : vitesse (A), masse catalyseur (B), température (C)

1 Interaction significative : vitesse — masse de catalyseur (AB)

• $Y = 84 + 2{,}125 - 2{,}875 - 1 - 0{,}25 + 5{,}25 + 0{,}375 - 0{,}375$

0,5 $(A = B = D = 1 \quad C = 2)$

$\Rightarrow$ rendement de 87,3 %

C/ 1/ $LIC_{\bar{X}} = \text{cible} - A_2 . \bar{R}$ cible = 81 %

1 $LSC_{\bar{X}} = \text{cible} + A_2 . \bar{R}$

A_2 pour 3 = 1,023

1 On calcule les étendues à partir de la 3ème valeur

0,5 $\bar{R} = 3{,}9 \Rightarrow \begin{cases} LIC_{\bar{X}} = 77\ \% \\ LSC_{\bar{X}} = 85\ \% \end{cases}$

2/ a/ moyenne = 3,65

$\sigma_G = \sigma_{global} = 0{,}0443$

1 $P_p = \frac{IT}{6\sigma_G} \Rightarrow P_p = \frac{0{,}30}{6 \times 0{,}0443} \Rightarrow P_p = 1{,}13$

1 $P_{pk} = \frac{|\text{moyenne} - \text{limite la plus proche}|}{3\sigma_G} \Rightarrow P_{pk} = \frac{3{,}65 - 3{,}50}{3 \times 0{,}0443} \Rightarrow P_{pk} = 1{,}13$

0,5 b/ • Procédé centré mais non capable car $P_p < 1{,}33$

0,5 • Période pas très bien choisie à cause de la dérive visible

0,5 • Régler le procédé sur la cible car dérive apparente sur les dernières valeurs

LICENCE PROFESSIONNELLE **13 décembre 2004**
"BPL & BPF"
2004 – 2005

EXAMEN FINAL DUREE 2 heures

TRAITEMENT DE DONNEES MSP
PLANS D'EXPERIENCES

Documents autorisés: polycopié cours annotés "Exploitation de données industrielles", "Plans d'expériences" et "Maîtrise statistique des procédés" avec annexes

Le raisonnement et les explications (concises mais précises) constituent une part importante de la notation.

L'ensemble de l'étude porte sur un traitement d'eaux chargées en cuivre.

A/ ETUDES DIVERSES AU LABORATOIRE

Les questions sont indépendantes; **les tests seront tous entrepris avec un seuil de signification de 5 %.**

1/ La concentration en cuivre des eaux industrielles traitées par la station d'épuration semble variable. Une étude est entreprise pour rechercher si cette concentration dépend du débit d'eaux traitées.

Les mesures suivantes ont été entreprises sur deux semaines.

concentration (ppm)	19	26	35	19	27	50	62	35	19	25	30	21	19	28
Débit ($t.h^{-1}$)	7	17	29	12	30	40	51	28	25	19	28	19	15	24

Indiquer s'il existe une corrélation entre la concentration et le débit d'eaux. Justifier votre réponse.

2/ La préparation des bidons de floculant est examinée avec soin car on soupçonne une erreur sur une des deux balances servant à ajuster l'eau nécessaire à la dilution.

a/ Dans un premier temps on pèse 10 bidons sur chacune des balances. Déterminer d'après les résultats si les balances indiquent des masses significativement différentes.

Numéro bidon	balance A masse (kg)	balance B masse (kg)
1	58,5	60,4
2	57,0	57,8
3	61,4	59,4
4	63,4	61,0
5	61,5	62,5
6	59,8	60,6
7	60,4	60,9
8	61,6	62,1
9	62,3	60,8
10	61,8	61,4

On considèrera que les distributions sont normales.

b/ On décide de réaliser un étalonnage interne à l'entreprise d'une des deux balances après réglage de l'instrument. On pèse donc une masse "étalon" de 50 kg. Avec la balance on effectue 12 pesées dont on donne les valeurs.

Pesées (kg) Balance A	50,6	50,9	50,1	49,8	49,7	50,3	49,5	50,3	49,8	50,6	49,8	50,1

- Déterminer l'intervalle de confiance de la moyenne.
- Montrer s'il est ou non possible de considérer que la balance A a effectivement mesuré une masse de 50 kg.
- Pour un audit externe une dispersion D ($D = 6 \times \sigma$) de 5 au maximum est exigible. Peut-on accepter la balance A selon ce critère ?
- Avec la balance B, on réalise la même série de pesées de la masse étalon.

Pesées (kg) Balance B	50,8	50,3	49,7	49,5	50,2	50,1	50,5	49,8	49,8	50,1	49,7	50,2

Peut-on considérer que nos deux balances ont des dispersions significativement différentes ?

B/ ETUDES SUR PILOTE DE NOUVELLES CONDITIONS DE FLOCULATION

On teste sur un pilote de nouvelles conditions de floculation à l'aide d'un plan d'expériences. On décide de réaliser un plan factoriel complet. Dans la fabrication entre en jeu 3 facteurs:

A: vitesse d'agitation
B: durée d'agitation
C: type de floculant

Les contraintes de fabrication imposent de faire varier les facteurs A et B dans les intervalles suivants:

A: 120 $tr.min^{-1}$ 200 $tr.min^{-1}$
B: 2 min 5 min
C: N90 N93

Le facteur C est un facteur qualitatif: N90 et N93 sont deux noms de floculant.

La réponse étudiée Y est la pureté du surnageant exprimée en ppm de cuivre.

Les essais réalisés sont indiqués ci-dessous avec les réponses obtenues.

Numéro d'essai	A	B	C	Y (ppm)
1	**-1**	**-1**	**-1**	**58,6**
2	**1**	**-1**	**-1**	**53,6**
3	**-1**	**1**	**-1**	**57,4**
4	**1**	**1**	**-1**	**52,8**
5	**-1**	**-1**	**1**	**53,3**
6	**1**	**-1**	**1**	**43,6**
7	**-1**	**1**	**1**	**51,7**
8	**1**	**1**	**1**	**42**

L'incertitude sur les coefficients est de ± 1.

1/ Indiquer la matrice des effets. Ecrire la forme générale du modèle polynômial de ce plan factoriel complet à 3 facteurs en négligeant toute interaction d'ordre supérieur à 2.

2/ Calculer les effets moyens.

3/ Ecrire le modèle en prenant en compte seulement les facteurs significatifs.

4/ Tracer le diagramme des interactions entre la vitesse et le type de floculant. Interpréter le.

5/ Indiquer les conditions opératoires souhaitables pour diminuer la concentration finale en cuivre.

6/ Calculer la réponse prévue pour les conditions suivantes:

A: 160 $tr.min^{-1}$
B: 4 min
C: N90

L'essai a été réalisé; on obtient expérimentalement une réponse égale à 55 ppm. Que pouvez-vous en conclure sur le modèle ?

7/ On décide d'étudier une autre réponse: la vitesse de décantation

Pour gagner du temps on décide de réaliser un plan factoriel fractionnaire avec 4 expériences. Le générateur indépendant est défini par l'aliase C = AB.

Les essais ainsi que les réponses obtenues sont notées ci-dessous.

Numéro d'essai	A	B	C	Y (min)
1	**-1**	**-1**	**1**	**5,6**
2	**1**	**-1**	**-1**	**4,3**
3	**-1**	**1**	**-1**	**5,9**
4	**1**	**1**	**1**	**5,2**

L'incertitude sur les coefficients est de ± 0,2.

a/ Indiquer la notation conventionnelle de ce plan fractionnaire.

b/ A partir de la matrice des effets, donner les expressions des différents contrastes en fonction des effets des facteurs et des interactions.

c/ Quelle est la résolution de ce plan ?

d/ Peu-t-on définir sans ambiguïté les effets de chacun des facteurs ? Même question pour les effets des interactions.

C/ CONTROLE DE LA FABRICATION

On cherche à établir une carte de contrôle pour suivre l'efficacité du nouveau procédé de floculation sur un prétraitement. La concentration visée en cuivre (la cible) est de 30 ppm avec un intervalle de tolérance de ± 5 ppm. La carte de contrôle est de type [redacted]/R (moyenne, étendue). On réalise toutes les 6 heures des échantillons de 4 prélèvements correspondant aux 4 bassins de traitement.

1/ A partir des valeurs suivantes obtenues sur une période de 48 heures, déterminer les limites de contrôle de la carte [redacted]/R.

Temps	Bassin 1	Bassin 2	Bassin 3	Bassin 4
6	31	29	34	29
12	33	27	26	33
28	32	29	28	31
24	34	29	30	27
30	29	31	31	29
36	28	32	31	28
42	30	30	28	30
48	31	28	27	31

2/ Aucun réglage du procédé n'ayant été modifié dans ces 48 h, on cherche à utiliser ces résultats pour déterminer une capabilité court terme afin de suivre son évolution au cours des semaines suivantes.

Calculer Cp et Cpk. Vous utiliserez la moyenne des étendues de ces petits échantillons de 4 prélèvements pour le calcul de l'écart-type instantané.

Conclure sur la capabilité du procédé et le centrage sur la cible. Que suggérez-vous pour l'amélioration du procédé ?

LICENCE PROFESSIONNELLE **12 décembre 2005**
"BPL & BPF"
2004 – 2005

EXAMEN FINAL Durée 2 heures

TRAITEMENT DE DONNEES PLANS D'EXPERIENCES

Documents autorisés: polycopiés cours annotés "Exploitation de données industrielles"et "Plans d'expériences" avec annexes

Le raisonnement et les explications constituent une part importante de la notation.

Les tests seront tous entrepris avec un risque α de 5 %.

A/ ETUDES DANS UN LABORATOIRE MINIER

Les questions sont indépendantes.

1/ Afin de répondre à une demande d'accréditation, le laboratoire doit vérifier les résultats obtenus à l'aide d'un nouveau spectrophotomètre. Dans ce but on prépare une série de 15 échantillons d'une solution de zinc étalon à une concentration connue de 2,000 $g.L^{-1}$. Les résultats de l'analyse sont donnés ci-dessous.

Concentration en zinc ($g.L^{-1}$)	2,010	1,987	1,998	1,991	2,005	1,988	2,009	2,013	1,998	2,006	2,004	1,996	2,015	2,011	1,992

a/ Donner l'intervalle de confiance de la concentration mesurée.

b/ Peut-on estimer que le spectrophotomètre fournit une concentration correspondant à la concentration de l'étalon ?

2/ Deux spectrophotomètres A et B sont livrés: on souhaite examiner si la concentration mesurée peut être considérée comme identique si on change l'appareil de mesure.

Pour cela on réalise 11 solutions de concentrations différentes: chaque solution est analysée sur les deux appareils. On obtient les résultats suivants:

solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Spectro A ($g.L^{-1}$)	0,485	0,513	0,525	0,468	0,551	0,510	0,492	0,529	0,536	0,481	0,489
Spectro B ($g.L^{-1}$)	0,479	0,529	0,512	0,482	0,541	0,500	0,503	0,539	0,551	0,489	0,499

Les distributions sont considérées comme normales.

Peut-on affirmer que les deux spectrophotomètres permettent d'atteindre l'objectif ?

3/ L'exploitation minière s'oriente vers une nouvelle carrière où le minerai de zinc n'a peut-être pas la même teneur en zinc ni la même homogénéité.

On réalise donc des prélèvements dans l'ancienne et la nouvelle carrière: dix analyses par carrière sont ensuite effectuées par spectrophotométrie. Les résultats sont indiqués ci-dessous.

Ancienne carrière (%)	2,95	3,03	3,14	3,05	3,16	3,08	3,25	3,27	2,98	3,17
Nouvelle carrière (%)	2,81	3,05	3,12	2,77	3,15	3,16	2,89	2,95	3,14	2,98

a/ Comparer la variabilité des teneurs dans les deux carrières.

b/ Comparer les teneurs des deux carrières.

4/ Des prélèvements de solution après le traitement du minerai parviennent au laboratoire. Le responsable examine les 8 mesures de concentrations en plomb exprimées en $mg.L^{-1}$. Il s'interroge pour savoir si une des mesures n'est pas entachée d'une erreur dans la procédure de prélèvement. Qu'en pensez-vous ?

170	172	186	168	215	185	190	179

5/ Le minerai de zinc contient aussi du plomb. On souhaite savoir si il existe une corrélation entre les teneurs en zinc et en plomb du minerai. Pour cela on effectue dans une carrière douze prélèvements qui sont analysés. On en tire les teneurs en zinc et en plomb suivantes.

Les deux grandeurs sont elles corrélées ?

Teneur Zn (%)	2,55	2,81	3,05	2,92	2,78	2,96	2,75	3,11	3,04	2,94	2,81	3,14
Teneur Pb (%)	0,48	0,60	0,52	0,51	0,44	0,47	0,39	0,51	0,59	0,42	0,46	0,58

B/ COUCHAGE SUR METAL PAR ELECTROPHORESE EN MILIEU AQUEUX

D'après Bull. Mater. Sci., Vol. 23, No. 2, April 2000, pp. 125–129. © Indian Academy of Sciences.

On souhaite appliquer sur un métal un dépôt verre-céramique pour résister à l'abrasion ou à la corrosion. La technique d'électrophorèse employée nécessite une étude préalable pour optimiser le procédé.

Le paramètre Y à optimiser est la vitesse de couchage pour obtenir un dépôt uniforme de 50 µm.

Les facteurs étudiés sont les suivants:

A: titre massique en solution du matériau à déposer
B: durée du couchage
C: intensité du courant appliqué

On décide de réaliser un plan d'expériences de type factoriel complet.

Les contraintes de fabrication impliquent de faire varier les facteurs A, B et C dans les intervalles suivants:

A:	1 %	5 %
B:	1 min	5 min
C:	50 mA	150 mA

On obtient la matrice d'expériences suivante:

Numéro d'essai	A	B	C	Y ($mg.cm^{-2}.min^{-1}$)
1	**-1**	**-1**	**-1**	**0,71**
2	**1**	**-1**	**-1**	**0,58**
3	**-1**	**1**	**-1**	**0,37**
4	**1**	**1**	**-1**	**0,52**
5	**-1**	**-1**	**1**	**1,17**
6	**1**	**-1**	**1**	**2,11**
7	**-1**	**1**	**1**	**0,76**
8	**1**	**1**	**1**	**0,99**

1/ Indiquer la matrice des effets. Ecrire la forme générale du modèle polynômial de ce plan factoriel complet à 3 facteurs en négligeant le terme d'ordre supérieur à 2.

2/ Tracer le diagramme des interactions entre le titre massique et la durée. Interpréter le.

3/ Calculer les effets moyens puis écrire le modèle en prenant en compte seulement les facteurs significatifs. Dans un premier temps on considérera comme significatif un effet supérieur à ± 0,12.

4/ Indiquer les conditions opératoires souhaitables pour optimiser la vitesse de dépôt.

5/ Calculer la réponse prévue pour les conditions suivantes:

A: 4 %
B: 3 min
C: 150 mA

6/ Trois points expérimentaux ont été réalisés au centre du domaine: on a obtenu les valeurs de 0,90 , 1 et 0,81 $mg.cm^{-2}.min^{-1}$.

En déduire l'intervalle de confiance des coefficients du modèle. Ce résultat est-il compatible avec l'hypothèse faite au 3/ ?

7/ Un ingénieur fait remarquer qu'il aurait été plus judicieux d'effectuer la moitié seulement des expériences du plan précédent. On décide a posteriori d'examiner cette idée.

a/ Indiquer le nom du type de plan auquel il est fait allusion ainsi que sa notation.

b/ Définir une aliase possible et écrire la matrice des effets ainsi que la matrice d'expériences.

c/ Donner les expressions des différents contrastes puis indiquer la résolution de ce plan.

d/ Analyser le plan en utilisant les résultats des expériences précédentes. Comparer avec l'étude du plan factoriel complet.

e/ Si le raisonnement de l'ingénieur avait été suivi initialement, comment aurait-on pu mettre en évidence l'insuffisance du modèle ?

LICENCE PROFESSIONNELLE **décembre 2006**
"BPL & BPF"
2005 – 2006

EXAMEN FINAL Durée 2 heures 30

TRAITEMENT DE DONNEES PLANS D'EXPERIENCES

Documents autorisés: polycopiés cours annotés "Exploitation de données industrielles"et "Plans d'expériences" avec annexes ainsi que les travaux dirigés

Le raisonnement et les explications constituent une part importante de la notation.

Les tests seront tous entrepris avec un risque α de 5 %.

A/ ETUDES DE VALIDATION D'UNE METHODE D'ANALYSE DES SUCRES DANS LE VIN

L'objectif de cette étude statistique est de valider une méthode d'analyse des sucres dans le vin par HPLC. Les exercices suivants sont largement inspirés de l'étude publiée des laboratoires de la DGCCRF (ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie - DGCCRF - 20 novembre 2001).

Les questions sont indépendantes.

1/ Un vin est étudié par plusieurs laboratoires qui reçoivent un prélèvement issu de la même bouteille. Les résultats de l'analyse en fructose sont exprimés en $g.L^{-1}$. Ils sont reportés dans le tableau suivant.

12,6	12,3	12,2	13,0	14,2	12,6	12,7	12,7
11,6	12,9	13,9	13,0	13,1	13,1	12,5	11,6

a/ Examiner si il existe des valeurs aberrantes à l'aide d'un test (vous n'envisagerez qu'une seule valeur aberrante à chaque extrémité du domaine).

b/ Déterminer alors l'intervalle de confiance de la concentration mesurée.

c/ Est-il possible d'affirmer que la concentration en fructose est égale à 12,7 $g.L^{-1}$?

2/ Deux vins A et B sont analysés. On souhaite savoir si leurs concentrations en glucose sont identiques. Plusieurs analyses sont réalisées pour le même vin. Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant en $g.L^{-1}$. On admet que la loi normale s'applique aux populations dont sont issus les deux échantillons de vins.

a/ Comparer la dispersion des mesures pour chaque vin.

b/ Peut-on dire que les deux vins ont la même concentration en glucose ?

vin A	2,6	2,2	3,4	2,9	2,9	3,0	3,0	2,9	2,6
vin B	2,9	2,2	3,1	3,0	2,5	3,1	3,9	3,0	2,8

3/ Pour des raisons commerciales, un des vins analysés doit avoir une teneur glucose + fructose supérieure à 8 $g.L^{-1}$. Les résultats d'analyse sont les suivants :

8,8	7,5	8,3	8,3	8,6	8,5	8,0	7,9	7,6

Indiquer si on peut en être sûr.

4/ Une étude est entreprise pour examiner s'il existe une corrélation entre les teneurs en glucose et fructose. Qu'en pensez-vous d'après les résultats suivants exprimés en $g.L^{-1}$?

glucose	71,7	74,5	72,5	72,9	76,1	72,2	72,6	72,9	76,5
fructose	58,1	67,0	66,3	69,2	67,5	67,9	65,4	68,5	67,4

5/ Il est intéressant de comparer si sur des vins différents deux laboratoires fournissent la même valeur de concentration. On fournit donc à deux laboratoires C et D 12 vins différents numérotés de 1 à 12 et on relève les concentrations obtenues en glucose en $g.L^{-1}$.

N° vin	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
labo C	2,4	12,6	67,0	12,6	2,2	2,2	13,0	12,3	42,9	69,3	43,4	2,4
labo D	3	12,6	66,3	12,6	3,4	3,1	14,2	13,4	45,0	69,9	47,3	3,3

Que peut-on dire sur la manière dont les deux laboratoires travaillent ?

6/ Dans un lot de 12000 bouteilles vendues à un client étranger, on note que 15 étiquettes présentent un collage défectueux. Le propriétaire de la cave désire savoir si le défaut d'étiquetage a toujours un pourcentage de 0,1 %.

Indiquer votre opinion.

B/ ETUDE DES SOLUTIONS INJECTABLES D'AMIODARONE

Cette partie est fortement inspirée du mémoire de travail de diplôme d'analyse pharmaceutique de Noémie MARCOZ (Université de Genève) intitulé "Etude de stabilité des solutions injectables d'amiodarone".

L'étude de la robustesse d'une méthode permet de définir les variations admissibles des paramètres opératoires critiques c'est-à-dire des paramètres qui ont un effet sur la valeur de la réponse fournie. On analyse la concentration des solutions en amiodarone par HPLC.

Un plan factoriel complet à 3 facteurs est réalisé pour déterminer quels sont les facteurs et interactions importants ; on choisit comme réponse l'asymétrie du pic en amiodarone.

Les facteurs étudiés sont les suivants:

A: pH du tampon phosphate
B: % d'acétonitrile
C: concentration molaire du tampon phosphate

Les niveaux bas et hauts des facteurs sont les suivants:

A:	2,3	2,7
B:	45	55
C:	24	29

Le niveau 0 correspond aux valeurs utilisées dans le mode opératoire habituel.

On obtient la matrice d'expériences suivante :

Numéro d'essai	A	B	C	asymétrie
1	-	-	-	**1,57**
2	+	-	-	**1,62**
3	-	+	-	**1,34**
4	+	+	-	**1,42**
5	-	-	+	**1,55**
6	+	-	+	**1,62**
7	-	+	+	**1,36**
8	+	+	+	**1,20**

Pour étudier la signification des résultats, on réalise 6 points au centre du domaine ; on obtient les valeurs d'asymétrie suivantes.

1,38 1,56 1,34 1,51 1,48 1,47

1/ Construire la matrice des effets et donner l'expression générale du modèle.

2/ Calculer les effets moyens.

3/ A partir de la réplication des points, déduire comment on peut estimer qu'un effet sera significatif.

4/ Ecrire le modèle en prenant en compte seulement les termes significatifs.

5/ Quelles précautions dans le mode opératoire peut-on suggérer après cette étude ?

6/ On se demande en fait s'il serait possible d'étudier l'influence de 5 facteurs (A, B, C, D et E) au lieu de 3 avec toujours 8 expériences.

a/ Indiquer le nom du type de plan ainsi que sa notation.

b/ Définir alors les aliases possibles ainsi que les générateurs.

c/ Ecrire la matrice d'expériences.

d/ Donner les expressions des différents contrastes. Indiquer alors la résolution de ce plan.

e/ Quels sont les inconvénients à prévoir pour ce plan ?

LICENCE PROFESSIONNELLE **11 décembre 2007**
"BPL & BPF"
2007 – 2008

EXAMEN FINAL
BASES DE GENIE DES PROCEDES
3 heures

Documents autorisés: polycopiés cours annotés avec annexes et travaux dirigés.

Dans une unité chimique le problème aborde la production de méthanol, les échanges thermiques, le réchauffement d'une cuve de méthanol avec recirculation ainsi que des calculs préalables à la construction d'un réacteur.

Les 4 parties sont complètement indépendantes.

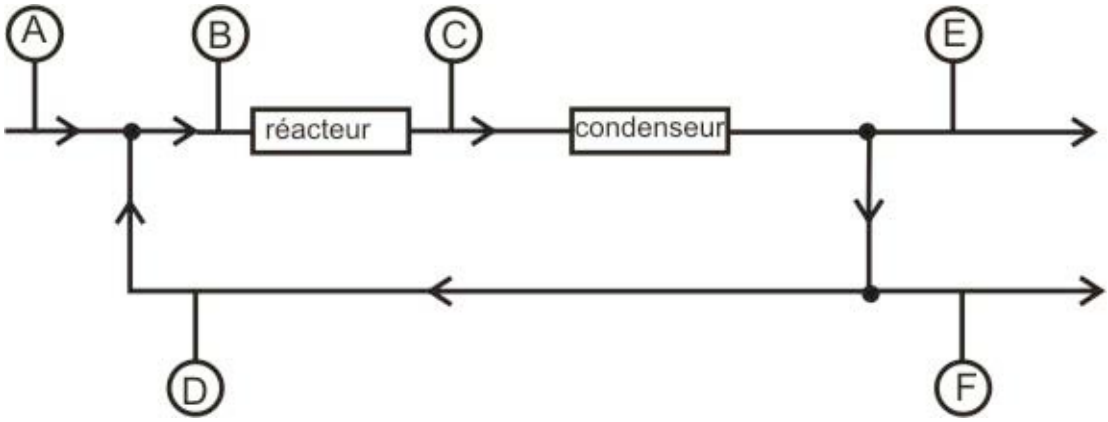
PARTIE A: Fabrication industrielle du méthanol

Le méthanol est produit en phase gazeuse selon les deux réactions principales suivantes qui seront les seules ici à être considérées.

$$CO + 2\,H_2 \rightarrow CH_3OH$$

$$CO_2 + 3\,H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$$

Le schéma de principe suivant résume la fabrication :



Le mélange gazeux (CO, CO_2, H_2 et gaz inertes) est envoyé dans un réacteur ; à la sortie du réacteur un condenseur permet la condensation totale de l'eau et du méthanol. A la sortie du condenseur les gaz sont séparés de la phase liquide (point E avec eau + méthanol seulement) ; une partie de ces gaz constituent la purge (point F) tandis que l'autre partie de ces gaz est recyclée. Ces deux flux de matière ont

donc la même composition. Les gaz de recyclage (point D) et la purge (point F) ne contiennent donc ni eau, ni méthanol.

Les gaz inertes n'interviennent évidemment pas dans la réaction. La quantité introduite au point A se retrouve donc intégralement au point F.

1/ Compléter le tableau de l'annexe **à rendre avec la copie** en justifiant impérativement les calculs réalisés. Vous aurez notamment à effectuer un bilan global et un bilan en CO sur le condenseur.

2/ Calculer le rendement de la fabrication en méthanol et le taux de recyclage du dihydrogène.

PARTIE B Dimensionnement d'un condenseur

Le mélange eau-méthanol sortant de E est stocké dans un réservoir en attente de rectification.

Le mélange est distillé en continu, sous pression atmosphérique, dans une colonne à garnissage. En tête de colonne, les vapeurs de méthanol pur sont condensées dans un échangeur à faisceau tubulaire et stockées dans un réservoir. Une partie de ces condensats sont envoyées en tête de colonne et constitue le reflux ; l'autre partie (le distillat) est stockée.

Le débit de vapeur arrivant au condenseur est de 7 $t.h^{-1}$. La condensation est assurée par débit d'eau douce entrant à 20°C et sortant à 35°C

On dispose déjà d'un appareil dont les caractéristiques sont les suivantes :

deux passes coté tube et une passe coté calandre
L = 2,44 m tubes ¾'' pas triangulaire n = 486 tubes
S = 70,8 m² Dc = 635 mm

On propose de vérifier si l'échangeur fourni permet d'effectuer le travail demandé, c'est-à-dire de condenser les vapeurs de tête.

1/ Indiquer quel fluide passe à l'intérieur des tubes en justifiant précisément la réponse.

2/ Calculer le débit d'eau de refroidissement nécessaire à la condensation.

3/ Calculer le coefficient global d'échange (défini par rapport à la surface externe) Ke nécessaire à l'opération en partant de la définition du flux de chaleur.

4/ Calculer la valeur réelle de ce coefficient global d'échange Ke après avoir :

a- indiquer la valeur de la résistance à la paroi et de la résistance de dépôt.

b- calculer le coefficient de convection à l'intérieur des tubes hi (dans la suite le considérer égal à 3660 $W.m^{-2}.K^{-1}$).

c- calculer la valeur de Ke sachant que la valeur du coefficient de convection à l'extérieur des tubes est he = 1840 $W.m^{-2}.K^{-1}$.

5/ Conclure sur le choix de l'échangeur.

Données :

	ρ ($kg.m^{-3}$)	Cp ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	η (Pa.s)	λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Lv ($kJ.kg^{-1}$)	θéb (°C)
Méthanol	790	2,6			1098	64
Eau	996	4,18	$0,8.10^{-3}$	0,613		100
Inox				16,3		

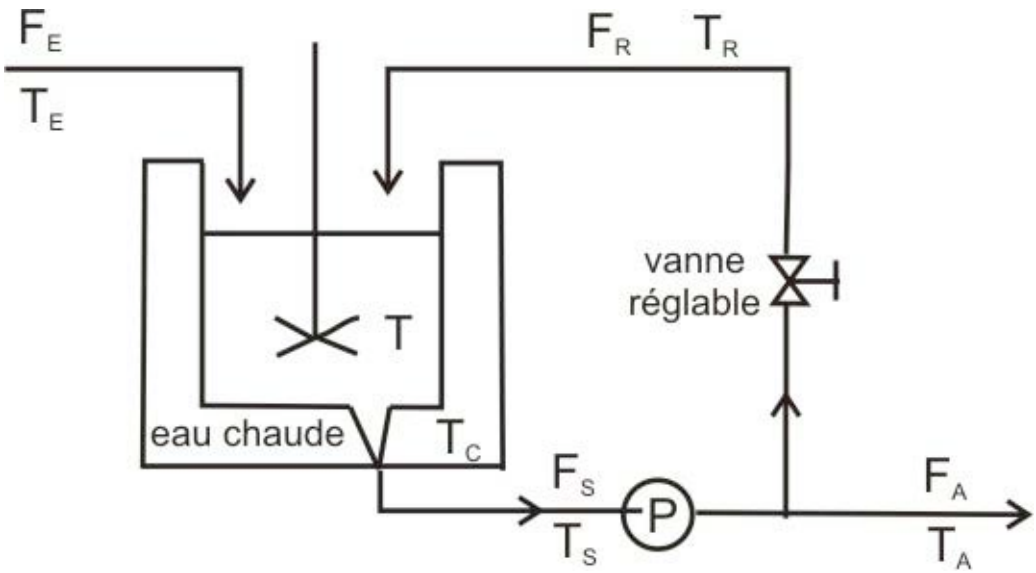
PARTIE C réchauffement d'une cuve de méthanol avec recirculation

Pour une utilisation ultérieure on veut réchauffer du méthanol dans une cuve agitée avec une double enveloppe.

De l'eau chaude à une température constante T_C de 70 °C circule dans la double enveloppe : on admet que cette température est constante. Cette circulation n'est pas représentée sur le schéma. On admet que l'ensemble du volume de la double enveloppe se trouve à cette température.

La vanne permet de régler le taux de recirculation, c'est-à-dire le rapport entre le débit de recirculation F_R et le débit sortant du réacteur F_S (voir annexe).

Le niveau est maintenu constant dans la cuve par un dispositif de régulation non représenté sur le schéma de principe suivant.



La température d'entrée T_E du méthanol dans la cuve est de 25°C.

Le réchauffement se caractérise par une puissance thermique Q définie par la relation suivante :

$$Q = - U . S . (T - T_C)$$

où U est le coefficient de transfert thermique moyen entre le mélange à l'intérieur de la cuve et l'eau chaude contenue dans la double enveloppe, S la surface totale d'échange thermique de la double enveloppe.

On rappelle l'équation différentielle générale reliant la température T dans une cuve de volume V au temps t.

$$\rho \cdot V \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} + \sum_i F_{Si} \cdot H_{Si} - \sum_i F_{Ei} \cdot H_{Ei} = Q$$

H_{Si} et H_{Ei} sont les enthalpies massiques respectivement d'un débit de sortie F_{Si} et d'un débit d'entrée F_{Ei}.

On étudie l'installation en régime permanent avec un taux de recirculation TX égal à 0,4.

a/ Calculer les débits massiques F_A, F_R et F_S.

b/ Comparer les températures T, T_R, T_S et T_A.

c/ Après avoir indiqué l'hypothèse posée pour un régime permanent, donner l'expression littérale de la température T_S.

d/ Calculer la température T_S.

ANNEXES <u>cuve :</u> volume V de 2 m^3 surface d'échange S de 6 m^2

coefficient de transfert thermique global U = 800 $kJ.h^{-1}.m^{-2}.K^{-1}$

<u>méthanol :</u> c_P = 2,6 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$ ρ = 790 $kg.m^{-3}$

débit massique F_E : 600 $kg.h^{-1}$ (question 1/) et 700 $kg.h^{-1}$ (question 2/)

T_E = 25°C T_C = 70°C

taux de recirculation $\mathbf{TX} = \frac{\mathbf{F_R}}{\mathbf{F_S}} = 0{,}4$

PARTIE D: Construction d'un réacteur

Une nouvelle production est envisagée selon le schéma réactionnel suivant :

$$A \rightarrow P$$

La réaction de constante cinétique k est du premier ordre par rapport à A obéit à l'expression suivante :

$$k = 5.\ 10^5 \exp(-5000 / T)\ \ h^{-1} \text{ avec T en kelvin.}$$

On dispose d'un réacteur d'un volume de 3 m^3.

1/ Justifier que k s'exprime en unité de $temps^{-1}$.

2/ La production est d'abord étudiée dans un réacteur fermé. En une journée on envisage 4 cycles de fabrication de 6 heures comprenant chacun 1 heure pour les opérations de chargement, vidange et nettoyage …

La concentration initiale C_{A0} dans le réacteur est de 2 $mol.L^{-1}$. La température choisie est de 60 °C

a/ Calculer le taux de conversion de A à la fin d'un cycle.

b/ En déduire le nombre de moles de P produites à la fin d'une journée.

3/ On décide d'étudier la production avec le même réacteur de 3 m^3 fonctionnant en continu. La concentration de l'alimentation C_{AE} est de 2 $mol.L^{-1}$. Le débit d'alimentation Q est de 1 $m^3.h^{-1}$.

a/ A partir de l'écriture du bilan du réacteur continu, calculer le taux de conversion de A à la sortie du réacteur X_{AS}.

b/ En déduire la production journalière en P.

c/ Si on augmente la température on observe un schéma réactionnel différent avec l'apparition d'une réaction secondaire de type :

$$A \rightarrow I$$

On note alors les débits de sortie suivants :

A : 800 $mol.h^{-1}$ P : 1100 $mol.h^{-1}$ I :100 $mol.h^{-1}$

Ces débits sont obtenus avec un débit d'entrée de 2000 $mol.h^{-1}$.

En déduire le taux de conversion en A, la sélectivité de la réaction de formation de P et le rendement en P.

ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

composé	A	A	B	B	C	C	D	D	E	E	F	F
	débit mol/h	**fraction molaire**	**débit mol/h**	**fraction molaire**	**débit mol/h**	**fraction molaire**	**débit mol/h**	**fraction molaire**	**débit mol/h**	**fraction molaire**	**débit mol/h**	**fraction molaire**
CO	13,84					0,02113			0			0,02305
CO_2	8,52								0			0,04524
H_2	74,64								0			0,83951
gaz inertes	3								0		3	0,0922
H_2O	0		0				0					0
CH_3OH	0		0				0					0
total	100,00	1										1

LICENCE PROFESSIONNELLE **décembre 2008**
"BPL & BPF"
2008 – 2009

EXAMEN FINAL
BASES DE GENIE DES PROCEDES
3 heures

Documents autorisés: polycopiés cours annotés avec annexes et travaux dirigés.

Dans une unité chimique le problème aborde la production d'acide acétique, les échanges thermiques, le réchauffement d'une solution de catalyseur ainsi que des calculs liés aux conditions de fonctionnement d'un réacteur

Les 4 parties sont complètement indépendantes.

PARTIE A: Fabrication industrielle de l'acide acétique

L'acide acétique est obtenu par carbonylation du méthanol selon la réaction suivante :

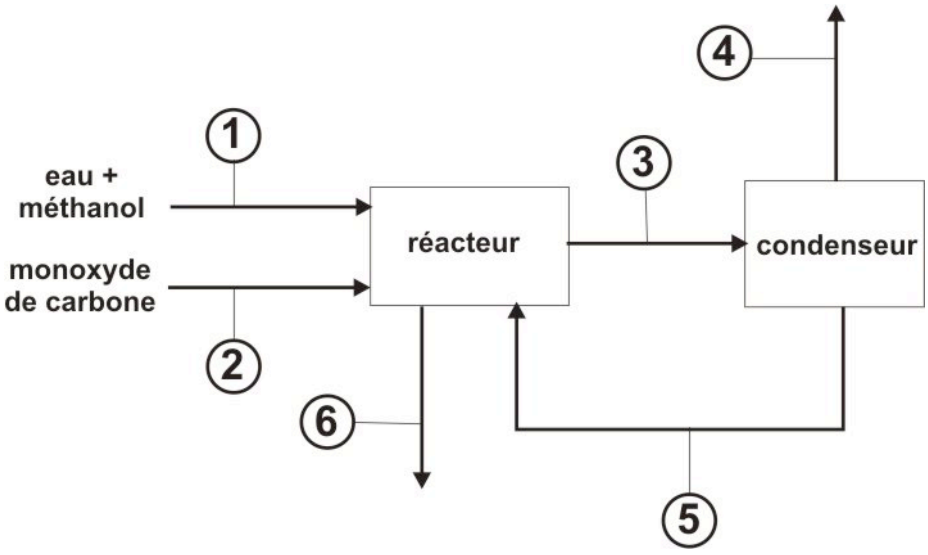
$$CH_3OH + CO \xrightarrow{\text{catalyseur}} CH_3COOH$$

La réaction est réalisée à une température de 180°C. On utilise un catalyseur à base de rhodium.

Une réaction secondaire intervient :

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

Le schéma de principe suivant résume la fabrication :



Le taux de conversion de l'ensemble du méthanol introduit dans le réacteur est de 90 %.

Le monoxyde de carbone réagit à 90% avec le méthanol pour donner de l'acide acétique et à 10% selon la réaction secondaire indiquée plus haut.

La réaction principale peut être considérée comme totale ; le monoxyde de carbone qui n'a pas réagi dans la réaction principale réagit totalement avec une partie de l'eau qui est introduite avec le méthanol dans le réacteur.

Une phase liquide et une phase gazeuse sont formées dans le réacteur :

- La phase liquide évacuée est une solution aqueuse d'acide acétique.
- La phase gazeuse est constituée de dihydrogène, de dioxyde de carbone et des vapeurs du méthanol qui n'a pas réagi. Elle est dirigée vers un condenseur.

Le méthanol est ensuite condensé et retourne dans le réacteur à l'état liquide.

Compléter le tableau de l'annexe **à rendre avec la copie** en justifiant impérativement les calculs réalisés.

Le tableau de l'annexe fournit les débits massiques sur les lignes d'écoulement.

Données : Masses molaires ($g.mol^{-1}$)

CH_3OH	CH_3COOH	CO_2	CO	H_2O	H_2
32	60	44	28	18	2

PARTIE B Dimensionnement d'un échangeur

Le mélange eau-acide acétique est stocké dans un réservoir en attente de rectification.

Le mélange est distillé en continu, sous pression atmosphérique, dans une colonne à garnissage. Avant d'être envoyé en milieu de colonne, le mélange est préchauffé dans un échangeur à faisceau tubulaire horizontal alimenté en vapeur d'eau.

Le débit d'alimentation de la solution est de $17,2.h^{-1}$. Le préchauffage est assurée par de la vapeur d'eau sous 5 bars relatif à un débit de $2\ t.h^{-1}$.

On dispose d'un échangeur dont les caractéristiques sont en annexe et on se propose de vérifier si l'appareil peut être utilisé dans le cas cité.

1/ Indiquer quel fluide passe à l'intérieur des tubes en justifiant précisément la réponse.

2/ Calculer le flux de chaleur cédé par la vapeur de chauffe.

3/ Calculer la température du mélange eau-acide acétique à la sortie du préchauffeur, sachant que le mélange rentre dans l'échangeur à une température de 20°C.

4/ Calculer le coefficient global d'échange (défini par rapport à la surface externe) Ke nécessaire à l'opération en partant de la définition du flux de chaleur.

5/ Vérifier que la valeur du coefficient de convection à l'intérieur des tubes hi est approximativement de 1380 $W.m^{-2}.K^{-1}$

6/ Indiquer la valeur de la résistance à la paroi (on négligera dans cet exercice la résistance de dépôt.

7/ Calculer la valeur réelle du coefficient global d'échange Ke sachant que la valeur du coefficient de convection à l'extérieur des tubes est he = 8333 $W.m^{-2}.K^{-1}$.

8/ Conclure sur le choix de l'échangeur.

ANNEXE : Caractéristiques des fluides utilisés :

	ρ ($kg.m^{-3}$)	Cp ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	η (Pa.s)	λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Lv ($kJ.kg^{-1}$)	□éb (°C)
Mélange eau-acide acétique	1030	2,9	1.10^{-3}	0,415		
Eau (sous 5 bars relatifs)	995		5.10^{-4}	0,677	2083	156
Inox				16,3		

Caractéristiques de l'échangeur fourni :

deux passes coté tube et une passe coté calandre
L = 2,44 m tubes ¾'' pas carré n = 128 tubes
S = 18,6 m² Dc = 387 mm

PARTIE C Réchauffement d'une solution de catalyseur

Le solvant de la solution catalytique est un mélange eau – acide acétique.

1/ Chargement de la cuve

La cuve cylindrique se remplit avec deux arrivées de solutions d'acide acétique : l'alimentation et le recyclage.

La cuve contient initialement un volume V_0 de solution d'acide acétique.

a/ Calculer le débit massique de l'alimentation F_A ainsi que son titre massique w_A.

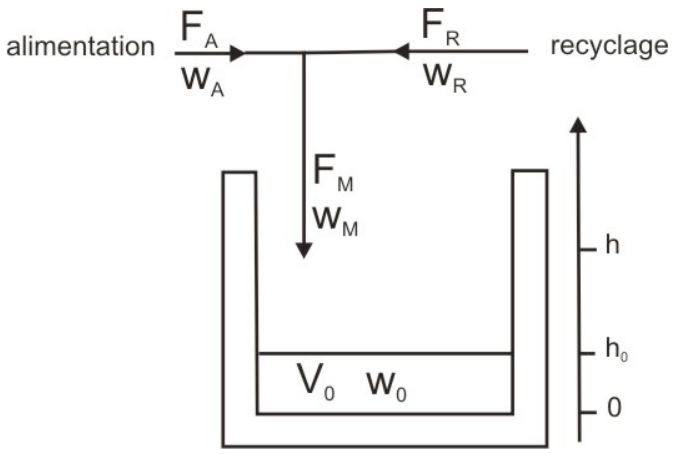
b/ Donner l'expression littérale de la masse m contenue dans la cuve en fonction de V_0, ρ, F_M et du temps t.

c/ En déduire l'expression littérale du volume V contenue dans la cuve en fonction de V_0, ρ, F_M et du temps t.

d/ En déduire l'expression littérale de la hauteur h de solution dans la cuve en fonction de h_0, ρ, F_M, S et du temps t.

e/ Calculer la surface S de la base de la cuve cylindrique. Indiquer en combien de temps la hauteur h dans la cuve est égale à 1,5 m ainsi que la masse m correspondante

f/ Déterminer alors le titre massique w_C en acide acétique dans la cuve.



<u>application numérique :</u> w correspond à un titre massique

F_M = 100 kg.h^{-1} w_M = 0,30 F_R= 70 kg.h^{-1} w_R = 0,15

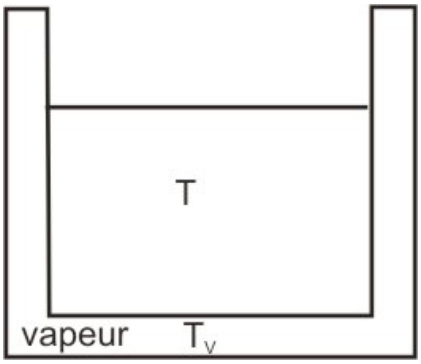
<u>Approximation :</u> toutes les solutions d'acide acétique seront considérées avec une masse volumique ρ identique de 1020 kg.m^3

Cuve : V_0 = 0,35 m^3 hauteur h_0 = 0,5 m w_0 = 0,20

2/ Chauffage de la cuve

La cuve contient une masse m de solution d'acide acétique. On souhaite chauffer le mélange jusqu'à 60 °C. La température initiale T_0 de la solution d'acide acétique dans la cuve est de 20°C.

A l'instant initial de la vapeur à une température T_V de 120 °C commence à circuler dans la double enveloppe : on admet que cette température reste constante. Cette circulation n'est pas représentée sur le schéma. On admet que l'ensemble du volume de la double enveloppe se trouve à cette température.



a/ Etablir alors dans ce cas l'expression littérale de l'équation différentielle reliant la température T dans la cuve au temps t sous la forme:

$$\tau \cdot \frac{dT}{dt} + T = K$$

b/ Exprimer alors τ et K en fonction de m , c_P, U, S et T_V.

Calculer K et τ.

c/ Résoudre l'équation différentielle en donnant l'expression de T en fonction du temps t et des paramètres τ , K et T_0 (température initiale de la cuve). On admettra les valeurs numériques suivantes (unités non précisées):

$$K = 120 \text{ et } \tau = 1{,}92$$

d/ Calculer la durée nécessaire pour atteindre 60°C.

e/ On étudie la possibilité de commencer le chauffage pendant le remplissage de la cuve avec le débit F_M du 1/.

Indiquer toutes les modifications à apporter dans l'établissement de l'équation différentielle.

En quoi la résolution deviendrait beaucoup plus compliquée ? On ne demande pas de résoudre l'équation différentielle.

<u>application numérique :</u>

$C_P = 3{,}6\ kJ.kg^{-1}.K^{-1}$ m = 1070 kg $T_V = 120°C$ $T_0 = 20°C$

U : coefficient de transfert thermique moyen entre la solution à l'intérieur de la cuve et la vapeur contenue dans la double enveloppe

$U = 400\ W.m^{-2}.K^{-1}$

S : surface totale d'échange thermique de la double enveloppe.

$S = 5\ m^2$

PARTIE D : Recherche de conditions opératoires dans un réacteur fermé

Une nouvelle synthèse est conçue selon le schéma réactionnel suivant :

$$A \rightarrow R + P$$

On recherche les conditions opératoires optimales pour cette production.

La réaction de constante cinétique k est du premier ordre par rapport à A.

La concentration initiale en A dans le réacteur est C_{A0}. On considère un volume de réacteur V.

<u>données :</u>

C_{A0} = 0,8 mol.L^{-1} k = 1,8 h^{-1} (30°C) V = 700 litres

1/ Evolution du taux de conversion de A en fonction du temps

a/ Donner l'expression littérale de la concentration C_A dans le réacteur en fonction du temps.

b/ En déduire l'expression littérale du taux de conversion X_A.

c/ Tracer la courbe X_A = f(temps) avec une dizaine de points.

2/ Calcul de la production de R

a/ Après avoir déterminé l'expression littérale du nombre de moles de A, en déduire celle du nombre de moles de R.

b/ Si on considère une durée de 1 h 30 pour l'ensemble des opérations annexes (chargement, vidange, nettoyage …), calculer le nombre de cycles de production en une semaine (sans interruption) pour des taux de conversion de 0,70 et 0,95 avec une température fixée à 30°C.

c/ En déduire alors la production de R (en nombre de moles) en une semaine de travail (sans interruption) pour ces deux taux de conversion.

d/ Expliquer qualitativement ce résultat apparemment étonnant en vous aidant de l'allure de la courbe du 1/c/.

e/ Indiquer la démarche à entreprendre pour déterminer l'optimum de durée de la réaction proprement dite. On ne demande pas de calculer cet optimum mais de fournir l'expression littérale permettant de répondre à la question.

ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

	1	2	3	4	5	6
	débit kg/h	débit kg /h	débit kg /h	débit kg /h	débit kg /h	débit kg /h
CH_3OH						
H_2O	3460					
CH_3COOH						15000
CO						
CO_2						
H_2						
total						

UNIVERSITE DE BOURGOGNE
U.F.R. Sciences et Techniques
Filière : Licence Professionnelle ICP

Année: 2009-2010
Date: 8 dec 01

Session : 1

EPREUVE : **BASES DE GENIE DES PROCEDES**

Durée : 3 h

Documents autorisés: polycopiés cours annotés avec annexes et travaux dirigés.

Les 5 parties sont complètement indépendantes.

PARTIE A: Fabrication industrielle de l'acétate de vinyle

L'acétate de vinyle est obtenu par réaction en phase gazeuse de l'éthylène sur l'acide acétique et le dioxygène en présence d'un catalyseur.

$$C_2H_4 + CH_3COOH + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{\text{catalyseur}} CH_3COO\,C_2H_3 + H_2O$$

Une réaction secondaire intervient :

$$C_2H_4 + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ CO_2 + 2\ H_2O$$

L'atelier de fabrication se compose d'un réacteur et ses annexes (échangeurs thermique notamment), d'une unité de séparation et lavage des gaz et d'une unité de rectification (distillation).

Il existe deux boucles de recyclage dans ce procédé dont le but est essentiellement de recycler l'ethylène et l'acide acétique.

On notera que le diazote présent dans le procédé n'intervient pas dans la réaction.

La fraction molaire de l'eau au point F est égal à 0,072.

Le schéma des flux du procédé est donné en annexe. Les points A,B …H,I correspondent à des positions où les débits molaires ont été mesurés.

1/ Compléter le schéma de l'annexe en justifiant vos calculs.

2/ Déterminer le taux de conversion en éthylène et la sélectivité de la réaction principale en raisonnant sur l'éthylène.

PARTIE B Dimensionnement d'un échangeur

Un atelier de synthèse produit du toluène par alkylation du benzène. Les effluents du réacteur sont constitués d'un mélange benzène – toluène que l'on souhaite traiter de manière à séparer les deux constituants. Pour cela, on réalise une rectification en continu afin de récupérer le benzène en tête de colonne et le toluène en pied.

Le mélange d'alimentation, composé à 15 % de benzène, est envoyé à un débit constant dans la colonne. Au préalable, cette alimentation est préchauffée dans deux échangeurs à faisceau tubulaire. Le premier permet un réchauffage de la solution, le second permet d'obtenir une température proche de la température d'ébullition. **On étudiera ici le premier échangeur.**

En pied de colonne, on récupère un mélange nommé résidu dont la composition massique en benzène est de 2 %. Par soucis d'économie, le résidu (avant stockage) sert à préchauffer l'alimentation avant introduction dans la colonne.

La solution d'alimentation à rectifier, dont le débit est de 14000 $kg.h^{-1}$, circule donc à l'intérieur des tubes du premier échangeur. Ce premier échangeur permet de chauffer la solution de 20℃ à 35℃.

A l'extérieur des tubes, circulant à contre courant, le résidu entre à un débit de 12100 $kg.h^{-1}$ et une température de 110℃.

L'échangeur utilisé est un échangeur à une passe coté tube et une passe coté calandre ayant les caractéristiques suivantes :

L = 2,44 m	tubes 1'	pas carré	n = 17 tubes
S = 3,3 m²	Dc = 203 mm		

Dans cet exercice, on négligera toutes les résistances de dépôt.

1/ Que peut-on penser du choix d'un tel échangeur pour ce genre d'opération ?

2/ Déterminer la température de sortie du résidu en considérant l'échangeur comme adiabatique.

3/ Calculer la valeur du coefficient global d'échange nécessaire, déterminé par rapport à la surface externe d'échange.

4/ Déterminer la valeur du coefficient de convection à l'intérieur des tubes hi (dans la suite, utiliser la valeur de 1100 $W.m^{-2}.K^{-1}$).

Remarque : la valeur du coefficient de convection externe he est considéré identique au coefficient de convection interne.

5/ En considérant que l'échangeur ne subit pas d'encrassement, calculer la valeur du coefficient global d'échange Ke.

6/ En déduire si l'échangeur fourni est utilisable pour l'opération.

ANNEXES :

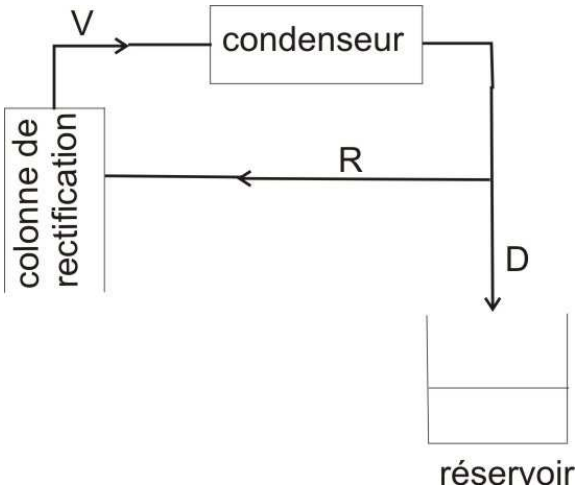
Caractéristiques des fluides utilisés :

	ρ ($kg.m^{-3}$)	Cp ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	η (Pa.s)	λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Lv ($kJ.kg^{-1}$)	θéb (°C)
Benzène	870	1,84	$0,44.10^{-3}$	0,155	449	81
Toluène	870	2	$0,59.10^{-3}$	0,131	363	111
Mélange à 15 %		1,97	$0,56.10^{-3}$	0,135	376	
Mélange à 2 %		1,99	$0,59.10^{-3}$	0,131	366	
Inox				16,3		

PARTIE C Remplissage d'un réservoir de distillat

On considère une installation de rectification continue avec en tête de colonne le condenseur qui est alimentée en vapeurs. Après condensation des vapeurs (V), une partie des condensats retourne dans la colonne (le reflux R) alors que l'autre partie est évacuée dans un réservoir (le distillat D).

Le schéma ci-dessous décrit l'installation.



Un des paramètres de fonctionnement du procédé que règle les opérateurs est le taux de reflux τ défini par :

$$\tau = \frac{\mathbf{R}}{\mathbf{D}}$$

où R et D sont les débits massiques de reflux et de distillat.

Quand la rectification démarre le réservoir est vide. Le taux de reflux initial est fixé à 4 avec un débit de vapeurs V de 50 $kg.h^{-1}$.

Après 12 h de fonctionnement, suite à une modification de l'alimentation de la colonne, le débit de vapeurs V passe de 50 à 60 $kg.h^{-1}$. Pour conserver la qualité du distillat obtenu, le taux de reflux est fixé immédiatement par l'opérateur à une valeur de 6.

1/ Indiquer la relation littérale existant entre V, D et τ.

2/ Pour le premier type de fonctionnement ($\tau = 4$), donner la relation littérale entre la hauteur de liquide dans le réservoir h, la section s du réservoir, le temps t, V et τ.

3/ En déduire la hauteur dans le réservoir au moment du changement de taux de reflux.

4/ Calculer la durée au bout de laquelle le réservoir sera plein.

<u>caractéristiques du réservoir cylindrique :</u> section s = 0,2 m^2 hauteur h = 1,5 m

<u>caractéristiques du distillat :</u> ρ = 920 $kg.m^{-3}$

PARTIE D Refroidissement d'une cuve avec un serpentin encrassé

Un cristalliseur discontinu est composé d'une cuve dans laquelle un serpentin est placé ; de l'eau froide à T_E = 15 °C circule dans ce tube. On admet pour simplifier le modèle que la température de l'eau est constante dans le serpentin.

1/ La solution saturée initialement à une température T_0 de 75 °C est refroidie à l'aide de ce serpentin. La cristallisation débute pour une température de 40 °C.

a/ Etablir alors dans ce cas l'expression littérale de l'équation différentielle reliant la température T dans la cuve au temps t sous la forme:

$$\tau \cdot \frac{dT}{dt} + T = K$$

b/ Exprimer alors τ et K en fonction de m , c_P, U, S et T_E.

Calculer K et τ.

c/ Résoudre l'équation différentielle en donnant l'expression de T en fonction du temps t et des paramètres τ , K et T_0 (température initiale de la cuve).

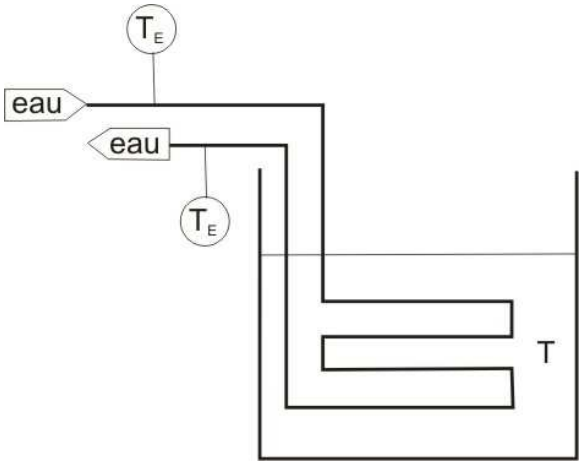
d/ Donner l'allure de cette courbe.

e/ Calculer la durée nécessaire pour atteindre 40°C .

2/ Après quelques mois on constate un allongement de la durée de refroidissement de 30 minutes pour atteindre la température de cristallisation.

On suspecte un encrassement de l'intérieur du serpentin qui provoquerait une modification du coefficient de transfert thermique global U.

On demande de calculer la nouvelle valeur de ce coefficient.



<u>application numérique :</u>

C_P = 3,4 kJ.kg^{-1}.K^{-1} m = 600 kg T_E = 15°C T_0 = 75°C

U : coefficient de transfert thermique moyen entre la solution à l'intérieur de la cuve et le serpentin

U = 3600 kJ.h^{-1}.m^{-2}.K^{-1}

S : surface totale d'échange thermique du serpentin S = 2 m^2

PARTIE E : Comparaison de la production dans deux types de réacteurs

Une nouvelle synthèse de la molécule U est conçue selon le schéma réactionnel de décomposition suivant :

$$A \rightarrow 2\,U + C$$

Le but est de déterminer l'importance d'une modification de température sur la production de la molécule U.

La réaction de constante cinétique k est du premier ordre par rapport à A.

<u>données :</u>

A (facteur de fréquence) = 2,8 . 10^{11} s^{-1}
E_A (énergie d'activation) = 90 kJ.mol^{-1}
R = 8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}

On rappelle la loi d'Arrhénius : $\mathbf{k = A \cdot exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right)}$

1/ Etude dans un réacteur agité fermé à une température de 30°C

La concentration initiale en A dans le réacteur est C_{A0}. On considère un volume de réacteur V_1.

a/ Calculer la constante de réaction pour une température établie à 30°C.

b/ Donner l'expression littérale du taux de conversion X_A en fonction du temps.

c/ En déduire le temps de demi réaction (durée au bout duquel la moitié de la quantité initiale du réactif est transformée).

d/ Déterminer la production molaire en U si on accepte une fraction résiduelle en A de 0,25. Calculer également la durée nécessaire.

<u>Réacteur :</u> $V_1 = 50$ L $C_{A0} = 0{,}05$ mol.L^{-1}

2/ Etude dans un réacteur agité continu

Le réacteur de volume V_2 est alimenté avec un débit volumique Qv par une solution de A à la concentration C_{AE}. La réaction se déroule aussi à 30°C.

a/ Donner l'expression littérale du taux de conversion X_A à la sortie du réacteur puis calculer cette valeur.

b/ Calculer la production molaire horaire en U.

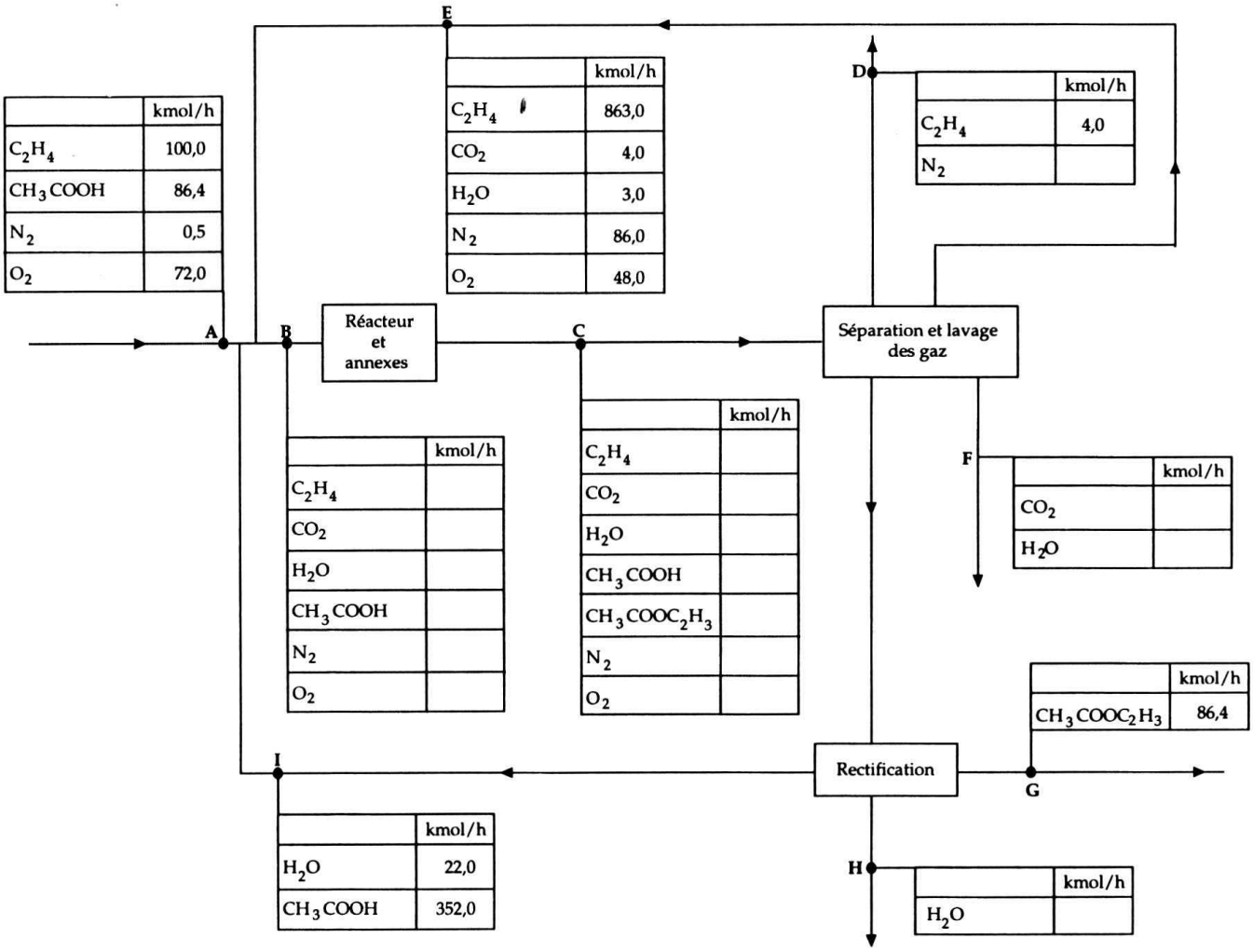
Réacteur : $V_2 = 50$ L Qv = 30 L.h^{-1} $C_{AE} = 0{,}05$ mol.L^{-1}

3/ Comparaison des deux réacteurs

a/ Comparer les productions molaires des 2 réacteurs en U pendant une journée si les temps morts pour le réacteur fermé sont estimés à 1 h par cycle.

b/ Sur quels facteurs pourrait-on agir pour augmenter la production avec le réacteur fermé ?

ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE



UNIVERSITE DE BOURGOGNE
U.F.R. Sciences et Techniques
Filière : Licence Professionnelle ICP

Année: 2010-2011
Date: 08/12/2010

Session : 1

EPREUVE : **BASES DE GENIE DES PROCEDES**

Durée : 3 h

Documents autorisés: polycopiés cours annotés avec annexes et travaux dirigés.

Les 4 parties sont complètement indépendantes.

PARTIE A: REACTION DE CLAUS

La réaction de Claus intervient dans le procédé de désulfuration du gaz naturel. Elle conduit à une oxydation incomplète de l'hydrogène sulfuré H_2S et permet de ce fait la formation de soufre.

La réaction de Claus peut être considérée comme étant le résultat de deux réactions successives :

- réaction 1 : combustion de l'hydrogène sulfuré en dioxyde de soufre

$$H_2S + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$$

- réaction 2 : réaction entre l'hydrogène sulfuré et le dioxyde de soufre formé par la réaction 1

$$2\ H_2S + SO_2 \rightarrow 3\ S + 2\ H_2O$$

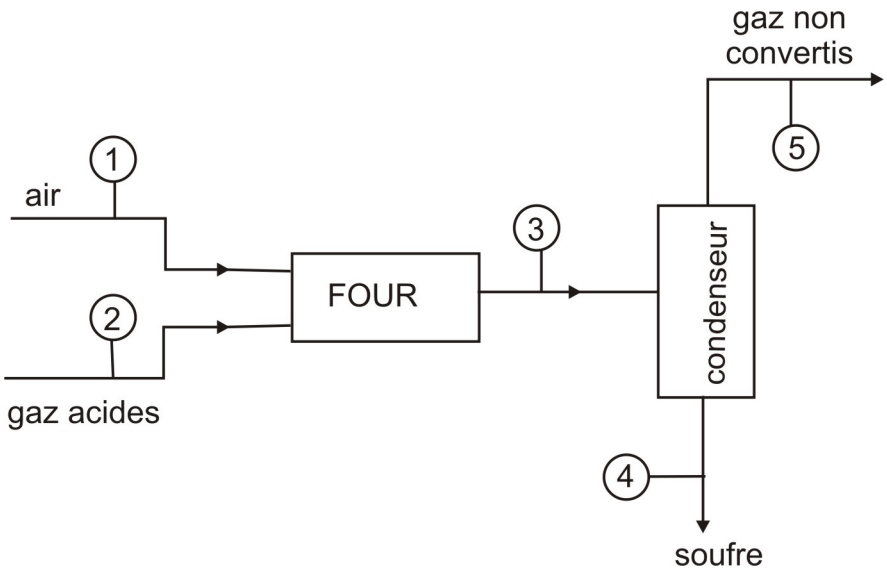
Les gaz acides provenant de l'unité de désulfuration contiennent de l'hydrogène sulfuré (63 % molaire) et du dioxyde de carbone selon les proportions molaires 63% / 37%. Ils sont introduits dans le four où a lieu la réaction de Claus.

L'air est introduit dans le four avec la quantité de dioxygène juste nécessaire pour transformer 1/3 de l'hydrogène sulfuré selon la réaction 1.

A la sortie du four, le taux de conversion de l'hydrogène sulfuré est de 70 %.

Les gaz à la sortie du four sont alors dirigés vers un condenseur où s'effectue la séparation entre le soufre liquide el gaz non convertis qui sont alors envoyés vers des réacteurs catalytiques pour abaisser encore la teneur en produit soufrés.

Le schéma du procédé est fourni ci-dessous :



Les calculs sur le procédé seront établis pour un débit molaire d'hydrogène sulfuré de 2,8 x 10^4 mol.h^{-1}.

1/ Remplir le tableau fourni en annexe.

2/ Calculer les débits volumiques en $m^3.h^{-1}$ des gaz acides à l'entrée et des gaz non convertis à la sortie.

3/ Calculer le débit massique de soufre récupéré.

Données :

Composition volumique de l'air : 21 % en dioxygène et 79 % en diazote.

Volume molaire à considérer pour les gaz : 22,4 L.mol^{-1}

M_S = 32 g.mol^{-1}

PARTIE B DIMENSIONNEMENT D'UN ECHANGEUR POUR LA SYNTHESE DE L'ACIDE PROPENOIQUE

L'oxydation catalytique en phase gazeuse, à 350°C sous 2 bars, du propène permet d'obtenir le propénal.

Une deuxième oxydation à 270°C sous 1,5 bars permet de transformer le propénal en acide propénoïque.

Le débit gazeux (constitué de l'acide propénoïque formé, d'eau et d'air) sortant du réacteur est de 4500 kg/h.

Il se refroidit naturellement jusqu'à 140°C, puis on le refroidit à 50°C dans un échangeur à faisceau tubulaire (les caractéristiques de cet échangeur sont données ci-dessous) par circulation à contre courant d'eau dure dans les tubes. L'eau utilisée pour ce refroidissement entre dans l'échangeur à 15°C et est réchauffé à 38°C.

Le mélange gazeux est ensuite envoyé en bas de la tour d'absorption D, dans laquelle l'acide propénoïque est dissous dans l'eau pulvérisée à la partie supérieure. On obtient une solution aqueuse d'acide propénoïque à 20% en masse.

On se propose de vérifier si l'échangeur utilisé permet de réaliser l'opération pour laquelle il est destiné

.

1/ Déterminer le débit d'eau à utiliser pour réaliser l'opération.

2/ Déterminer la valeur du coefficient K, exprimé par rapport à la surface externe d'échange.

3/ Déterminer la valeur du coefficient théorique K après avoir :

- déterminer la valeur de la résistance à la paroi.
- déterminer la valeur de la résistance de dépôt.
- déterminer la valeur du coefficient d'échange par convection interne.

Pour le calcul de K, utiliser une valeur du coefficient d'échange par convection interne de 2000 $W.m^{-2}.K^{-1}$.

Prendre un débit de 5 $m^3.h^{-1}$ pour le débit d'eau.

4/ Conclure sur le choix de cet échangeur pour l'opération de refroidissement du mélange gazeux.

<u>Données :</u>

- Caractéristique de l'échangeur :

  L'échangeur utilisé est un échangeur à une passe coté tube et une passe coté calandre
  L = 2,44 m tubes 1' pas triangulaire n = 27 tubes Dc = 203 mm

- Tableau des caractéristiques des fluides :

	ρ ($kg.m^{-3}$)	Cp ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	η (Pa.s)	λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	θéb (°C)
Mélange gazeux		1,2			141
Eau	996	4,18	$0,95.10^{-3}$	0,613	100
Inox				16,3	

PARTIE C CRISTALLISATION DU BROMURE D'AMMONIUM

1/ La cristallisation continue du bromure d'ammonium (composé anhydre) est entreprise dans un premier temps par refroidissement.

Le débit A de la solution d'alimentation est de 2500 $kg.h^{-1}$ avec un titre massique w_A de 0,43 en bromure d'ammonium. Sa température est de 90 °C. Le refroidissement dans le cristalliseur s'effectue à 15°C. A la sortie du cristalliseur les eaux-mères sont séparés des cristaux.

a/ Indiquer si la solution est saturée à l'entrée du cristalliseur.

b/ Calculer les débits massiques des eaux-mères et des cristaux de bromure d'ammonium supposés parfaitement secs.

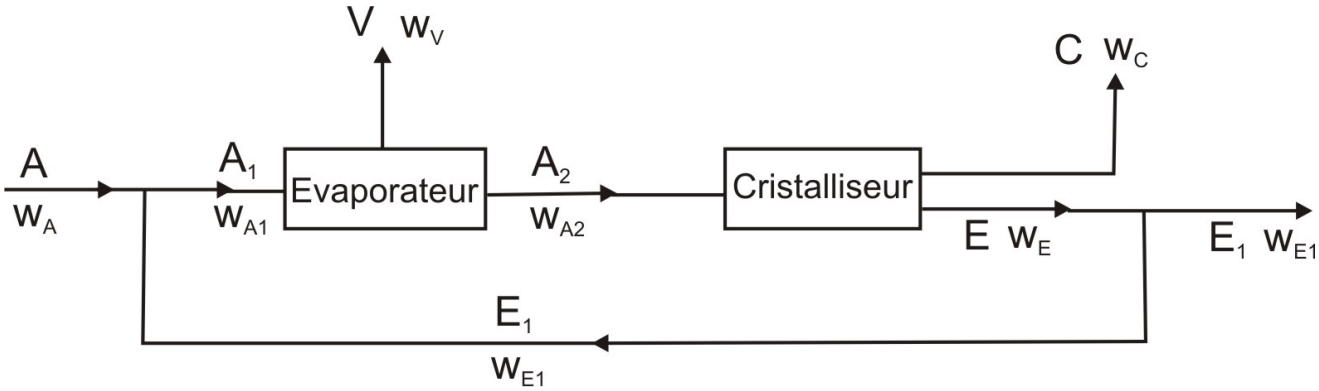
c/ Calculer le rendement de cristallisation.

2/ Pour améliorer le rendement on décide de précéder l'opération de cristallisation par une opération d'évaporation sous pression réduite à 90°C avec la même alimentation A qu'au 1/.

Après refroidissement dans le cristalliseur à 15°C, on obtient à la sortie un courant d'eaux-mères E et de cristaux C qui sont séparés. L'objectif est de récupérer un débit massique de cristaux égal à 700 $kg.h^{-1}$.

La moitié du débit massique des eaux mères est recyclée : ce recyclage E_1 s'effectue à l'entrée de l'évaporateur.

Le schéma du procédé est donné ci-dessous avec les titres massiques exprimés en bromure d'ammonium.



a/ Calculer le nouveau rendement souhaité.

b/ Avec l'établissement de bilans matière, calculer les débits massiques V, E_1, A_1 et A_2 ainsi que les titres massique w_{A1} et w_{A2}.

c/ L'évaporation a lieu grâce à un échangeur alimenté par de la vapeur à 6 bars absolu. Calculer le débit de cette vapeur de chauffe nécessaire.

Données : Le tableau ci-dessous indique les valeurs de la solubilité du composé en fonction de la température.

Température (°C)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Solubilité (g/100 g d'eau)	60,6	68	75,5	83,2	91,1	99,2	107,8	116,8	126	135,6

Vapeur d'eau : utilisation des formules empiriques pour la vapeur d'eau

PARTIE D REACTION DE SAPONIFICATION EN REACTEUR

On considère la réaction de saponification suivante :

$$CH_3COOCH_3 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + CH_3OH$$

Cette réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à l'éthanoate de méthyle et d'ordre partiel 1 par rapport à l'ion hydroxyde.

1/ Dans le réacteur fermé utilisé, les concentrations initiales C_0 des deux réactifs sont identiques. Montrer que la concentration en ester C suit la loi suivante où k est la constante cinétique :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k \cdot t$$

2/ **a/** En déduire que le taux de conversion de l'ester X_{ester} vérifie la relation suivante :

$$X_{ester} = \frac{k \cdot C_0 \cdot t}{1 + k \cdot C_0 \cdot t}$$

b/ Déterminer l'unité de la constante cinétique.

3/ La constante cinétique de la réaction k vaut 0,04 exprimée avec comme unités s(seconde), mol (mole) et L (litre) à une température de 298K. La concentration initiale C_0 est de 0,02 $mol.L^{-1}$.

a/ Calculer le taux de conversion au bout d'une heure.

b/ Donner en quelques points bien choisis l'allure de la courbe d'évolution de X_{ester} en fonction du temps. Quelle considération pratique doit-on en tirer ?

4/ Le volume du réacteur est de 60 litres.

a/ Calculer le nombre de moles de méthanol produit après une heure de réaction.

b/ En considérant une durée de 1 heure pour les différentes opérations annexes d'un cycle de production, indiquer le nombre de moles d'ester transformées en une journée pour un taux de conversion de 74 %.

c/ Sans changer de réacteur, quelle modification de paramètre peut-on suggérer pour améliorer le taux de conversion afin d'augmenter la production de méthanol ? Justifier votre réponse par un calcul rapide.

ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

Les débits molaires sont exprimés en mol.h^{-1}.

Les titres sont des titres molaires.

espèce	1		2		3		4		5	
	titre	débit	titre	débit	titre	débit	titre	débit	titre	débit
O_2										
N_2										
H_2S			0,63	28000						
CO_2			0,37							
H_2O										
S										
SO_2										
total										

UNIVERSITE DE BOURGOGNE
U.F.R. Sciences et Techniques
Filière : Licence Professionnelle ICP

Année: 2011-2012
Date: 30/11/2011

Session : 1

EPREUVE : **BASES DE GENIE DES PROCEDES**

Durée : 3 h

Documents autorisés: polycopiés cours annotés avec annexes et travaux dirigés.

Les 5 parties sont complètement indépendantes.

PARTIE A CRISTALLISATION DU LACTOSE

Le lactose cristallise sous la forme monohydratée $C_6H_{22}O_{11,}\ H_2O$.

Une solution de sirop de lactose de titre massique égal à 0,3 alimente un cristalliseur continu à une température de 57 °C av ec un débit de 8500 $kg.h^{-1}$. La cristallisation s'effectue par refroidissement à 10 °C à l'intérieur du cristalliseur.

A la sortie du cristalliseur on obtient une suspension contenant les cristaux de lactose monohydraté ainsi que les eaux-mères saturées en lactose.

1/ Faire un schéma de principe du procédé en indiquant soigneusement les notations utilisées par la suite.

2/ Montrer que la solution n'est pas saturée à l'entrée dans le cristalliseur

3/ Déterminer le titre massique en lactose de la solution à la sortie du cristalliseur.

4/ Montrer que le titre massique en lactose des cristaux est égal à 0,95.

5/ Déterminer par bilan matière les débits massiques des eaux-mères et des cristaux hydratés à la sortie du cristalliseur.

6/ Déterminer le rendement de la cristallisation.

Données : Le tableau ci-dessous indique les valeurs de la solubilité du lactose en fonction de la température.

Température(°C)	5	15	25	35	45	55	65	75
Solubilité (g de lactose anhydre / 100 g d'eau)	13,6	16,3	22,0	29,9	38,9	51,5	66,7	78,6

masses molaires : lactose anhydre : 342,3 $g.mol^{-1}$
eau : 18 $g.mol^{-1}$

PARTIE B BIODEGRADATION DE PRODUITS ORGANIQUES

On souhaite concevoir un traitement d'eaux industrielles prétraitées en présence de boues activées.

Un test de faisabilité est entrepris dans différents types de réacteurs. Une eau industrielle est artificiellement élaborée avec de la 4-chloroaniline à une concentration de 100 $\mu g.L^{-1}$.

La cinétique de cette dégradation peut être assimilée à une cinétique du premier ordre où A et P sont respectivement la 4-chloroaniline et le produit résultant de la biodégradation :

$$A \rightarrow P$$

On admet qu'en fait la constante cinétique k est égale à 0,0025 min^{-1}

Dans toute l'étude on pourra utiliser des concentrations **massiques** en $\mu g.L^{-1}$.

1/ On réalise une biodégradation dans un réacteur agité fermé de 1 m^3.

a/ Démontrer la relation existant entre C_A et le temps t puis exprimer la fraction résiduelle f_A en fonction du temps.

b/ Indiquer la durée nécessaire pour atteindre une concentration finale de 5 puis 1 $\mu g.L^{-1}$.

c/ Quelle est la masse de 4-chloroaniline décomposée en 20 heures ?

2/ On décide d'essayer de travailler en continu avec le réacteur précédent de 1 m^3. On utilise une alimentation de 50 $L.h^{-1}$ à la concentration de 100 $\mu g.L^{-1}$.

a/ Calculer le temps de passage.

b/ Avec un bilan matière sur le réacteur continu, indiquer l'expression littérale de la fraction résiduelle f_A.

Calculer cette fraction résiduelle.

c/ Quel serait le débit nécessaire pour obtenir une concentration de 5 $\mu g.L^{-1}$ à la sortie du réacteur ?

PARTIE C CHAUFFAGE DANS UN REACTEUR DOUBLE ENVELOPPE

Dans un autoclave fonctionnant en continu (réacteur à double enveloppe fonctionnant sous pression), on réalise la synthèse d'un savon par saponification d'une huile (contenant des corps gras) avec de la soude.

Les deux réactifs (huile et solution de soude) sont introduits à débits constants à une température de 20℃ (notée Te).

Dans la double enveloppe, circule de la vapeur d'eau à une température Tvap = 150℃ (valeur considérée constante à chaque endroit de la double enveloppe).

Le mélange réactionnel, envoyé ensuite dans un décanteur, est soutiré de manière à maintenir constant le niveau de liquide dans le réacteur. La température de sortie du milieu réactionnel T_0 est de 120℃.

Le flux de chaleur apporté par la vapeur d'eau peut être exprimé à partir de la relation suivante :

$\phi = U . S . (Tvap - T)$ T étant la température dans le réacteur

1/ Réaliser un schéma de l'opération.

2/ Déterminer le débit du sortie du milieu réactionnel (noté Q3).

3/ Pour une raison inexpliquée, le débit de soude passe à un débit Q2 = 2500 $kg.h^{-1}$.

a/ Etablir dans ce cas l'expression littérale de l'équation différentielle reliant la température T dans la cuve au temps t sous la forme:

$$\tau \cdot \frac{dT}{dt} + T = K$$

b/ Exprimer τ et K en fonction des différents paramètres (masse du réacteur, capacités thermiques massiques, températures, coefficient global d'échange, surface d'échange).

Calculer K et τ (indiquer les unités correspondantes)

c/ Résoudre l'équation différentielle en donnant l'expression de T en fonction du temps t et des paramètres τ , K et T_0 (température initiale de la cuve).

d/ Donner l'allure de cette courbe.

e/ Quelle sera la température dans le réacteur, donc à la sortie du réacteur, lorsque le régime permanent sera à nouveau atteint ?

<u>Données:</u>

<u>Réacteur double enveloppe:</u> Volume V = 5 m^3
Coefficient global de transfert : U = 1000 $kJ.h^{-1}.m^{-2}.K^{-1}$
Surface d'échange S = 20 m²

Huile : Débit Q1 = 1000 $kg.h^{-1}$
c_{P1} = 2 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$

solution de soude : Débit Q2 = 1900 $kg.h^{-1}$
c_{P2} = 3,9 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$

Milieu réactionnel : Masse volumique = 970 $kg.m^{-3}$
c_{P3} = 3,4 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$

Remarque : pour l'écriture de l'enthalpie, la température de référence est Tref = 0°C

PARTIE D FABRICATION D'ISOPROPANOL

La fabrication d'isopropanol par hydratation du propène s'effectue selon la réaction suivante.

$$CH_3CH{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH(OH)CH_3$$

Une réaction secondaire entraîne la formation d'éther di-isopropylique.

$$2\ CH_3CH{=}CH_2 + H_2O \rightarrow (C_3H_7)_2O$$

Le schéma de principe de la fabrication est indiqué en annexe. Il comprend un réacteur, un atelier de séparation et un recyclage.

Le propène d'appoint introduit en E contient toujours du propane. Le propane n'intervient pas dans les réactions.

En A le rapport $\frac{\text{débit molaire en propène}}{\text{débit molaire en eau}}$ est égal à 1,057.

1/ Montrer, en raisonnant sur le propène, que le débit molaire d'isopropanol produit en S est de 85,8 $mol.h^{-1}$.

Vous pouvez utiliser cette valeur par la suite dans votre tableau.

2/ Compléter **le tableau fourni en annexe**. Vos calculs devront être justifiés notamment à l'aide d'un tableau d'avancement.

3/ Indiquer le rendement en isopropanol.

PARTIE E PRECHAUFFAGE D'UNE HUILE D'ARACHIDE

L'huile utilisée pour la saponification est un mélange de corps gras et d'huile d'arachide. Avant d'être mélangée dans les corps gras, l'huile d'arachide est chauffée de 20℃ à 70℃ dans un échangeur à faiscea u tubulaire horizontal.

L'huile circule dans l'échangeur avec un débit de 800 $kg.h^{-1}$. Le fluide utilisé pour le chauffage est de la vapeur d'eau à 1,2 bar absolu dont la température d'ébullition est de 105℃ (on considère que la vapeur de chauffe ne fait que se condenser) et dont le débit d'introduction est de 36 $kg.h^{-1}$.

Dans ces conditions, la valeur du coefficient K nécessaire, exprimé par rapport à la surface externe d'échange est de 119 $W.m^{-2}.K^{-1}$.

L'échangeur choisi est le suivant : échangeur à une passe coté tube et une passe coté calandre.

L = 2,44 m tubes 1' pas carré n = 17 tubes Dc = 203 mm

On se propose de vérifier si l'échangeur utilisé permet de réaliser l'opération pour laquelle il est destiné.

1/ Indiquer quel fluide circule à l'intérieur des tubes.

2/ Déterminer :

- la valeur de la résistance à la paroi.
- la valeur de la résistance de dépôt.
- la valeur du coefficient d'échange par convection externe.

3/ Ecrire la relation permettant de déterminer la valeur de la résistance thermique totale.

4/ A partir de cette relation, écrire l'équation permettant de calculer le coefficient global de transfert calculé par rapport à la surface externe d'échange. Calculer alors chaque terme séparément. En déduire le phénomène qui limite l'échange thermique.

La valeur du coefficient d'échange par convection interne est hi = 250 $W.m^{-2}.K^{-1}$.

5/ Calculer la valeur du coefficient Ke. En déduire si l'échangeur est compatible avec le travail demandé.

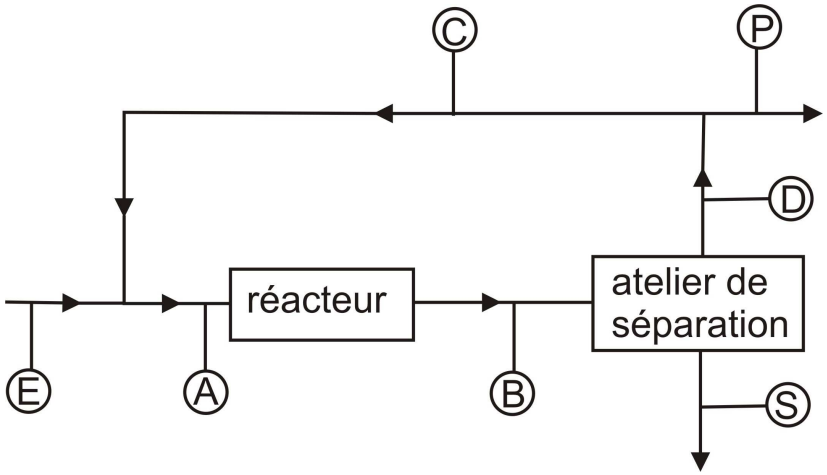
- **DONNEES** Tableau des caractéristiques des fluides :

	ρ ($kg.m^{-3}$)	Cp ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	η (Pa.s)	λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
huile	970	1,2	$12,5.10^{-3}$	0,145
Eau à ébullition	958	4,21	$0,.28.10^{-3}$	0,512
Inox				16,3

ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

Les valeurs indiquées sont des débits molaires en mol.h^{-1}.

espèce	A	E	C	B	D	S	P
propane		2			222		2
propène	1509	100					12,8
eau		1400					0,3
isopropanol							
Éther di-isopropylique						0,7	



UNIVERSITE DE BOURGOGNE
U.F.R. Sciences et Techniques
Filière : Licence Professionnelle ICP

Année: 2012-2013
Date: 28/11/2012

Session : 1

EPREUVE : **BASES DE GENIE DES PROCEDES**

Durée : 3 h

Documents autorisés: polycopiés cours annotés avec annexes et travaux dirigés.

Les 5 parties sont complètement indépendantes.

PARTIE A CRISTALLISATION D'UNE XYLOSE ISOMERASE

Les données sont issues et adaptées de la publication suivante :

"Solubility and crystallization of xylose isomerase from Streptomyces rubiginosus", Antti Vuolantoa, Sinikka Uotilab, Matti Leisolaa, Kalevi Visuri, Journal of Crystal Growth 257 (2003) 403–411

La cristallisation des enzymes est une étape permettant leur identification par analyse aux rayons X. Cette cristallisation est difficile en pratique et montre une forte irreproductibilité.

L'étude présentée utilise comme enzyme la xylose isomérase qui sera notée XI dans la suite de l'étude.

La cristallisation est réalisée dans un cristalliseur de laboratoire fonctionnant selon un procédé continu. Elle est réalisée avec deux solvants différents :

- solution aqueuse de $MgSO_4$ à 0,17 mol.L^{-1}
- solution aqueuse de $(NH_4)_2SO_4$ à 0,76 mol.L^{-1}

Les questions seront traitées **en assimilant les deux types de solvant à de l'eau pure.**

1/ Tracer sommairement sur le même graphique la courbe de solubilité pour chaque solvant.

Montrer qu'une solution de XI avec un titre massique de 0,04 n'est pas saturée pour les deux types de solvant à une température de 40℃.

2/ On utilise comme solvant la solution aqueuse de $MgSO_4$. L'alimentation s'effectue avec un débit de 3 kg.h^{-1} et un titre massique de 0,04 en XI.

La solution est à une température de 40℃ à l'entré e du cristalliseur où elle subit un refroidissement. La température de sortie de la suspension est de 20 ℃.

a/ Déterminer le titre massique en XI des eaux-mères à la sortie du cristalliseur.

b/ Déterminer par bilan matière les débits massiques des eaux-mères et des cristaux de XI à la sortie du cristalliseur.

c/ Déterminer le rendement de la cristallisation.

3/ On utilise comme solvant la solution aqueuse de $(NH_4)_2SO_4$ avec les mêmes conditions de débit et titre d'alimentation qu'au **2/**. L'alimentation s'effectue à 40℃.

a/ Indiquer qualitativement pourquoi le débit de cristaux obtenus à 20℃ est différent de celui obtenu avec l'autre solvant et justifier le sens de la variation.

b/ Déterminer la température de refroidissement qui permettrait d'obtenir une masse de 0,068 kg de cristaux.

Données : Les tableaux ci-dessous indiquent les valeurs de la solubilité de la xylose isomérase en fonction de la température pour les deux solvants considérés.

On considère que l'enzyme cristallise sous forme anhydre.

milieu $MgSO_4$ à 0,17 mol.L^{-1}

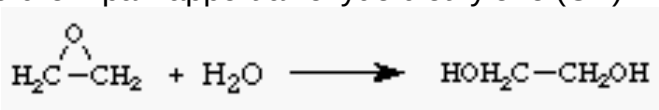
Température(℃)	5	10	15	20	25
solubilité g/100 g de solvant	0,1	0,4	0,8	1,8	4,5

milieu $(NH_4)_2SO_4$ à 0,76 mol.L^{-1}

Température(℃)	20	25	30	37	40
solubilité g/100 g de solvant	0,3	0,6	1,0	4,4	5,7

PARTIE B FABRICATION DE L'ETHYLENE GLYCOL

On étudie la fabrication d'éthylène glycol par hydrolyse d'oxyde d'éthylène à une température de 55℃. Des expériences réalisées en r éacteur fermé à partir de solutions aqueuses d'oxyde d'éthylène ont montré que dans ces conditions l'hydrolyse peut être considérée comme d'ordre 1 par rapport à l'oxyde d'éthylène (OE).



La vitesse obéit donc à la loi suivante : $r = k \cdot [OE]$

La constante de vitesse k est égale à 0,317 min^{-1} à la température de 55℃.

1/ On réalise les hydrolyses dans un réacteur de 500 litres. La concentration initiale en oxyde d'éthylène est de 2 $mol.L^{-1}$.

a/ Justifier pourquoi l'eau n'apparaît pas dans l'expression de la vitesse.

b/ Déterminer la relation entre le taux de conversion X_{OE} et le temps t.

c/ Indiquer les durées nécessaires pour atteindre une concentration finale en éthylène glycol de 1,5 puis 1,9 $mol.L^{-1}$.

d/ Calculer la production molaire du réacteur en éthylène glycol si on choisit une durée de réaction égale à 15 minutes.

2/ Le réacteur précédent nécessite une heure pour les tâches annexes au cycle de production.

On décide de modifier la concentration initiale en oxyde d'éthylène afin d'obtenir une production journalière en éthylène glycol de 40000 moles.

Indiquer quelle doit être la nouvelle concentration en oxyde d'éthylène en justifiant votre raisonnement.

PARTIE C FABRICATION DU CUMÈNE

I/ BILAN REACTEUR

La fabrication du cumène s'effectue grâce à la réaction suivante avec comme réactifs le propène et le benzène :

$$\underset{\text{propène}}{C_3H_6} + \underset{\text{benzène}}{C_6H_6} \rightarrow \underset{\text{cumène}}{C_6H_5\text{-}C_3H_7}$$

Néanmoins une réaction secondaire intervient entraînant la formation de diisopropylbenzène (DPIB).

$$\underset{\text{propène}}{C_3H_6} + \underset{\text{cumène}}{C_6H_5\text{-}C_3H_7} \rightarrow \underset{\text{diisopropylbenzène (DPIB)}}{C_3H_7\text{-}C_6H_4\text{-}C_3H_7}$$

Les réactifs sont introduits sous forme gazeuse dans le réacteur catalytique après mélange. Le flux de propène contient également du propane qui se comporte comme un gaz inerte dans cette réaction. L'autre flux est obtenu après mélange de benzène pur et de benzène venant du recyclage du benzène dans la colonne C1.

Les effluents du réacteur sont alors dirigés vers un séparateur S qui permet d'isoler un mélange gazeux de propane et de propène n'ayant pas réagi. Ce mélange est utilisé pour le chauffage dans le procédé.

L'autre flux issu du séparateur S est dirigé vers la colonne de recyclage du benzène C1. Cette colonne permet d'obtenir un second flux qui est dirigé vers la colonne C2 de purification du cumène. Cette colonne C2 permet l'obtention de cumène ne comportant que très peu de DPIB comme impureté.

Le schéma de principe simplifié de la fabrication est indiqué **en annexe**.

1/ Compléter **le tableau fourni en annexe**. Vos calculs devront être justifiés notamment à l'aide d'un tableau d'avancement.

2/ En examinant l'étape de réaction, calculer la sélectivité de la réaction principale.

3/ Calculer le rendement de production en cumène en considérant l'ensemble du procédé.

<u>Données concernant le procédé :</u>

débit d'alimentation en mélange propane-propène	117,9 $kmol.h^{-1}$
composition molaire de l'alimentation en propène	5 % en propane
taux de conversion en benzène	49 %
taux de conversion en propène	99 %
production de cumène en sortie de C2	104,1 $kmol.h^{-1}$
pureté molaire du cumène produit	99,8 %

II/ ENERGETIQUE

Le benzène alimentant le réacteur est sous forme gazeuse. Avant sa vaporisation, le mélange liquide est préchauffé dans un réservoir grâce à un serpentin, dans lequel circule le cumène sortant de la colonne C2.

Le benzène pur liquide arrive à une température T2 = 20℃ avec un débit Q2 = 8400 $kg.h^{-1}$ dans le réservoir. Il est mélangé au flux de benzène recyclé qui sort de la colonne C1. Celui-ci entre dans le réservoir à une température T1 = 60℃ avec un débit Q1 = 8000 $kg.h^{-1}$.

Le mélange, dont le débit de sortie Qs permet de maintenir constant le niveau de liquide dans le réservoir est ensuite envoyé dans un vaporisateur.

Le cumène circulant dans le serpentin arrive à une température de Te = 145℃ avec un débit de q = 12000 $kg.h^{-1}$. Il ressort du serpentin à un débit Ts = 100℃.

La puissance thermique apporté par le cumène est de la forme :

$$\phi = - q.\ cp_2.\ (Ts-Te)$$

1/ Réaliser un schéma de l'opération.

2/ Exprimer la relation permettant de calculer le débit de sortie Qs.

3/ Déterminer la température de sortie du benzène en régime permanent.

4/ La température dans le réservoir étant de T_0 = 72℃, le débit de cumène introduit dans le serpentin passe subitement de 12000 $kg.h^{-1}$ à 9000 $kg.h^{-1}$. On suppose que la température de sortie du cumène est restée constante à 100℃.

a/ Etablir dans ce cas l'expression littérale de l'équation différentielle reliant la température T dans la cuve au temps t sous la forme:

$$\tau \cdot \frac{dT}{dt} + T = K$$

b/ Exprimer τ et K en fonction des différents paramètres.
Calculer K et τ (indiquer les unités correspondantes)

c/ Résoudre l'équation différentielle en donnant l'expression de T en fonction du temps t et des paramètres τ , K et T_0 (température initiale de la cuve).

d/ Donner l'allure de cette courbe.

e/ Quelle sera la température dans le réservoir, donc à la sortie du réacteur, lorsque le régime permanent sera à nouveau atteint ?

Données:

réservoir : masse = 2000 kg

benzène : c_1 = 1,72 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$ cumène : c_2 = 1,72 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$

III/ DISTILLATION

La production industrielle du benzène, nécessaire à la synthèse du cumène, est issue de manière à peu près égale de trois procédés chimiques : le reformage catalytique, l'hydrodésalkylation du toluène et le vapocraquage.

Lors de l'hydrodésalkylation du toluène , celui-ci est mélangé à du dihydrogène, à une température comprise entre 500 ℃ et 600 ℃ et une pression comprise entre 40 et 60 atm, en présence d'un catalyseur. Dans ces conditions, le toluène subit une désalkylation selon la réaction :

$$C_6H_5CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$$

A la sortie du réacteur, après refroidissement, on obtient donc un mélange comprenant entre autres du toluène et du benzène (on considère par la suite que ce sont les deux seuls constituants du mélange).

Ce mélange est purifié par distillation de façon à utiliser du benzène pur dans la synthèse du cumène.

Pour une raison inexpliquée, la réaction de désalkylation n'a pas eu le rendement attendu et le mélange alimentant la colonne contient 54 % de toluène (pourcentage molaire).

Vous utiliserez les annexes fournies pour la suite

Etude du diagramme isobare

1/ Indiquer les températures d'ébullition des deux corps purs. En déduire le corps le plus volatil.

2/ A quel type de mélange correspond le mélange toluène-benzène ?

Benzène et toluène sont-ils des corps totalement miscibles ou partiellement non miscibles ?

Est-il possible d'obtenir du benzène pur par distillation ?

3/ Déterminer la température d'ébullition du mélange à purifier. Indiquer la composition de la première goutte de vapeur émise par le liquide.

4/ Lors d'une distillation avec une colonne, indiquer la composition du distillat et celle du résidu (indiquer simplement le composé présent en majorité).

Etude de la distillation

On se propose d'étudier la rectification continue du mélange.

Le débit d'alimentation de la colonne est de 230 $kmol.h^{-1}$. Le distillat est constitué à 96% molaire en composé le plus volatil et le résidu obtenu en pied, dont le débit est de 129 $kmol.h^{-1}$, est à 4 % massique.

1/ Déterminer le taux de reflux minimum en tête de colonne.

2/ Déterminer le nombre d'étages théoriques de la colonne pour un taux de reflux $r = 2.r_{min}$. A quel plateau est envoyé le mélange ?

3/ Quel serait le principal inconvénient d'augmenter le taux de reflux. Quel serait le principal avantage ?

4/ Calculer le rendement de l'opération.

<u>Données :</u>

Masse molaire (en $g.mol^{-1}$) benzène : 78 toluène :92

Diagramme isobare toluène-benzène

Courbe d'équilibre toluène-benzène

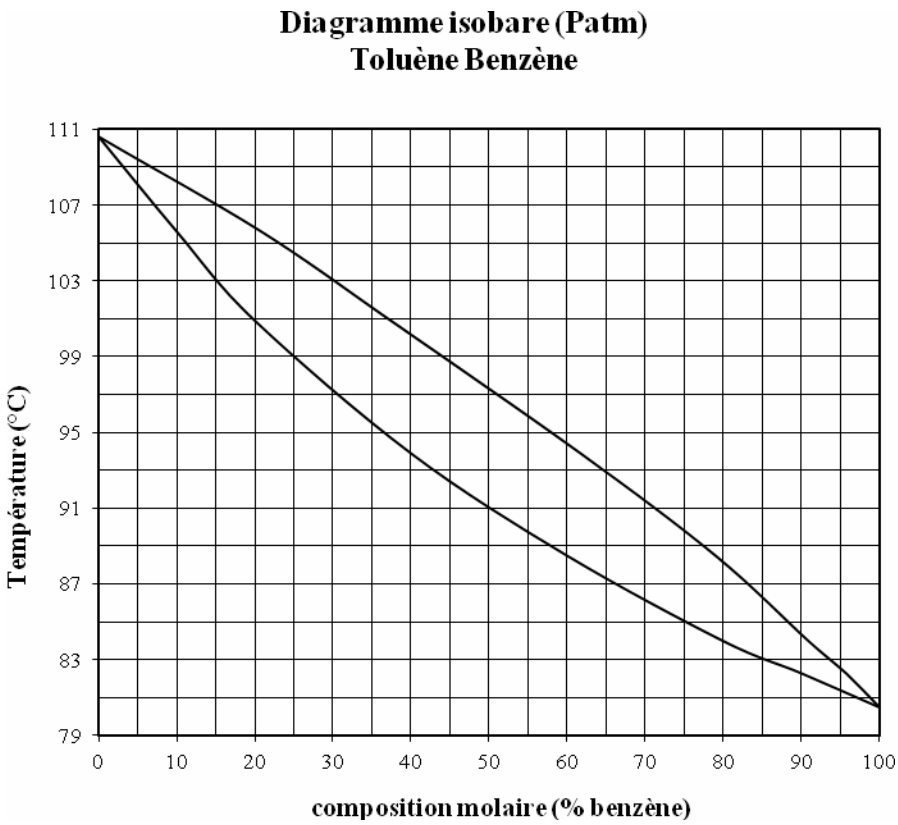
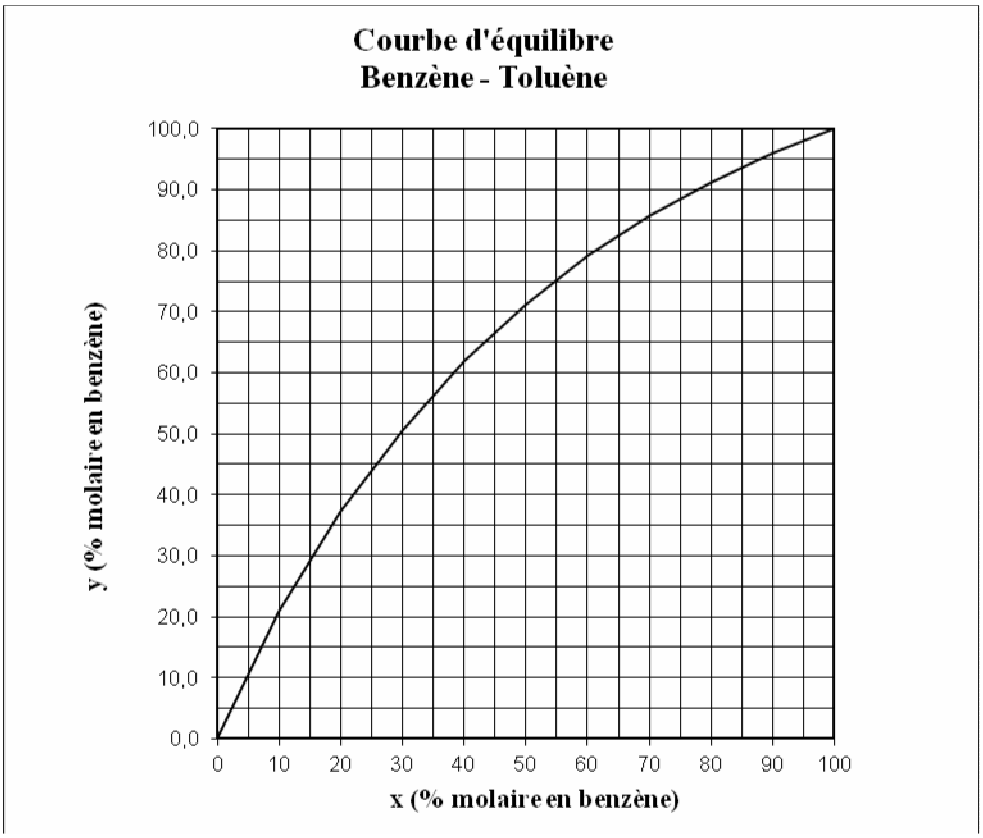
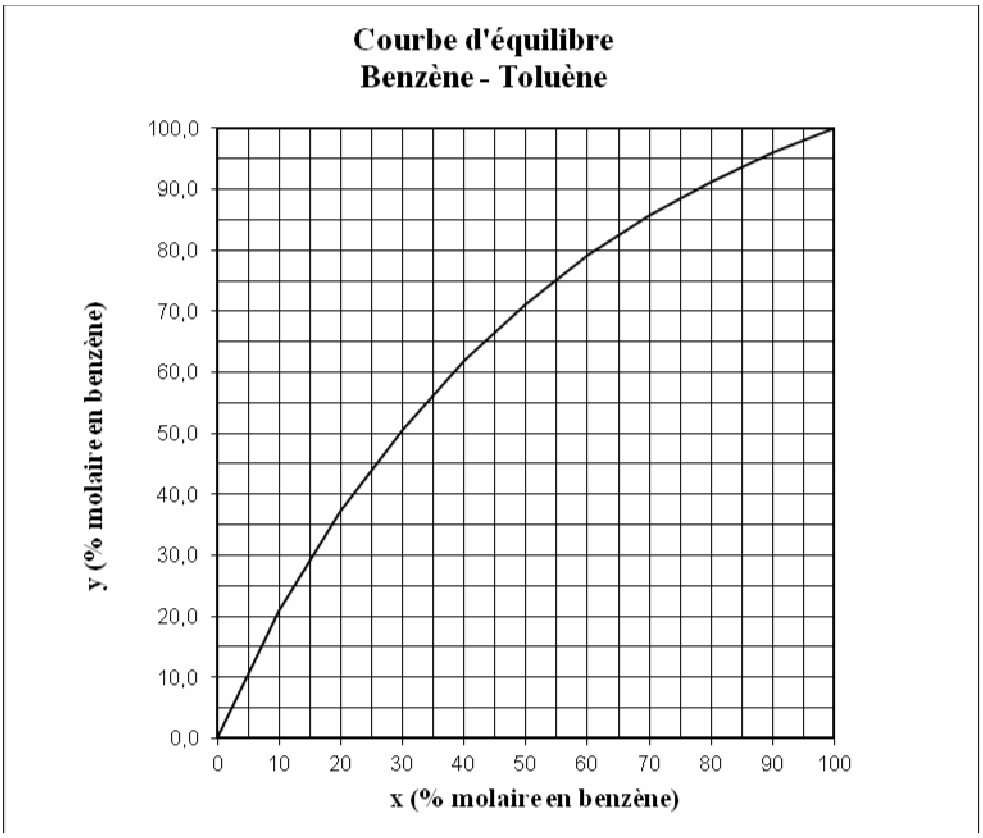


Diagramme isobare (Patm)
Toluène Benzène
Température (°C)
111
107
103
99
95
91
87
83
79
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
composition molaire (% benzène)



ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

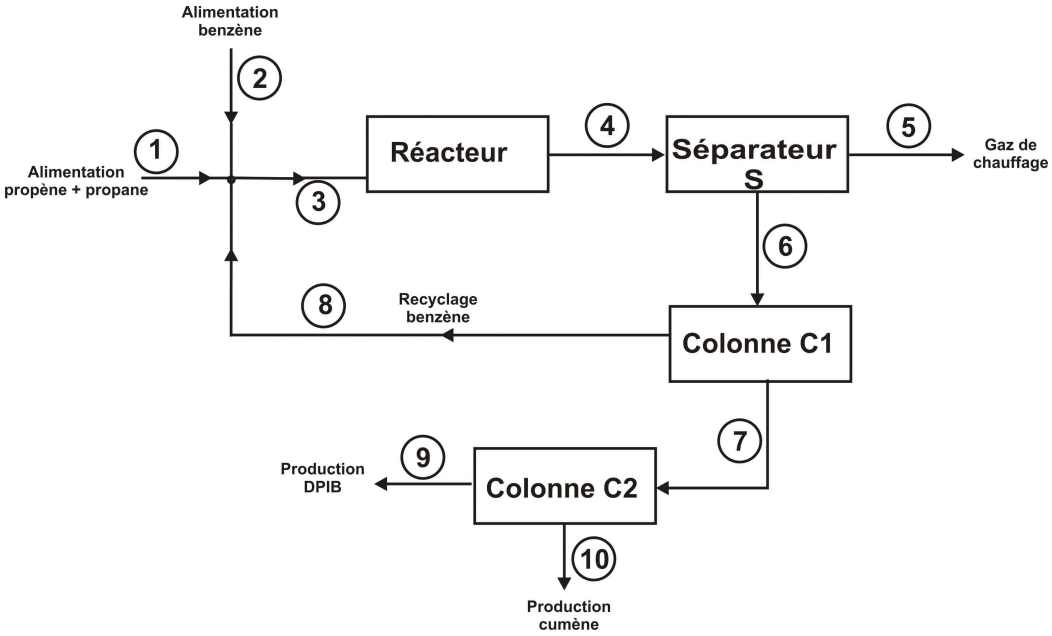


ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

Les valeurs indiquées sont des débits molaires en kmol.h^{-1}.

espèce	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*
propane										
propène										
benzène										
cumène										
DPIB										



UNIVERSITE DE BOURGOGNE
U.F.R. Sciences et Techniques
Filière : Licence Professionnelle ICP

Année: 2013-2014
Date: 04/12/2013

Session : 1

EPREUVE : **BASES DE GENIE DES PROCEDES**

Durée : 3 h

Documents autorisés: polycopiés cours annotés avec annexes et travaux dirigés.

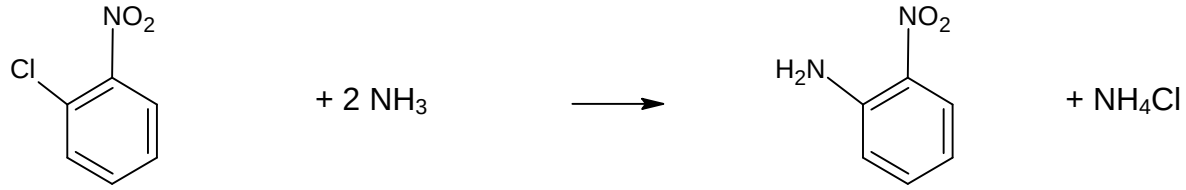
Les 3 parties sont complètement indépendantes.

Les annexes 1, 2, 3 et 4 sont à rendre avec la copie.

Remarque : un soin particulier doit être apporté à la rédaction des réponses.

PARTIE A SYNTHESE DE LA NITROANILINE

La nitroaniline est un intermédiaire important dans la synthèse de certains colorants. On étudie sa fabrication à partir d'orthochloronitrobenzène et d'une solution d'ammoniaque selon la réaction :



orthochloronitrobenzène *nitroaniline*

Cette réaction en phase liquide est du premier ordre par rapport à l'orthochloronitrobenzène mais aussi par rapport à l'ammoniaque.

A une température de 188°C, la constante de vitesse k est numériquement égale à 0,0017 $L.mol^{-1}.min^{-1}$.

L'énergie d'activation et le facteur de fréquence sont connus :

$$E_A = 47\ kJ.mol^{-1} \quad \text{et} \quad A = 360\ L.mol^{-1}.min^{-1}$$

On donne $R = 8,31\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

La réaction se déroule dans un réacteur fermé de volume utile égal à 200 litres avec une concentration initiale C_0 identique de 1,8 $mol.L^{-1}$ pour les deux réactifs.

1/ Déterminer l'expression de la concentration C de l'orthochloronitrobenzène en fonction de t, k et C_0.

2/ En déduire l'expression du taux de conversion X de l'orthochloronitrobenzene en fonction de t, k et C_0.

3/ Calculer le nombre de moles de nitroaniline obtenu après 1 heure puis après 2 et 5 heures.

4/ Calculer le rendement en nitroaniline après 5 heures.

5/ Le temps nécessaire pour les opérations annexes (remplissage, vidange et nettoyage) dans un cycle de fabrication étant de 1 heure, indiquer le nombre de moles de nitroaniline obtenu après 2 cycles de fabrication de 2 heures chacun.

Que suggérez-vous comme méthode de production d'après les résultats du **3/** et **5/** ?

6/ Pour des raisons liées à des coûts de séparation, on choisit en fait une durée de réaction égale à 5 heures. On pense augmenter la température de 20 °C.

Indiquer à l'aide d'un calcul simple si ce changement de conditions présente un intérêt.

Proposer et justifier une autre modification de conditions opératoires pour augmenter la production de nitroaniline.

PARTIE B FABRICATION DU METHANAL

I/ BILAN MATIERE DU RÉACTEUR

Deux réactions principales interviennent dans la fabrication du méthanal. Les réactifs et produits sont tous à l'état gazeux.

réaction 1

$$\underset{\textit{méthanol}}{CH_3OH} \rightarrow \underset{\textit{méthanal}}{HCHO} + H_2$$

réaction 2

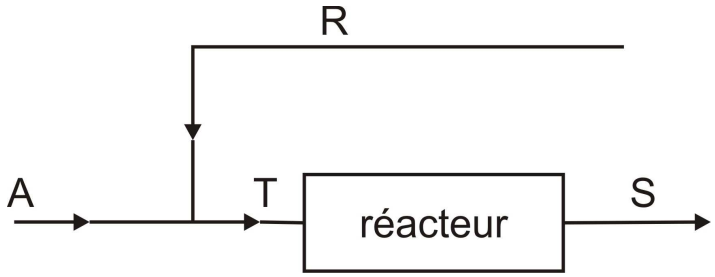
$$2\ CH_3OH + O_2 \rightarrow 2\ HCHO + 2\ H_2O$$

Le dioxygène est introduit sous forme d'air dont la composition molaire est :

O_2 : 19 % **N_2 : 81 %**

Le réacteur est alimenté par deux flux : un appoint A composé d'air, de méthanol et d'eau ainsi qu'un recyclage R qui ne contient que du méthanol.

On peut schématiser le procédé avec le schéma ci-dessous :



On indique que le dioxygène est entièrement consommé dans le réacteur et que le taux de conversion du méthanol dans le réacteur est de 90 %.

1/ Compléter **le tableau fourni de l'annexe 1**.

Vos calculs devront **absolument être justifiés** notamment à l'aide d'un tableau d'avancement.

2/ Calculer le rendement en méthanal en considérant uniquement l'étape de réaction.

II/ BILAN MATIERE SUR LES COLONNE D'ABSORPTION ET DE RECTIFICATION

Vous admettrez dans cette partie les valeurs de S données dans le tableau de l'annexe 2.

Les produits gazeux S de la réaction sont dirigés vers une colonne d'absorption. Cette colonne reçoit une deuxième alimentation E constituée par de l'eau pure liquide.

Cette eau solubilise totalement le méthanal et le méthanol non transformé. La solution L_1 est dirigée vers une colonne de rectification.

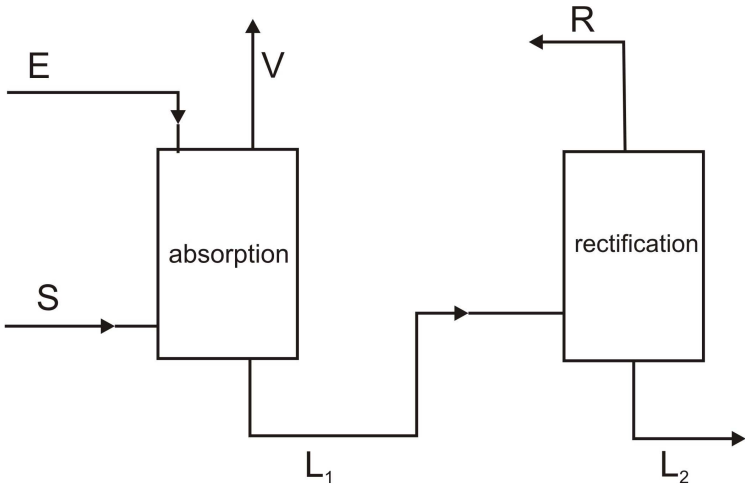
Une deuxième sortie V est constituée par un mélange gazeux comportant la totalité du dihydrogène et du diazote ainsi qu'un peu de vapeur d'eau.

La colonne de rectification permet le recyclage R (méthanol pur) d'une partie du méthanol vers le réacteur.

La sortie des gaz V a un titre molaire en eau de **2 %.**

La solution L_2 a un titre molaire en eau de **84 %**

On peut schématiser le procédé avec le schéma ci-dessous :



1/ Compléter **le tableau fourni en annexe 2**. Vos calculs devront être justifiés.

2/ En déduire le rendement en méthanal sur l'ensemble du procédé.

Indiquer pourquoi ce rendement est supérieur à celui de la réaction.

PARTIE C DISTILLATION D'UN VIN

On se propose d'étudier quelques opérations unitaires d'une distillerie : dans un premier temps, on étudiera la distillation du vin, afin de fabriquer une eau de vie, riche en alcool.

Dans un second temps, on s'essaiera au dimensionnement d'un évaporateur, utilisé pour le traitement du résidu de la distillation, « les vinasses ». Ce procédé propose de concentrer les matières solides et solubles contenues dans la vinasse, puis, après divers traitement, de les brûler pour obtenir de la vapeur qui peut être utilisée dans le procédé.

Vous disposez des annexes 3/ et 4/

I/ LA DISTILLATION DU VIN

La distillation en continu du vin s'effectue dans une colonne à distiller. On considère que le mélange s'apparente à un mélange binaire eau – éthanol.

Le mélange, constitué à 6 % molaire en éthanol, arrive dans la colonne sous forme liquide à température d'ébullition à un débit de 6863 $kg.h^{-1}$.

L'alcool récupéré en tête de colonne titre 70 % molaire en éthanol. Le résidu, appelé vinasses, contient 3,7 % massique d'alcool.

1/ Déterminer la température à laquelle le mélange est introduite dans la colonne.

2/ Déterminer les températures affichées par les thermomètres en tête et en pied de colonne.

3/ Déterminer la valeur du reflux minimum.

4/ La distillation continue est réalisée avec un taux de reflux de 2,5. Déterminer le nombre d'étages théoriques de la colonne.

5/ A partir d'un bilan matière, déterminer les débits de résidu et de distillat.

6/ Calculer le rendement de la distillation. L'opérateur cherche à améliorer la valeur de ce rendement. Quelle action doit-il envisager sur la conduite de l'opération. Pourra-t-il obtenir de l'alcool pur ?

Données :

Masses molaires (en $g.mol^{-1}$) : eau : 18 éthanol : 46

Débit de résidu (vinasses) = 6000 $kg.h^{-1}$

II/ TRAITEMENT DES VINASSES

La concentration des vinasses est prévue pour traiter 7 $m^3.h^{-1}$ de mélange.

Un réservoir R_1 reçoit entre autres les vinasses de l'atelier de distillation. La température de ces vinasses est de 60°C. A partir de R_1, une pompe centrifuge permet l'alimentation d'une batterie d'évaporateurs.

Avant leur entrée dans l'évaporateur, les vinasses sont préchauffées dans un échangeur à faisceau tubulaire E_1 à leur température d'ébullition sous la pression atmosphérique (on considèrera la température d'ébullition égale à 100°C). Cet échangeur est alimenté en vapeur 3 bars absolus et on considère qu'elles ne font que se condenser dans l'échangeur.

Les vinasses arrivent ensuite dans le premier évaporateur **(1)** fonctionnant à la pression atmosphérique. Le débit de vapeur de chauffe 12 bars absolus alimentant cet évaporateur est de 1500 $kg.h^{-1}$ et l'apport d'énergie de cette vapeur se fait par la condensation uniquement.

Une partie de la solution est évaporée et la solution concentrée alimente un second puis un troisième évaporateur, dont on ne décrira pas le fonctionnement, l'étude ne portant que sur le premier effet.

1/ En réalisant un bilan thermique sur ce premier évaporateur, déterminer le débit d'eau évaporée.

2/ En déduire le débit de la solution concentrée.

3/ Déterminer la puissance thermique nécessaire pour préchauffer la solution dans l'échangeur E_1 (préchauffe du mélange avant introduction dans l'évaporateur).

4/ Déterminer la surface d'échange de l'échangeur E_1.

5/ En déduire le nombre de tubes sachant que la longueur des tubes est de 1,5 m et leur diamètre de 25 mm.

Données :

Pour l'évaporateur :

Coefficient global d'échange thermique de l'évaporateur : $K = 800\ W.m^{-2}.°C^{-1}$

Pour les vinasses :

Capacité thermique moyenne des vinasses : $c_p = 4\ kJ.kg^{-1}.°C^{-1}$
Masse volumique des vinasses : $\rho = 994\ kg.m^{-3}$

ANNEXE 1 A RENDRE AVEC LA COPIE

Les valeurs indiquées sont des débits molaires en kmol.h^{-1}.

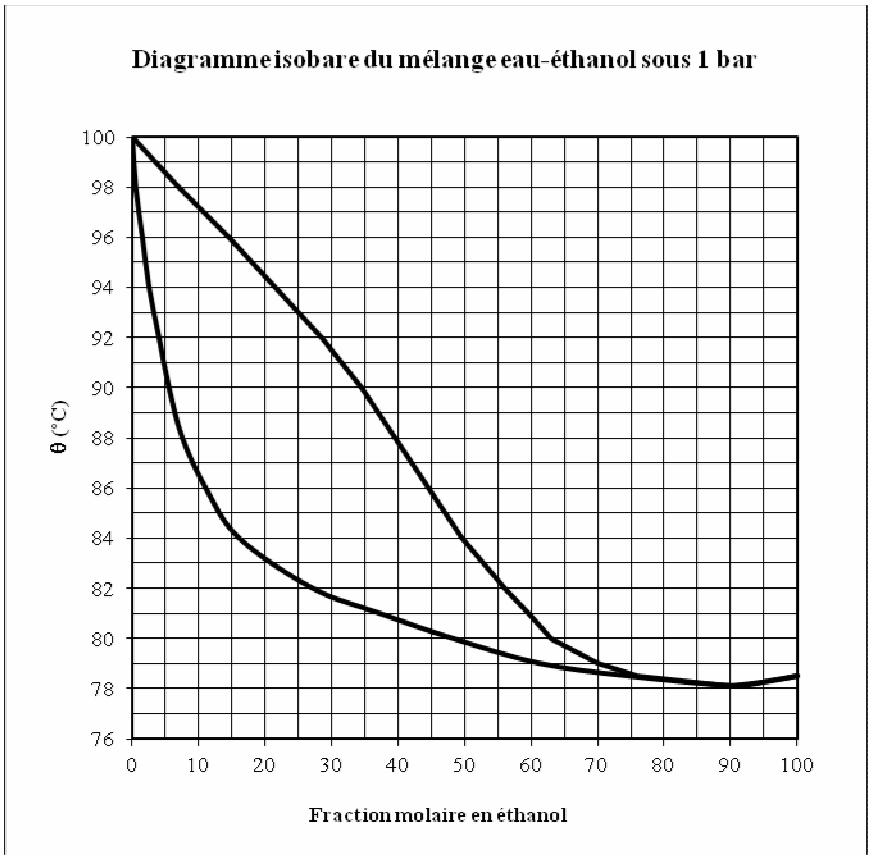
espèce	*A*	*R*	*T*	*S*
CH_3OH		9		
HCHO				
H_2				7
O_2	90			
N_2				
H_2O	376			

ANNEXE 2 A RENDRE AVEC LA COPIE

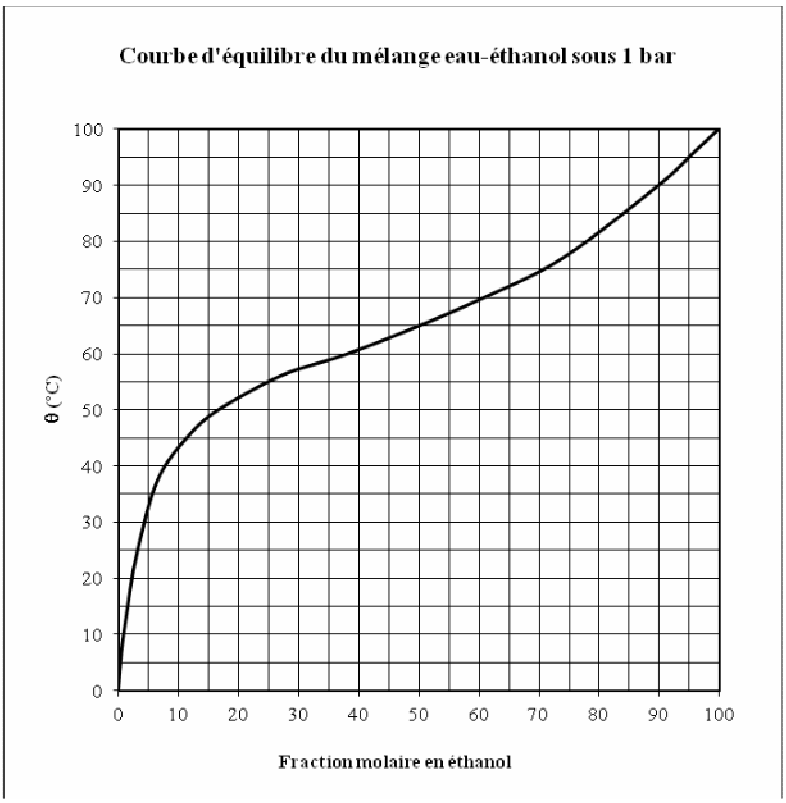
Les valeurs indiquées sont des débits molaires en kmol.h^{-1}.

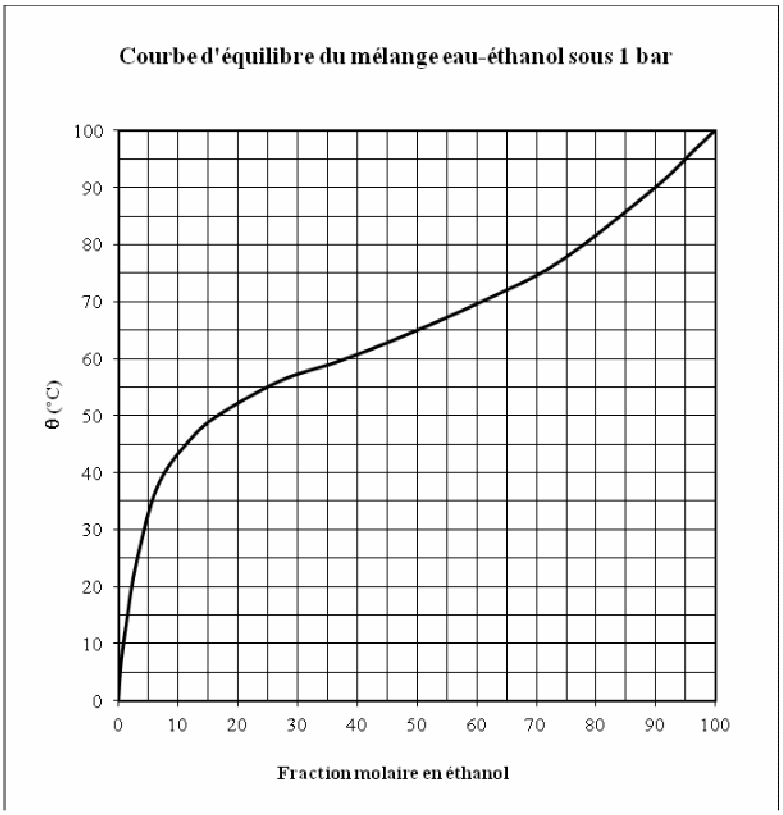
espèce	*S*	*E*	*V*	L_1	L_2	*R*
CH_3OH	21					9
HCHO	187					
H_2	7					
N_2	384					
H_2O	556					

ANNEXE 3 A RENDRE AVEC LA COPIE



ANNEXE 4 A RENDRE AVEC LA COPIE





UNIVERSITE DE BOURGOGNE
U.F.R. Sciences et Techniques
Filière : Licence Professionnelle ICP

Année: 2014-2015
Date: 3/12/2014

Session : 1

EPREUVE : **BASES DE GENIE DES PROCEDES**

Durée : 3 h

Documents autorisés: polycopiés cours annotés avec annexes et travaux dirigés.

Les 2 parties sont complètement indépendantes.

Les ANNEXES 2, 3, 5 sont à rendre avec la copie.

PARTIE A CORRELATION AVEC UNE LOI CINETIQUE

Dans un laboratoire pilote, on envisage la fabrication d'une nouvelle molécule R sur un réacteur pilote de 50 litres.

La réaction décrite dans la littérature est : $A \rightarrow 2\,R + P$

1/ Une étude bibliographique sommaire a permis de collecter les informations suivantes :

- la loi cinétique est de la forme : $r = k \,.\, [A]^1$
- la constante cinétique k est égale à 0,037 min^{-1} à une température de 60 °C.

Un premier essai est réalisé avec les concentrations initiales suivantes :

$$[A]_0 = 0{,}25 \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration en A après 30 minutes de réaction est de 0,05 $mol.L^{-1}$.

a/ Calculer le taux de conversion attendu après 30 minutes.

b/ En déduire qu'il y a une forte différence avec le résultat expérimental.

2/ Après une étude au laboratoire, une loi cinétique différente est déterminée :

$$r = k' \cdot [A]^2$$

La constante cinétique k' est égale à 0,52 $L.min^{-1}.mol^{-1}$ à une température de 60 °C.

Un essai est réalisé avec la même concentration initiale en A que pour le **1/**. On rappelle que la concentration en A après 30 minutes de réaction est de 0,05 $mol.L^{-1}$.

a/ Calculer le taux de conversion attendu après 30 minutes et en déduire qu'il est cohérent avec la loi cinétique.

b/ Quelle durée serait nécessaire pour obtenir 22 moles de R dans le réacteur de 50 litres.

PARTIE B FABRICATION DE L'ACIDE ACRYLIQUE

L'acide acrylique est un important composé chimique. Il constitue le monomère de l'acide polyacrylique. Ses esters sont également à la base de nombreux polymères et peintures.

Le procédé de fabrication consiste à faire réagir dans un réacteur le propène et le dioxygène en présence d'un catalyseur.

Une réaction principale entraîne la formation de l'acide acrylique mais le propène réagit aussi avec le dioxygène par l'intermédiaire de deux réactions secondaires dont une conduit à un sous-produit, l'acide acétique.

Les réactifs et produits sont tous à l'état gazeux.

réaction 1	$\Delta_r H_1 = -580\ kJ.mol^{-1}$
$CH_2 = CH - CH_3 + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow CH_2 = CH - COOH + H_2O$	
Propène	acide acrylique
réaction 2	$\Delta_r H_2 = -1090\ kJ.mol^{-1}$
$CH_2 = CH - CH_3 + \frac{5}{2} O_2 \rightarrow CH_3 - COOH + CO_2 + H_2O$	
Propène	acide acétique
réaction 3	$\Delta_r H_3 = -2000\ kJ.mol^{-1}$
$CH_2 = CH - CH_3 + \frac{9}{2} O_2 \rightarrow 3\ CO_2 + 3\ H_2O$	
Propène	

Le mélange gazeux à la sortie du réacteur est conduit à une **tour 1** où il subit un refroidissement et une condensation partielle.

La phase gazeuse non condensée est introduite dans une **tour 2** où elle est contact avec de l'eau à contre-courant permettant de récupérer la plus grande partie de l'acide acrylique non condensée. A la sortie de cette tour les gaz récupérés sont envoyés vers une unité de traitement non représentée sur le schéma.

Les phases liquides aqueuses issues des **tours 1 et 2** sont réunies et alimentent une **unité d'élimination d'eau**. Cette unité comprenant une unité d'extraction et de ré-extraction du solvant n'est pas détaillé ici. Elle permet l'élimination de la plus grande partie de l'eau.

A la sortie de cette unité, deux phases sont produites :

- une phase contenant majoritairement de l'acide acrylique mais également de l'acide acétique. Cette phase est dirigée vers une unité de purification de l'acide acrylique par rectification.

- une phase aqueuse comprenant encore un peu d'acide acétique. Cette phase est traitée dans une unité de traitement de l'eau (par rectification) qui permet également la récupération de l'acide acétique.

Le schéma du procédé avec les différents flux est donné en **ANNEXE 1**.

I/ BILAN MATIERE DU RÉACTEUR

Le dioxygène est introduit sous forme d'air dont la composition molaire est :

O_2 : 19 % N_2 : 81 %

Le taux de conversion du propène est de 88 %.

A partir des données obtenues à la sortie du réacteur (**ANNEXE 2**) et des informations précédentes, vous calculerez les grandeurs suivantes :

1/ les débits molaires des composés chimiques à l'entrée du réacteur.

Vous complèterez le tableau de l'**ANNEXE 2.** Vos calculs devront **absolument être justifiés** par exemple à l'aide d'un tableau d'avancement en considérant par exemple des avancements notés x, y et z pour les réactions 1, 2 et 3.

2/ le rendement de la synthèse en acide acrylique en considérant le propène comme le réactif clé.

II/ BILAN MATIERE SUR LA RÉCUPÉRATION DE L'ACIDE ACRYLIQUE

A la sortie de l'unité d'élimination de l'eau, l'analyse de la phase contenant l'acide acrylique destiné à être purifié montre que le titre massique de cet acide est de 93 %.

1/ Calculer le débit volumique total des gaz à la sortie du réacteur.

En ce point, la pression est de 3,5 bars et la température de 310 °C.

On rappelle : R = 8,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

2/ Compléter le tableau de l'**ANNEXE 3**. Vos calculs devront être justifiés.

III/ ETUDE DE L'ECHANGE THERMIQUE DANS LE REACTEUR

La réaction permettant la synthèse de l'acide acrylique est effectuée dans un réacteur de type faisceau tubulaire vertical.

Le mélange gazeux pénètre dans le réacteur à une température de 300°C, circule à l'intérieur des tubes dans lesquels se trouve le catalyseur.

La température dans le réacteur est maintenue constante et égale à 300°C. Pour ce faire, une circulation d'eau circulant à contre courant des gaz à l'extérieur des tubes permet d'éliminer l'énergie produite par la réaction.

1/ A partir des données fournies sur les réactions et des résultats obtenus dans la partie **I/**, vérifier que la puissance thermique à évacuer du réacteur est de $8,9.10^{7}$ $kJ.h^{-1}$.

2/ L'eau permettant le maintien de la température à 300°C dans le réacteur entre à l'extérieur des tubes à une température de 15°C. Pour pouvoir la rejeter dans la rivière voisine, l'eau ne doit pas dépasser 40°C en sortie.

a/ Calculer le débit d'eau nécessaire pour répondre à ces critères.

b/ Calculer la surface d'échange du réacteur et en déduire le nombre de tubes nécessaires.

3/ Pour des raisons d'économie, on souhaite modifier le procédé et ne plus rejeter l'eau mais produire de la vapeur pour pouvoir l'utiliser dans une autre partie du procédé. La vapeur produite sera sous une pression de 12 bars. Calculer le débit de vapeur de chauffe qu'il est possible d'obtenir.

Données :

Coefficient global de transfert du réacteur défini par rapport à la surface externe :

$$Ke = 1500\ W.m^{-2}.K^{-1}$$

Dimensions des tubes : diamètres(intérieur/extérieur) : 20/25 mm longueur : 3,05 m

Caractéristique de l'eau : cp = 4,18 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$

IV/ ETUDE DE LA PURIFICATION DE L'ACIDE ACRYLIQUE

A la sortie de l'unité d'élimination de l'eau, une des deux phases récupérées est une phase organique contenant un mélange acide acrylique-acide acétique (on ne considèrera par la suite que le mélange binaire ici cité) **(flux 14 sur le schéma de procédé de fabrication de l'acide acrylique).**

La colonne de purification est une colonne à garnissage fonctionnant en continu. Le mélange acide acrylique-acide acétique arrive à température d'ébullition à un débit de 6654 $kg.h^{-1}$. Le titre massique en acide acétique est de 6 %.

1/ Etude du diagramme isobare (**ANNEXE 4**)

a/ A 20°C, la pression de vapeur saturante de l'acide acrylique est de 413 Pa, celle de l'acide acétique, à la même température, est de 1,5 kPa. Indiquer lequel des deux composés est le plus volatil. Cela peut il être confirmé par le diagramme isobare ?

b/ La température observée en tête de colonne est de 119°C, celle du pied de colonne est de 140,5°C. En déduire les titres molaires puis massiques du distillat et du résidu.

2/ Dimensionnement de la colonne (**ANNEXE 5**)

a/ Déterminer le taux de reflux minimum.

b/ Le taux de reflux imposé pour la distillation du mélange est $r = 2,5\ r_{min}$. Déterminer le nombre d'étages théoriques de la colonne.

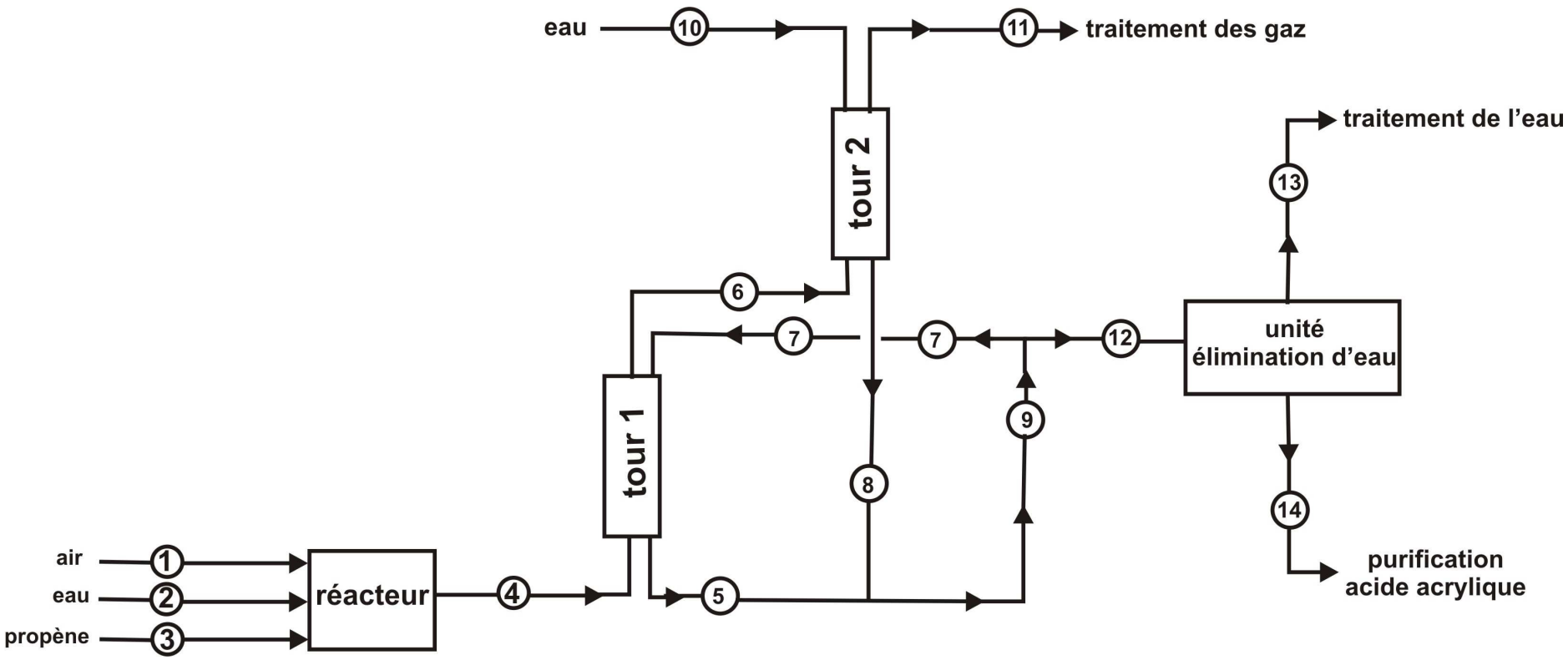
3/ Bilan matière

a/ Déterminer les débits de distillat et de résidu.

b/ En déduire le rendement de la distillation.

Données :

Masses molaires ($g.mol^{-1}$) : acide acrylique : 72 acide acétique : 60



PROCÉDÉ DE FABRICATION DE L'ACIDE ACRYLIQUE

ANNEXE 1

N° flux	1	2	3	4
Propène				15
N_2				
O_2				52
CO_2				
Eau				1166
Acide acétique				7
Acide acrylique				88

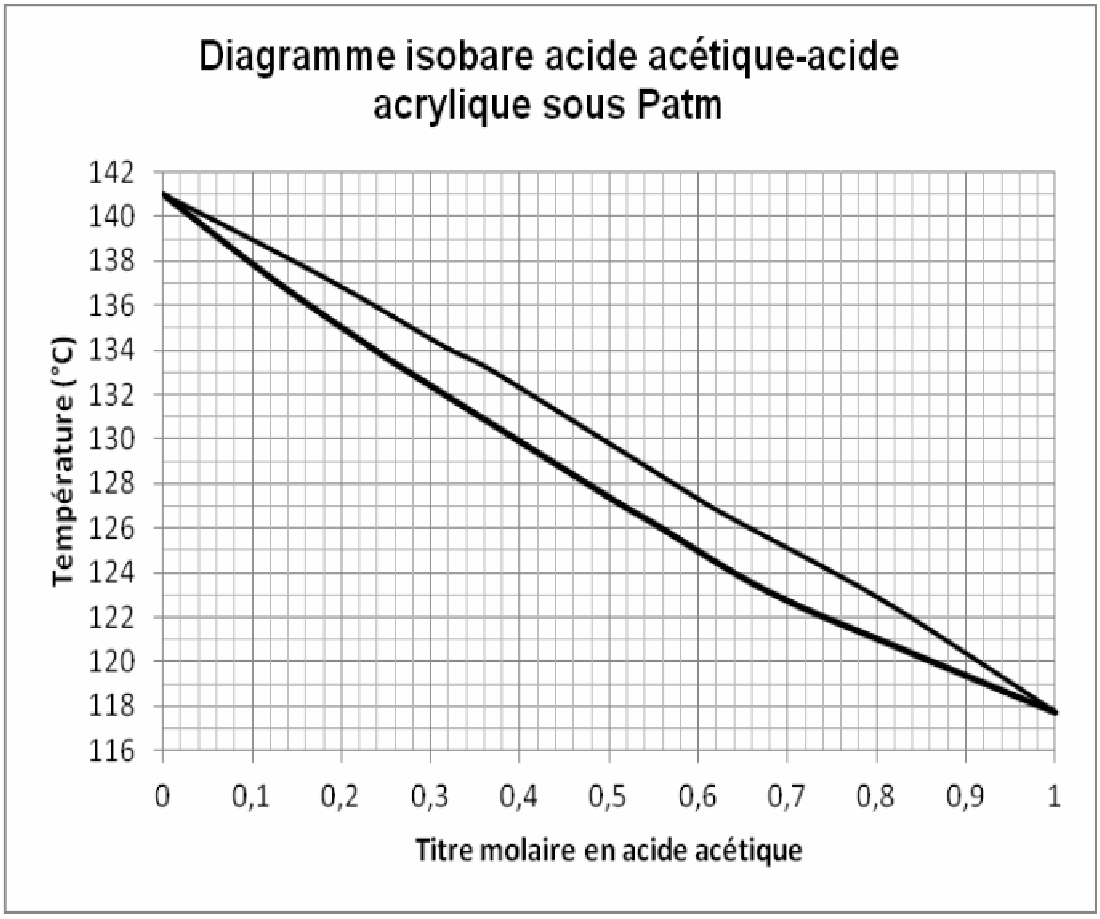
Les flux sont indiqués en kmol.h^{-1}

ANNEXE 2

N° flux	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Propène	**15**										
N_2											
O_2	**52**										
CO_2											
Eau	**1166**		151	78870		80025		150			
Acide acétique	**7**		1	415		424		1			
Acide acrylique	**88**		8	5915		6002		1			

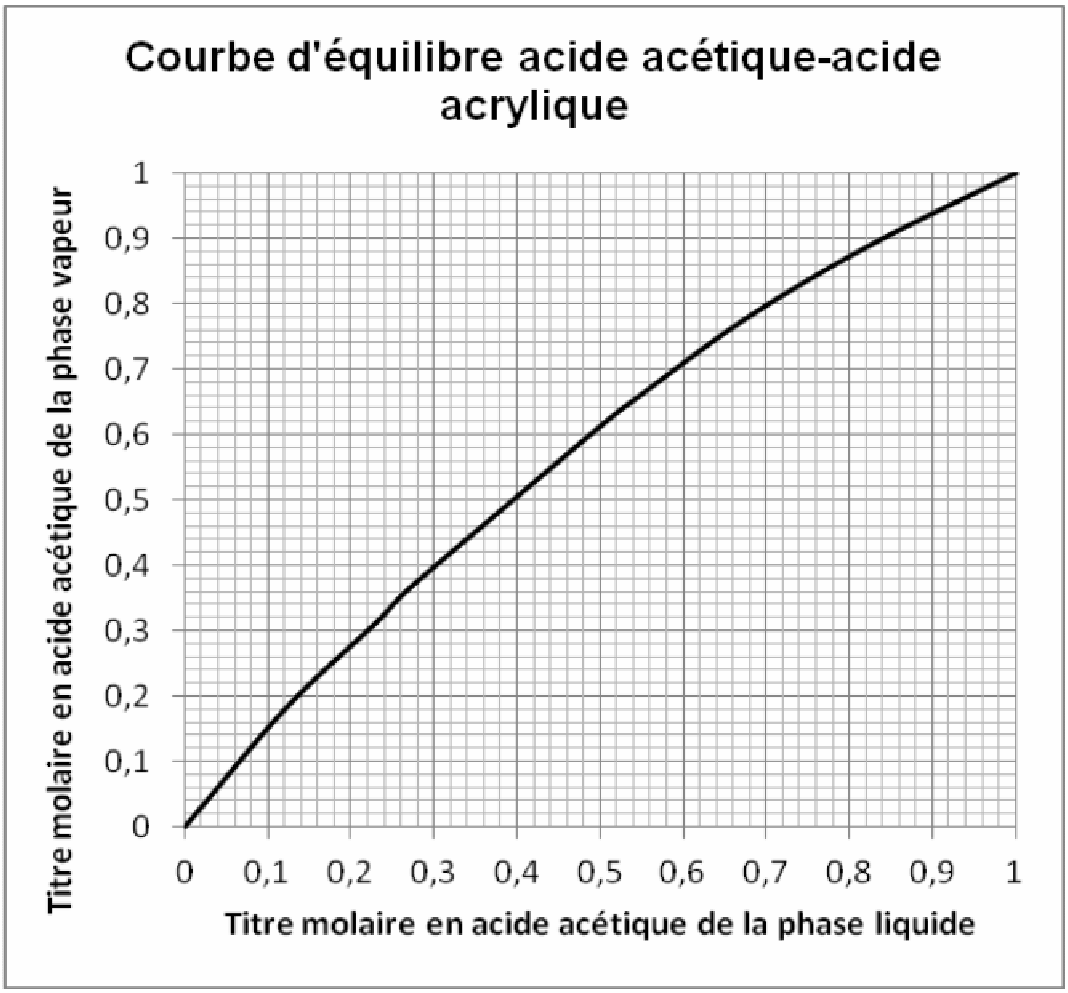
Les flux sont indiqués en kmol.h^{-1}

ANNEXE 3



ANNEXE 4

Les valeurs pour la construction de ce diagramme sont tirées de la thèse de Mme Afef Attia Ben Amo


Courbe d'équilibre acide acétique-acide acrylique
Titre molaire en acide acétique de la phase vapeur
Titre molaire en acide acétique de la phase liquide
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1

ANNEXE 5

UNIVERSITE DE BOURGOGNE
U.F.R. Sciences et Techniques
Filière : Licence Professionnelle ICP

Année: 2015-2016
Date: 02/12/2015

Session : 1

EPREUVE : **BASES DE GENIE DES PROCEDES**

Durée : 3 h

Documents autorisés: polycopiés cours annotés avec annexes et travaux dirigés.

Les 2 parties sont complètement indépendantes.

Les ANNEXES 2 et 3 sont à rendre avec la copie.

PARTIE A FABRICATION DE L'OXYDE D'ETHYLÈNE

On étudie la fabrication de l'oxyde d'éthylène par oxydation directe de l'éthylène par l'air. La réaction a lieu en phase gazeuse. Les deux réactions principales mises en jeu sont les suivantes :

$$7\ C_2H_4 + 6\ O_2 \rightarrow 6\ C_2H_4O + 2\ CO_2 + 2\ H_2O$$

$$2\ C_2H_4O + 5\ O_2 \rightarrow 4\ CO_2 + 4\ H_2O$$

Le schéma du procédé avec les différents flux est donné en **ANNEXE 1**.

Le réacteur a une alimentation constituée par un appoint (air et éthylène) et un recyclage. A la sortie du réacteur, les produits de la réaction sont dirigés vers une tour d'absorption.

Les débits molaires connus sont indiqués dans le tableau de l'**ANNEXE 2.**

Les renseignements complémentaires suivants sont fournis :

composition molaire de l'air de l'appoint : O_2 : 19 % N_2 : 81 %

taux de conversion en éthylène : 29 %

1/ Compléter le tableau de l'**ANNEXE 2**.

Vos calculs devront **absolument être justifiés,** notamment à l'aide d'un tableau d'avancement.

2/ le rendement de la synthèse en oxyde d'éthylène en considérant l'éthylène comme le réactif clé.

PARTIE B HYDROLYSE DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE EN ACIDE ACÉTIQUE

L'étude suivante vise à choisir le type de réacteur le plus performant pour un mode de synthèse de l'acide acétique.

Des expériences réalisées à 25 °C à partir de solutions aqueuses diluées d'anhydride acétique ont montré que dans ces conditions l'hydrolyse de l'anhydride acétique en acide acétique s'effectue selon la réaction suivante :

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2\ CH_3COOH$$

Cette réaction peut être considérée comme d'ordre 1 par rapport à l'anhydride.

La vitesse de réaction s'exprime donc sous la forme :

$$\mathbf{r = k \cdot C_a}$$

où C_a est la concentration en anhydride acétique.

La constante de vitesse k de la réaction à 25 °C est égale à 0,137 min^{-1}.

Des mesures complémentaires ont permis de déterminer les valeurs suivantes relatives à la constante cinétique :

Facteur de fréquence : $3,19 \cdot 10^8\ min^{-1}$
Energie d'activation : 53400 $J.mol^{-1}$

On rappelle que : $R = 8,31\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

1/ Dans un premier temps, un réacteur fermé pilote de 1,8 L est utilisé. Le réacteur est thermostaté à 25 °C. La concentration initiale d'anhydride est égale à 0,187 $mol.L^{-1}$

a/ Déterminer la durée nécessaire pour obtenir un taux de conversion de 60 % en anhydride acétique.

b/ Quelle est alors la production molaire en acide acétique ?

c/ En déduire le rendement de la réaction.

2/ Afin d'envisager une production en continu, un réacteur agité continu de 1,8 L est alimenté par une solution aqueuse d'anhydride acétique de concentration égale à 0,187 $mol.L^{-1}$.

a/ Avec un réacteur thermostaté à 25 °C et un débit d'alimentation de 0,5 $L.min^{-1}$, calculer le taux de conversion en anhydride.

b/ Calculer alors le débit molaire en acide acétique obtenu avec ce réacteur continu.

c/ Comparer cette productivité avec celle du réacteur fermé et conclure en effectuant un choix justifié du type de réacteur.

3/ Pour augmenter le taux de conversion en anhydride à 60 %, on se propose d'envisager deux solutions :

- modifier le débit d'alimentation
- modifier la température du réacteur

Dans chacun des cas, vous calculerez les nouvelles valeurs pour ces deux paramètres et vous indiquerez la modification qui vous semble préférable.

PARTIE C DISTILLATION D'UN MELANGE EAU-ACIDE ACETIQUE

A la sortie du réacteur continu **(partie B)**, on obtient une solution contenant de l'acide acétique, de l'eau et de l'anhydride acétique n'ayant pas réagi. Ce dernier est éliminé du mélange par un traitement que nous ne détaillerons pas ici.

A la sortie de ce traitement, le mélange eau-acide acétique, mélange dilué contenant 25 % massique d'acide acétique doit être concentré. On étudiera la faisabilité de la distillation.

La colonne utilisée est une colonne à plateaux fonctionnant en discontinu pour ces premiers tests. Le bouilleur est un échangeur monté en thermosiphon alimenté en vapeur de chauffe à une pression de 6 bars absolus. Le débit massique moyen de vapeur de chauffe est de 7,5 $kg.h^{-1}$ (on considère que la vapeur de chauffe ne fait que se condenser dans l'échangeur).

L'objectif est d'obtenir l'acide acétique avec une pureté de 85 % massique en acide acétique, un rendement d'au moins 90% et un coût de fonctionnement inférieur à 10,2 kWh/kg d'acide acétique obtenu.

Vous chargez un stagiaire de réaliser les premiers essais avec 10 kg de mélange. Ceux-ci ont donné les résultats reportés dans le tableau suivant :

	Test 1	Test 2	Test 3
Masse de distillat (kg)	8,04	7,36	7,20
Masse de résidu (kg)	1,96	2,64	2,80
Titre massique du distillat (%)	0,11	0,0312	0,015
Titre massique du résidu (%)	0,83	0,86	0,86
Durée de la manipulation (min)	130	210	300
Taux de reflux moyen	1	2,9	4,2

Remarque : les titres massiques sont des titres massiques en acide acétique
.

I/ Calculs préliminaires au vu des objectifs attendus

Cette étude sera effectuée uniquement à partir du diagramme isobare et du diagramme d'équilibre.

1/ Que peut-on espérer obtenir en tête et en pied de colonne lors de la distillation d'un tel mélange, en supposant la colonne suffisamment efficace ?

2/ Au vu de ce que l'on attend comme pureté en acide acétique, indiquer la température donnée par le thermomètre. Vous préciserez si cette température est une température de tête de colonne ou de pied de colonne ; si c'est une température minimale ou maximale.

3/ A partir de la valeur du rendement, déterminer la masse de solution d'acide acétique concentrée que l'on est en droit d'attendre. On rappelle qu'on attend un rendement de 90 % et une pureté de la solution concentrée de 85 % massique.

4/ A l'aide d'un bilan matière, déterminer le titre massique en acide acétique du distillat que l'on devrait obtenir en théorie. En déduire le taux de reflux minimum de l'opération (prendre un titre massique de 4 % en acide acétique si la question précédente n'a pas été résolue).

II/ Etude de la distillation

Cette partie fait référence aux trois tests effectués.

1/ Réaliser les calculs nécessaires pour aider au choix des conditions opératoires judicieuses. Détaillez votre raisonnement.

2/ Lors du test 3, pour un taux de reflux de 3,2, le stagiaire a relevé, au bout de 140 minutes de fonctionnement, une composition au distillat de 78 % molaire et à ce moment là, la composition du bouilleur était de 27 % molaire. Déterminer l'efficacité de la colonne sachant que la colonne comporte 8 plateaux réels.

3/ Pour compléter l'étude (test 2), votre stagiaire a pris l'initiative de réaliser les mesures nécessaires pour la détermination du coefficient global d'échange du condenseur (valeurs données ci-dessous). Calculer la puissance thermique cédée par les vapeurs du mélange en tête de colonne. Calculer ensuite la valeur du coefficient global d'échange du condenseur.

<u>Données :</u>

Masses molaires ($g.mol^{-1}$) : eau : 18 acide acétique : 60

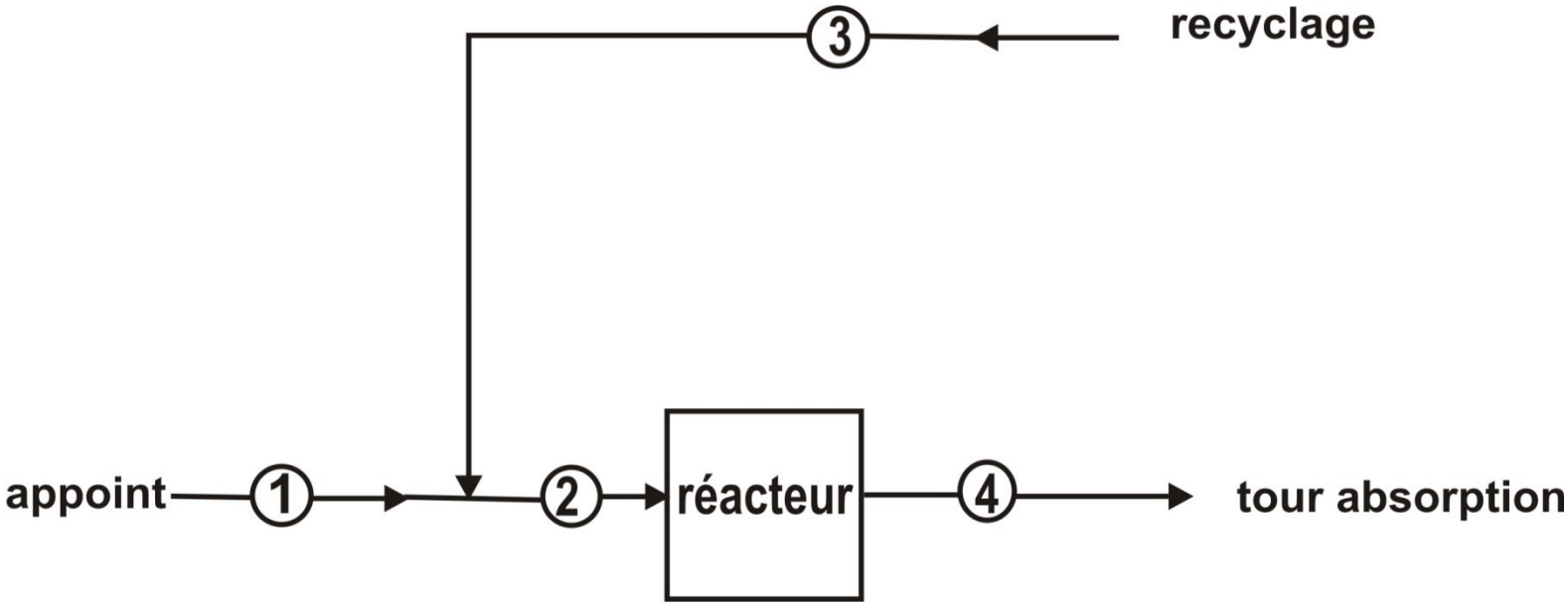
Masse volumique de l'eau de refroidissement : ρ = 1000 $kg.m^{-3}$

Rappel sur le rendement : le rendement correspond au rapport entre la quantité d'acide acétique dans la phase concentrée et la quantité d'acide acétique introduite

Condenseur : Surface d'échange S = 2,5 m²

Eau de refroidissement : $\theta_{entrée}$ = 15°C ; θ_{sortie} = 29°C
Température des vapeurs en tête de colonne : 100,5°C
Chaleur latente de vaporisation des vapeurs : 2200 $kJ.kg^{-1}$

ANNEXE 1



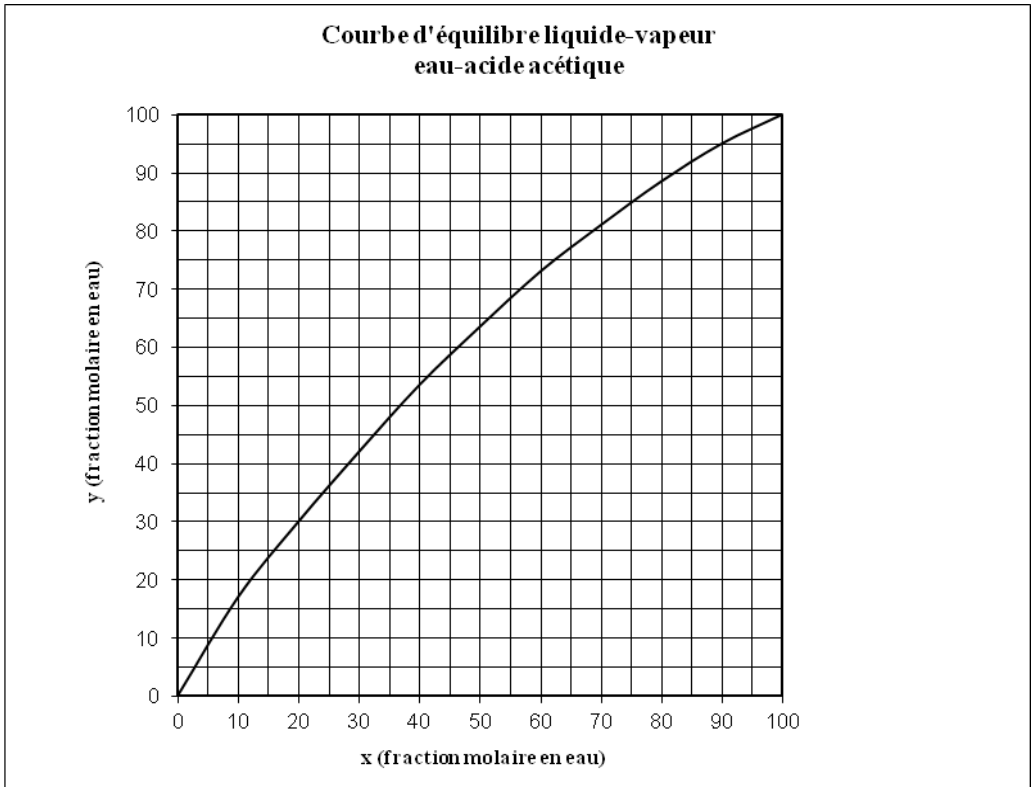
PROCÉDÉ DE FABRICATION DE L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE

ANNEXE 2

Les flux sont indiqués en kmol.h^{-1}

N° flux	1	2	3	4
C_2H_4	297		507	
C_2H_4O				167
O_2			610	
N_2	1390		11555	
CO_2			1078	
H_2O			94	

ANNEXES 3


Courbe d'équilibre liquide-vapeur
eau-acide acétique
y (fraction molaire en eau)
x (fraction molaire en eau)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

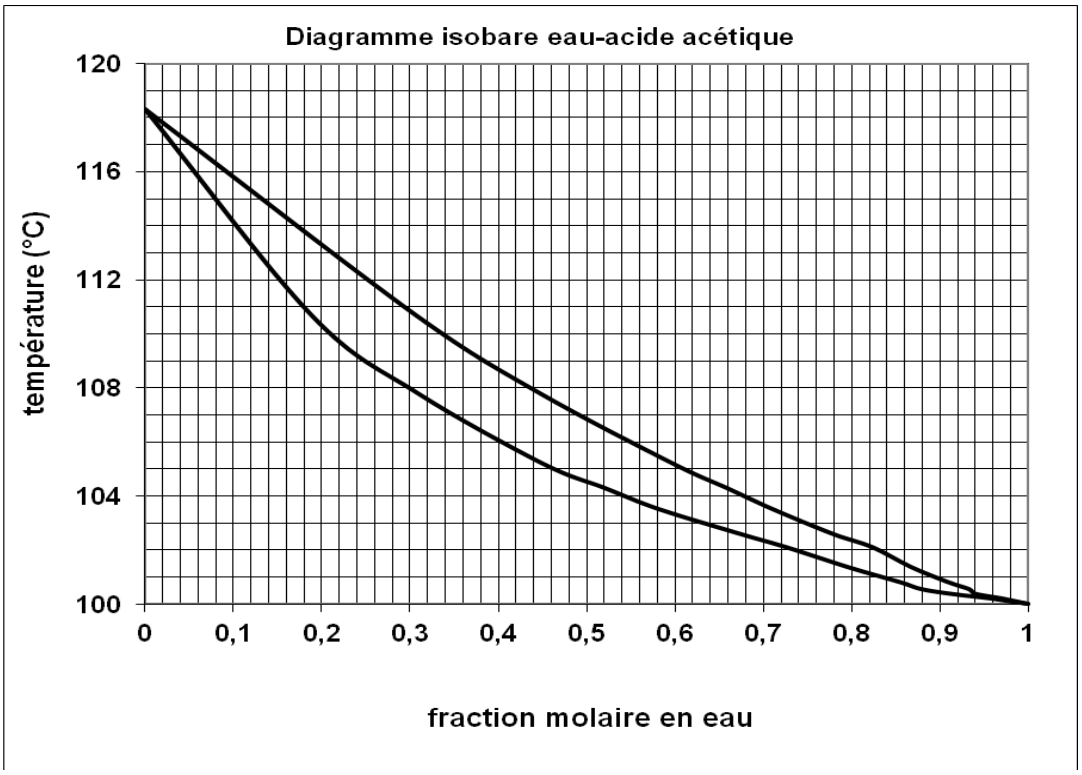


Diagramme isobare eau-acide acétique
température (°C)
fraction molaire en eau
100
104
108
112
116
120
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1

UNIVERSITE DE BOURGOGNE
U.F.R. Sciences et Techniques
Filière : Licence Professionnelle ICP

Année: 2016-2017
Date: 08/12/2016

Session : 1

EPREUVE : **BASES DE GENIE DES PROCEDES**

Durée : 3 h

Documents autorisés: polycopiés cours annotés avec annexes et travaux dirigés.

Les parties sont complètement indépendantes.

Les ANNEXES 1 et 5 sont à rendre avec la copie.

PARTIE A FABRICATION DU MONOCHLOROBENZENE

La chloration directe du benzène est réalisée en continu dans un réacteur continu parfaitement agité.

Les deux réactions successives suivantes conduisent au produit principal (monochlorobenzène) et à un sous-produit (dichlorobenzène).

$C_6H_{6\,(liq)} + Cl_{2\,(gaz)} = C_6H_5Cl_{\,(liq)} + HCl_{\,(gaz)}$

$C_6H_5Cl_{\,(liq)} + Cl_{2\,(gaz)} = C_6H_4Cl_{2\,(liq)} + HCl_{\,(gaz)}$

Masses molaires (g/mol) :

Benzène	78
Monochorobenzène	112,5
Dichlorobenzène	147

Le procédé de fabrication est donné en **ANNEXE 1**.

Le dichlore et le benzène sont introduits en continu dans le réacteur à 25°C.

Le dichlore est supposé entièrement consommé dans le réacteur.

Le débit de production en monochlorobenzène est de 22200 $mol.h^{-1}$ à la sortie du réacteur.

Le taux de conversion du benzène est de 70 %.

Le rapport entre les débits de monochlorobenzène et de dichlorobenzène à la sortie du réacteur est de 13.

$$\frac{débit\ molaire\ monochlorobenzène\ sortie\ réacteur}{débit\ molaire\ dichlorobenzène\ sortie\ réacteur} = 13$$

Le chlorure d'hydrogène produit est dirigé vers une tour de lavage.

Les composés liquides sortant du réacteur (benzène, monochlorobenzène et dichlorobenzène) sont évacués vers une première colonne de distillation D1 qui permet une séparation ; on obtient du benzène comme distillat et les deux autres dérivés chlorés en résidu. On admet que cette séparation est parfaite : seul du benzène est recyclé vers le réacteur et il n'y a pas de benzène dans l'alimentation de la colonne de distillation D2.

Après la colonne de distillation D2, le monochlorobenzène est obtenu dans le distillat de la colonne avec un titre massique de 97 %. Ce composé a un titre massique de 1,5 % dans le résidu.

1/ Etablir le tableau d'avancement prenant en compte les deux réactions et le remplir à partir des hypothèses de l'énoncé en utilisant les variables x et y comme avancements. *Il faut impérativement justifier les étapes du calcul.*

2/ Remplir le **tableau de l'ANNEXE 1**

3/ Calculer le débit massique de benzène pur à injecter dans le réacteur.

4/ Calculer le débit massique du mélange liquide sortant du réacteur. Donner la composition massique de ce mélange.

5/ Calculer le rendement de la réaction.

PARTIE B HYDROLYSE DU LACTOSE

L'étude proposée est adaptée de la publication suivante :

"Milk lactose hydrolysis in a batch reactor : optimisation of process parameters, kinetics of hydrolysis and enzyme inactivation", N. Sener, D. Kihç Apar, E. Demirhan and B. Ozbek, Chem. Biochem. Eng. Q. 22(2) 185-193 (2008)

Le lactose est un disaccharide présent dans le lait et les produits dérivés. L'intolérance au lactose est un phénomène très gênant pour les personnes qui en sont victimes. Cette intolérance est causée par un déficit en β-galactosidase ; cette enzyme permet l'hydrolyse dans le tube digestif du lactose en galactose et glucose. On rappelle qu'une enzyme est un catalyseur biologique.

La production industrielle de lait sans lactose est possible en réalisant des hydrolyses acides qui présentent l'inconvénient de générer des produits secondaires.

La solution envisagée dans l'étude pour commercialiser un lait sans lactose est d'utiliser justement la β-galactosidase comme enzyme.

La cinétique de décomposition du lactose L est du premier ordre par rapport au lactose. Elle suit donc la loi :

$$r = k \cdot [L]^1$$

où [L] est la concentration massique en lactose.

L'expression de la loi cinétique avec des concentrations massiques au lieu de concentrations molaires ne modifie rien par rapport aux raisonnements habituels.

On admet dans un premier temps que la constante cinétique k de la réaction suit la loi d'Arrhénius.

L'énergie d'activation E_A est égale à 50,98 $kJ.mol^{-1}$ avec un facteur de fréquence A (facteur pré-exponentiel) égal à $7,02.10^6$ min^{-1}.

On rappelle que la constante R est égale à 8,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

1/ DÉCOMPOSITION DU LACTOSE EN RÉACTEUR FERMÉ

La concentration massique en lactose et l'activité de l'enzyme ont été mesurées au cours du temps à différentes températures.

La mesure de l'activité de l'enzyme est assimilable en fait à une mesure de sa concentration. A l'instant initial l'activité est donc de 100 %.

A une température de 37°C, différentes vitesses d'agitation exprimées en rpm (tours/min) ont été testées.

La concentration initiale en lactose $[L]_0$ est de 50 $g.L^{-1}$. La valeur de σ (0,2 $mL.L^{-1}$) indiquée sous les graphiques est le volume de solution d'enzyme ajoutée par litre de solution dans le réacteur.

Les graphiques de l'étude se trouvent en **ANNEXES 2 et 3**.

1-1/ Exprimer la fraction résiduelle de lactose en fonction du temps et de la constante cinétique k.

1-2/ La constante cinétique k étant égale à 0,00566 min^{-1} à 20°C (300 rpm), calculer la fraction résiduelle en lactose après 20 minutes.

1-3/ A partir du graphique fourni, calculer la fraction résiduelle expérimentale après 20 minutes. Comparer cette valeur obtenue avec celle déduite du graphique.

1-4/ Calculer la constante cinétique de la réaction à 55°C.

1-5/ Calculer la fraction résiduelle en lactose après 20 minutes à 55°C. Comparer cette valeur obtenue avec celle obtenue en **1-2/**.

1-6/ Quelles sont les informations qui peuvent être tirées du graphique représentant l'évolution de l'activité enzymatique ?

1-7/ Interpréter le résultat de la question **1-5/**.

1-8/ Quelles sont les informations qui peuvent être tirées du graphique obtenu pour différentes vitesses de rotation de l'agitateur ?

1-9/ Proposer des conditions optimales pour la dégradation du lactose en réacteur fermé.

2/ DÉCOMPOSITION DU LACTOSE EN RÉACTEUR AGITÉ CONTINU

Il est décidé de tester le fonctionnement du procédé avec un réacteur continu à la température de 20 °C. Les concentrations en lactose et enzyme dans l'alimentation sont les mêmes que celles utilisées avec le réacteur fermé.

Le réacteur a un volume V de 20 litres et le débit d'alimentation Qv en lactose (mélangé à l'enzyme) est de 25 litres par heure dans un premier essai.

2-1/ Exprimer la fraction résiduelle de lactose à la sortie du réacteur en fonction du volume V, du débit Qv et de la constante k.

2-2/ Calculer dans ces conditions la fraction résiduelle en lactose.

2-3/ Sachant que vous pouvez seulement agir sur le débit d'alimentation, indiquer comment faire pour augmenter de 25% la quantité de lactose dégradé.

PARTIE C SYNTHESE ET PURIFICATION DU METHANOL

Le plus grand débouché du méthanol est son utilisation comme matière première pour la synthèse d'autres produits chimiques. Environ 40% du méthanol est converti en formaldéhyde, pour être transformé en produits aussi divers que des matières plastiques, des résines (dont certaines entrent dans la fabrication du contreplaqué), des peintures, des explosifs, etc. Le méthyltertiobutyléther, utilisé depuis les années 90 à la place du plomb tétraéthyle comme additif antidétonant dans les essences, consomme 19% du méthanol produit, suivi de l'acide acétique (10%). Le méthanol (ou plus rarement, l'éthanol) est également utilisé comme composant dans la transestérification des triglycérides pour produire une forme de biodiesel. Signalons enfin que l'alcool à brûler, outre environ 90 % d'éthanol, renferme de 5 à 10 % de méthanol.

http://www.societechimiquedefrance.fr/methanol.html

1/ SYNTHESE DU METHANOL

Pour la synthèse du méthanol, on suppose que seules les réactions suivantes ont lieu :

$$CO + 2\,H_2 = CH_3OH$$

$$CO_2 + 3\,H_2 = CH_3OH + H_2O$$

Ces réactions sont réalisées à une pression de 120 atmosphères et une température de 553 K. Dans ces conditions, réactifs et produits sont sous forme gazeuse.

Le réacteur est alimenté par un débit d'appoint (caractéristiques données au point A) et une recirculation (ligne D). A la sortie du réacteur, le mélange est refroidi et l'eau et le méthanol sont condensés en totalité (ligne N). Les gaz obtenus à la sortie de condensation sont pour une partie recyclés (ligne D), l'autre partie est éliminée (ligne P) (voir le schéma des flux annexe 4)

1-1/ Le dihydrogène H_2 étant introduit en excès, déterminer le débit massique de méthanol que l'on peut théoriquement obtenir par ces synthèses, en ne tenant compte que des réactifs introduits dans l'appoint.

1-2/ Déterminer le rendement de la synthèse

2/ PURIFICATION DU MELANGE

A la sortie du réacteur, le mélange condensé eau-méthanol (ligne N) est envoyé dans une colonne de distillation à plateaux fonctionnant sous pression atmosphérique afin d'obtenir une solution de méthanol titrant 97 % molaire en méthanol. On souhaite que le résidu ne contienne pas plus de 2 % molaire en méthanol.

Avant introduction dans la colonne, le mélange est préchauffé dans un échangeur à faisceaux tubulaires à sa température d'ébullition.

La colonne est munie d'un bouilleur monté en thermosiphon alimenté en vapeur de chauffe 5 bar (pression absolue).

2-1/ Caractériser le flux de matière entrant dans la colonne de distillation (débit massique total, titre massique et titre molaire en méthanol). Vous montrerez notamment que le titre molaire est d'environ 74 % **(prendre un titre molaire de 74 % pour la suite si la valeur n'a pas été déterminée)**

2-2/ Pour une conduite correcte de l'installation, quelle est la température de préchauffe de l'alimentation ainsi que les températures observées en tête et en pied de colonne ?

2-3/ La colonne comporte 10 plateaux. Sachant que le taux de reflux lors de la distillation est de 2, déterminer l'efficacité des plateaux.

2-4/ A l'aide de bilans matière, déterminer les débits massiques de distillat et de résidu. Calculer alors le rendement de la distillation.

2-5/ En cours de distillation, la température en tête de colonne a augmenté et s'est stabilisée à 70°C. Que signifie ce changement de température. Quelle action doit on effectuer pour que la valeur de température soit à nouveau celle déterminée à la question 2-2/ ?

2-6/ Le condenseur permettant de condenser les vapeurs de mélange en tête de colonne présente des signes de fatigue et doit être changé. Est-il possible de le remplacer par celui dont les caractéristiques sont données en annexe ?

2-7/ Quelle est l'action à effectuer au cas où la température de sortie d'eau du condenseur est supérieure à la valeur maximale admise ?

Données : en ANNEXES 4 et 5 (rendre avec la copie) sont fournis le schéma des flux de la fabrication du méthanol, le diagramme isobare ainsi que la courbe d'équilibre du mélange eau-méthanol

Masses molaires ($g.mol^{-1}$): CO : 28 H_2 : 2
CO_2 : 44 CH_3OH : 32

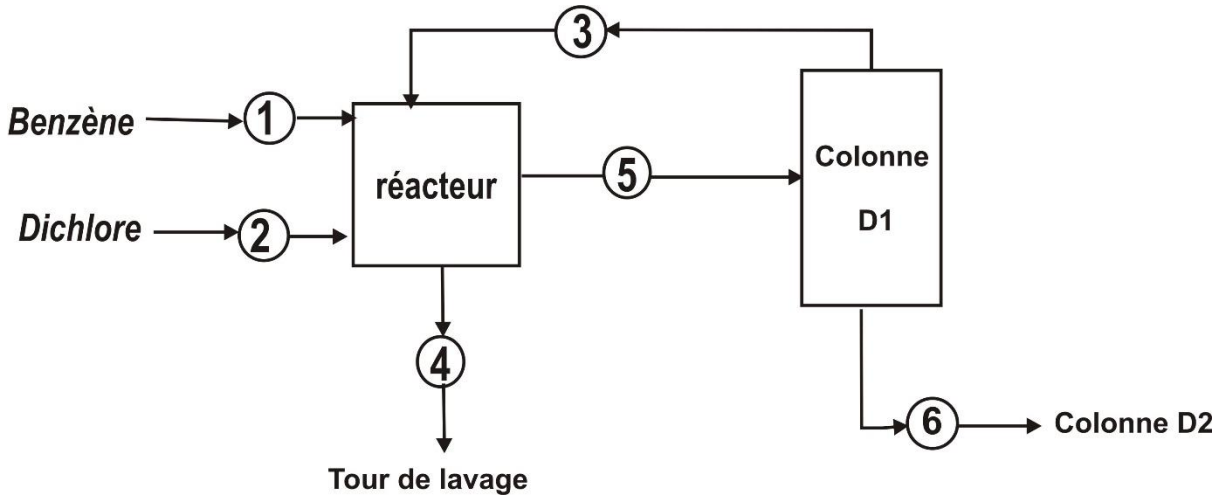
Caractéristiques produits:
Méthanol : $c_P = 2{,}51\ kJ.kg^{-1}.K^{-1}$ $L_V = 1100\ kJ.kg^{-1}$
Eau : $c_P = 4{,}18\ kJ.kg^{-1}.K^{-1}$ $L_V = 2245\ kJ.kg^{-1}$

Caractéristiques du condenseur : $K = 800\ W.m^{-2}.K^{-1}$ $S = 10{,}2\ m^2$
On rappelle que le condenseur ne fait que condenser les vapeurs du mélange à leur température d'ébullition sans les refroidir.

Eau de refroidissement du condenseur : d = 1 $c_P = 4{,}18\ kJ.kg^{-1}.K^{-1}$
$\theta_{entrée} = 18°C$
Il a été démontré que pour des raisons d'efficacité de l'échangeur, la température de l'eau à la sortie de l'échangeur ne doit pas dépasser 25°C.

ANNEXE 1 (à rendre avec la copie)

PROCÉDÉ DE PRODUCTION DU MONOCHLOROBENZÈNE

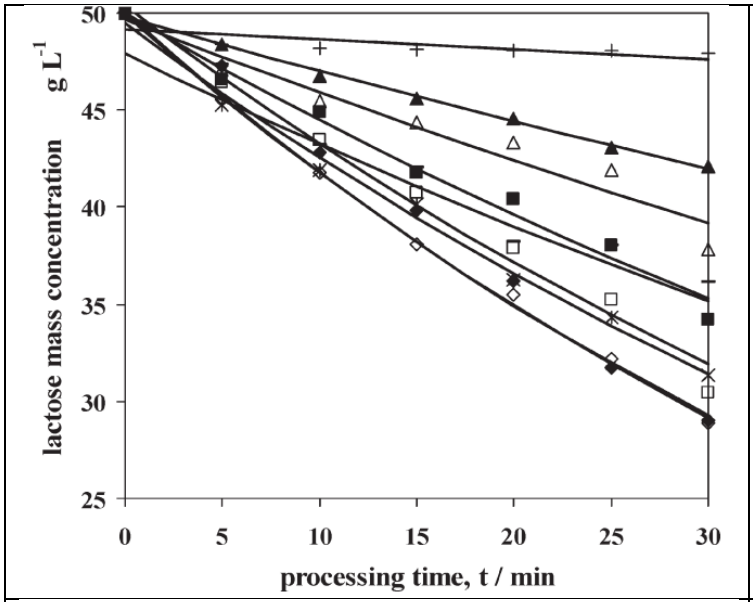


Les flux sont à indiquer en mol.h^{-1}

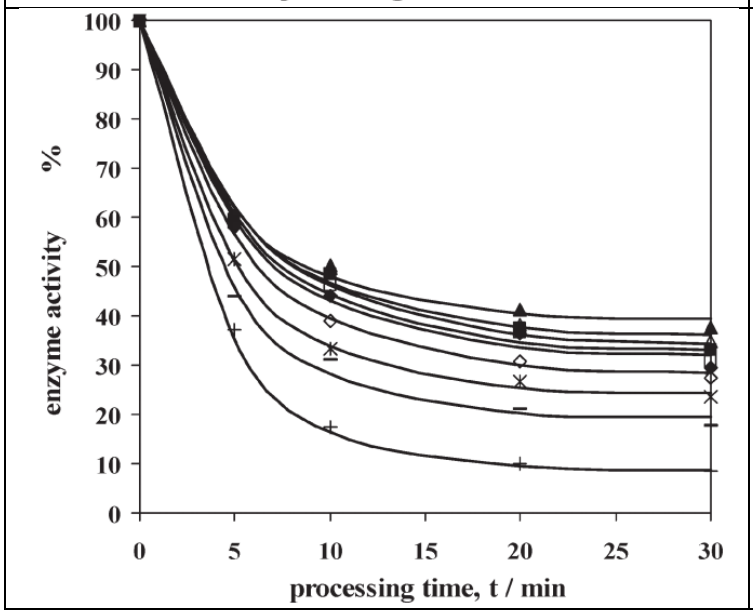
N° flux	1	2	3	4	5	6
Cl_2						
benzène						
HCl						
monochlorobenzène						22200
dichlorobenzène						

ANNEXE 2

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DÉCOMPOSITION DU LACTOSE



Residual lactose mass concentration values vs. processing time at various temperatures (pH 6.7, n = 300 rpm, σ = 0.2 mL L⁻¹) (▲) 20 °C; (△) 25 °C; (■) 30 °C; (□) 35 °C; (◆) 37 °C; (◇) 40 °C; (*) 45 °C; (–) 50 °C; (+) 55 °C

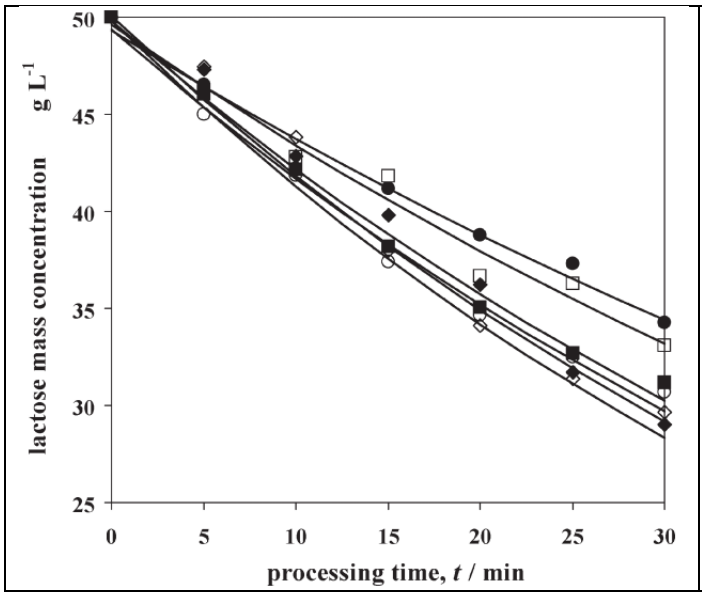


Residual enzyme activity (%) values in milk vs. processing time at various temperatures (pH 6.7, n = 300 rpm, σ = 0.2 mL L⁻¹) (▲) 20 °C; (△) 25 °C; (■) 30 °C; (□) 35 °C; (◆) 37 °C; (◇) 40 °C; (*) 45 °C; (–) 50 °C; (+) 55 °C

ANNEXE 3

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DÉCOMPOSITION DU LACTOSE

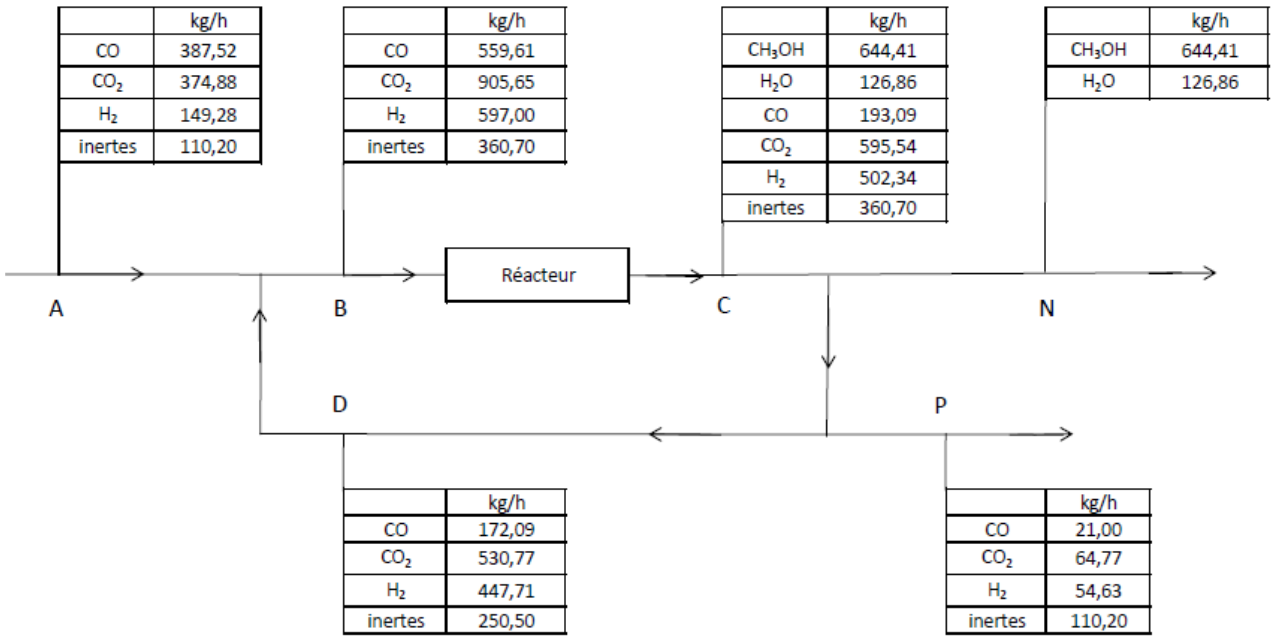
Influence de la vitesse d'agitation



Residual lactose mass concentration values vs. processing time at various impeller speeds (pH 6.7, T = 37 ^{0}C, σ = 0.2 mL L^{-1}) (●) 100 rpm; (○) 200 rpm; (◆) 300 rpm; (◇) 400 rpm; (■) 500 rpm; (□) 600 rpm

ANNEXE 4

FABRICATION DU METHANOL



	kg/h
CO	387,52
CO_2	374,88
H_2	149,28
inertes	110,20

	kg/h
CO	559,61
CO_2	905,65
H_2	597,00
inertes	360,70

	kg/h
CH_3OH	644,41
H_2O	126,86
CO	193,09
CO_2	595,54
H_2	502,34
inertes	360,70

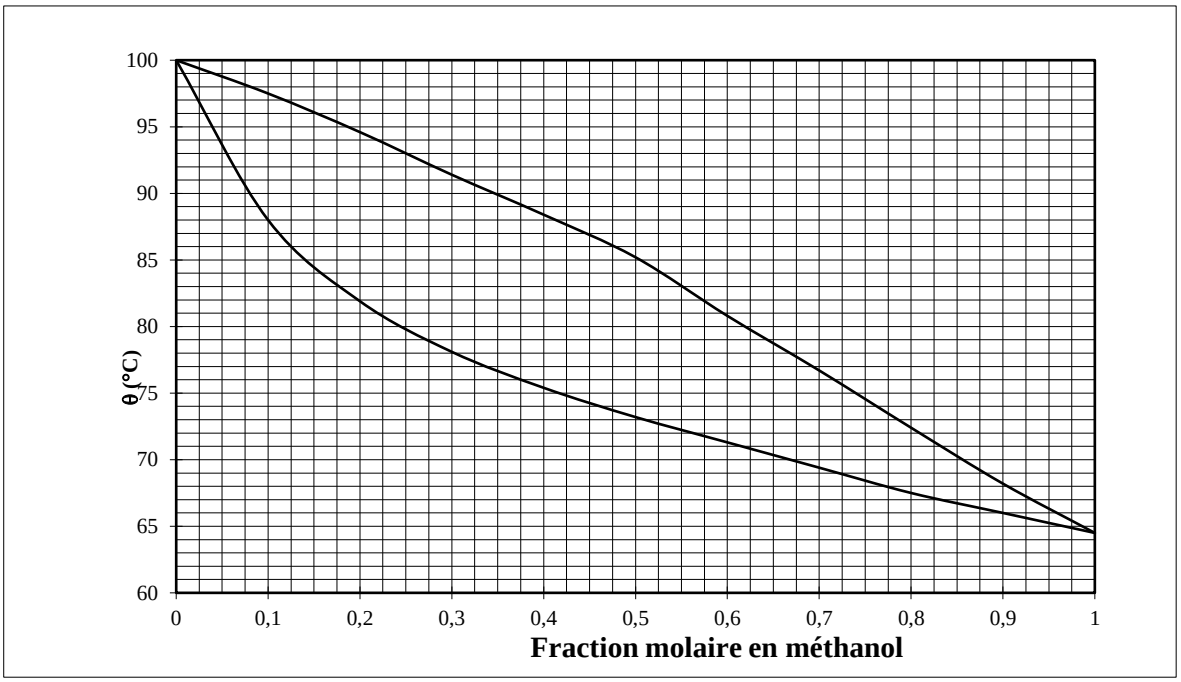
	kg/h
CH_3OH	644,41
H_2O	126,86

	kg/h
CO	172,09
CO_2	530,77
H_2	447,71
inertes	250,50

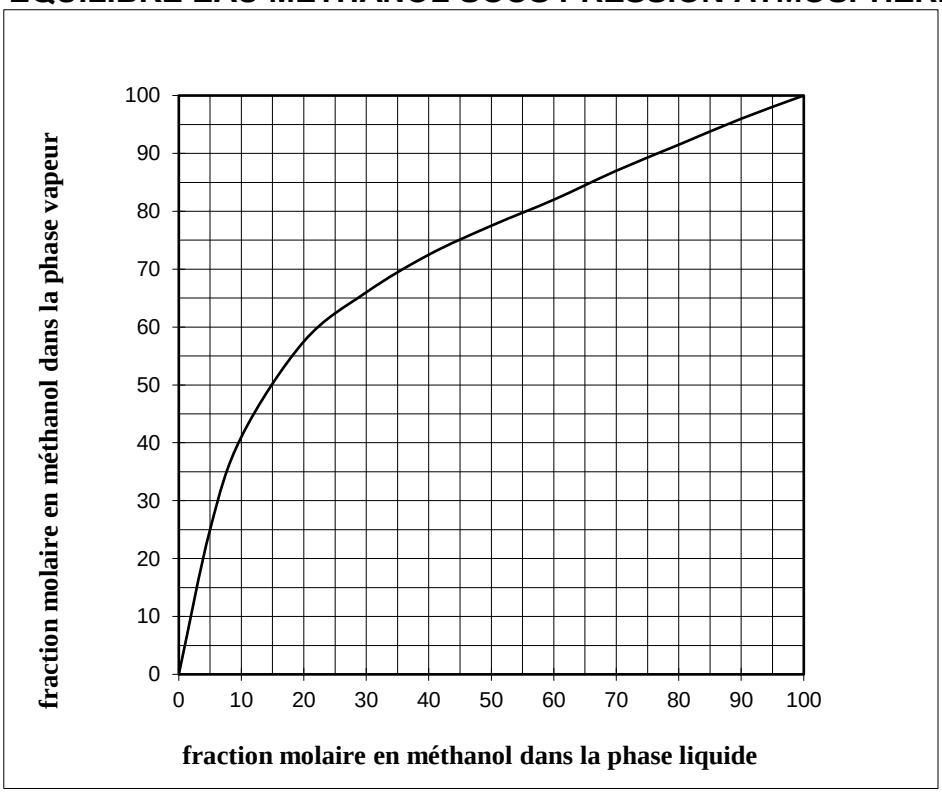
	kg/h
CO	21,00
CO_2	64,77
H_2	54,63
inertes	110,20

ANNEXE 5 (à rendre avec la copie)

DIAGRAMME ISOBARE EAU METHANOL SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE



COURBE D'EQUILIBRE EAU METHANOL SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE



UNIVERSITE DE BOURGOGNE
U.F.R. Sciences et Techniques
Filière : Licence Professionnelle ICP

Année: 2017-2018
14/12/2017

Session : 1

EPREUVE : **BASES DE GENIE DES PROCEDES**

Durée : 3 h

Documents autorisés: polycopiés cours annotés avec annexes et travaux dirigés.

La partie C est indépendante.

Les ANNEXES 1, 2 et 3 sont à rendre avec la copie.

PARTIE A DESALKYLATION DU TOLUÈNE

La désalkylation du toluène (C_6H_5-CH_3) par la vapeur d'eau est une opération industrielle permettant l'obtention de benzène (C_6H_6) déficitaire par rapport aux besoins alors que le toluène issu du vapocraquage est excédentaire.

Les deux réactions principales suivantes sont mises en œuvre dans le procédé.

$$C_6H_5\text{-}CH_{3\,(liq)} + 2\,H_2O_{(liq)} = C_6H_{6\,(gaz)} + CO_{2\,(gaz)} + 3\,H_2 \qquad \text{(réaction } \mathbf{1}\text{)}$$

$$C_6H_5\text{-}CH_{3\,(liq)} + 14\,H_2O_{(liq)} = 7\,CO_{2\,(gaz)} + 18\,H_2 \qquad \text{(réaction } \mathbf{2}\text{)}$$

Le procédé de fabrication est donné en **ANNEXE 1**.

Le réacteur est alimenté en toluène et en eau. Deux autres alimentations sont constituées par des recyclages. A la sortie du réacteur, le benzène et le toluène sont sous forme liquide après passage dans un échangeur (appareil non représenté).

Les débits molaires à la sortie du réacteur sont :

Benzène : 105,6 $kmol.h^{-1}$ Toluène : 6,2 $kmol.h^{-1}$

Le débit molaire total à la sortie du réacteur est de 1641,3 $kmol.h^{-1}$.

Après séparation dans le séparateur S de l'eau liquide qui n'a pas réagi (recyclé vers le réacteur), le mélange toluène-benzène est envoyé dans une unité de rectification D.

Le séparateur S permet l'élimination d'une phase gazeuse contenant la totalité du dihydrogène et du dioxyde de carbone ainsi que d'une petite quantité de vapeur d'eau.

Le débit molaire total des gaz à la sortie du séparateur est de 674,7 $kmol.h^{-1}$. Les analyses indiquent les compositions molaires suivantes :

CO_2 : 25,6 % H_2 : 72,4 % H_2O : 2,0 %

A la sortie de la colonne de distillation D, on obtient comme distillat un mélange benzène-toluène riche en benzène.

En pied de colonne, le toluène contenant aussi du benzène est recyclé à l'entrée du réacteur. La composition molaire dans le résidu de la colonne de rectification (**Flux 2)** est la suivante :

Benzène : 32,7 % Toluène : 67,3 %

1/ Compléter le **tableau de l'ANNEXE 1.**

Il faut impérativement justifier les étapes du calcul.

Vous utiliserez notamment un tableau d'avancement prenant en compte les deux réactions avec les variables x et y comme avancements des réactions **1** et **2**.

2/ Donner la composition massique du distillat de la colonne de rectification.

$M_{benzène} = 78\ g.mol^{-1}$ $M_{toluène} = 92\ g.mol^{-1}$

3/ Calculer le taux de conversion en toluène.

4/ Calculer le rendement de la réaction puis le rendement du procédé.

PARTIE B : ETUDE DE LA DISTILLATION

Le mélange benzène-toluène sortant du séparateur S est envoyé à température d'ébullition dans la colonne de distillation D fonctionnant en continu. Cette colonne est une colonne à plateaux comportant 8 plateaux. Le constructeur prévoit une efficacité du plateau de 65 %.

On rappelle que l'alimentation est constituée d'un mélange dont les débits de benzène et de toluène sont respectivement de 105,6 $kmol.h^{-1}$ et de 6,2 $kmol.h^{-1}$.

Avant d'arriver dans la colonne, le mélange est préchauffé jusqu'à ébullition dans un échangeur E1 alimenté en vapeur de chauffe.

En sortie de colonne, on récupère un distillat et un résidu dont les compositions et les débits sont ceux indiqués dans les **données** ou déterminés dans la **partie A**.

La distillation a lieu à un taux de reflux constant de 5.

1/ Pour des raisons d'économie d'énergie, on souhaite diminuer le taux de reflux.

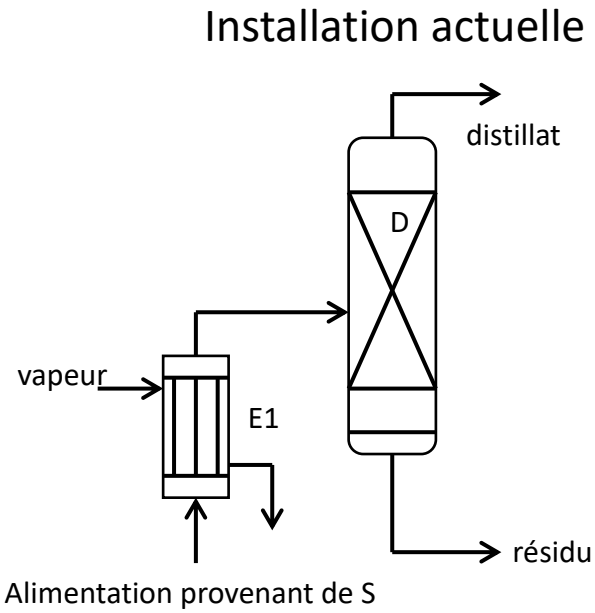
1-1/ En quoi une diminution du taux de reflux entraine-t-elle une économie d'énergie ?

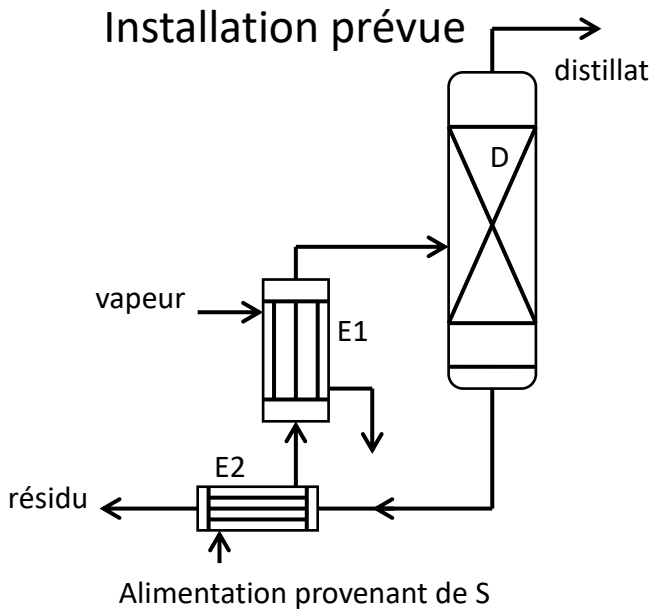
1-2/ Est-il possible, en réglant le taux de reflux à 3, d'obtenir une séparation similaire à celle décrite. Pour cela, vous déterminerez, entre autre, le nombre d'étages théoriques nécessaires pour réaliser cette distillation.

1-3/ Aurait-il été possible de diminuer encore le taux de reflux ?

2/ Toujours pour des économies d'énergie, on souhaite modifier le circuit d'alimentation en ajoutant un échangeur E2.

Celui-ci, placé avant le préchauffeur E1, aurait pour rôle d'augmenter la température du mélange alimentant la colonne avant qu'il n'arrive dans E1. Cet échangeur E2 fonctionnerait à contre courant. Le débit de résidu passerait à contre courant de l'alimentation, cédant ainsi de l'énergie à l'alimentation. On estime que la température du résidu aura diminué de 55 °C dans E2. Le mélange arrivant du séparateur S est à une température de 25°C.





2-1/ A l'aide d'un bilan thermique, déterminer la température de sortie du mélange d'alimentation à la sortie de E2.

2-2/ Déterminer la température d'ébullition du mélange alimentant la colonne.

Calculer alors la puissance thermique nécessaire pour chauffer jusqu'à ébullition le mélange dans les conditions actuelles (c'est-à-dire sans la présence du préchauffeur E2).

En déduire le pourcentage d'économie réalisé en ajoutant l'échangeur E2. Est-il judicieux de réaliser cette modification ?

Données :

Diagramme isobare du mélange benzène-toluène (ANNEXE 2)
Courbe d'équilibre du mélange benzène-toluène (ANNEXE 3)

Benzène : $c = 1{,}74\ kJ.kg^{-1}.K^{-1}$ $Lv = 395\ kJ.kg^{-1}$

Toluène : $c = 1{,}68\ kJ.kg^{-1}.K^{-1}$ $Lv = 347\ kJ.kg^{-1}$

Prendre un débit molaire de résidu de 6 kmol.h^{-1} si la détermination de celui-ci n'a pas été faite dans la partie A

PARTIE C HYDROLYSE D'UN ESTER

Dans un atelier pilote la mise au point de l'hydrolyse d'un ester en milieu aqueux basique est réalisée dans un réacteur pilote. Cette étape permet ensuite d'effectuer la réaction dans le réacteur de l'atelier de fabrication.

L'équation de la réaction d'hydrolyse peut être écrite sous la forme :

ester + soude = alcool + sel d'acide

On admet que la constante cinétique k de la réaction suit la loi d'Arrhénius.

$$k = A \cdot exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)$$

Energie d'activation E_A : 18460 J.mol^{-1} facteur de fréquence A : 32,98 min^{-1}

On rappelle que la constante R est égale à 8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}.

T (K) = 273 + T (°C)

1/ MISE AU POINT SUR RÉACTEUR PILOTE

Deux hypothèses sont envisagées pour l'expression de la vitesse r de la réaction.

hypothèse 1 : $r = k \,.\, C^1$ ou **hypothèse 2** : $r = k \,.\, C^2$

où C est la concentration en ester à l'instant t.

1-1/ Indiquer les expressions littérales du taux de conversion en ester X en fonction si besoin des grandeurs t (temps), k (constante cinétique), C_0 (concentration initiale en ester) pour les deux hypothèses précédentes.

1-2/ La concentration initiale en ester est notée C_0 à 5 mol.L^{-1}. Un taux de conversion X_{15} égal à 0,40 est observée après 15 minutes si la température est fixée à 50 °C.

Une seconde expérience est réalisée avec une concentration initiale en ester de 1 mol.L^{-1}. La même valeur de taux de conversion X_{15} est obtenue.

Indiquer pourquoi on peut admettre l'**hypothèse 1**.

Dans la suite de l'étude, cette hypothèse sera considérée comme admise.

1-3/ En déduire la valeur de la constante cinétique k_{50} en précisant l'unité.

2/ PASSAGE SUR LE RÉACTEUR DE PRODUCTION

Il est décidé de travailler finalement à une température de 75 °C.

Le réacteur de l'atelier de fabrication a un volume de 2000 litres et la concentration initiale choisie C_0 est de à 5 mol.L^{-1}.

2-1/ Calculer la constante cinétique k_{75}.

2-2/ Calculer la production molaire de l'alcool pour une durée de fabrication de 60 minutes.

2-3/ Calculer le taux de conversion X pour différentes durées et donner l'allure de la courbe représentant la variation du taux en fonction de la durée choisie de réaction.

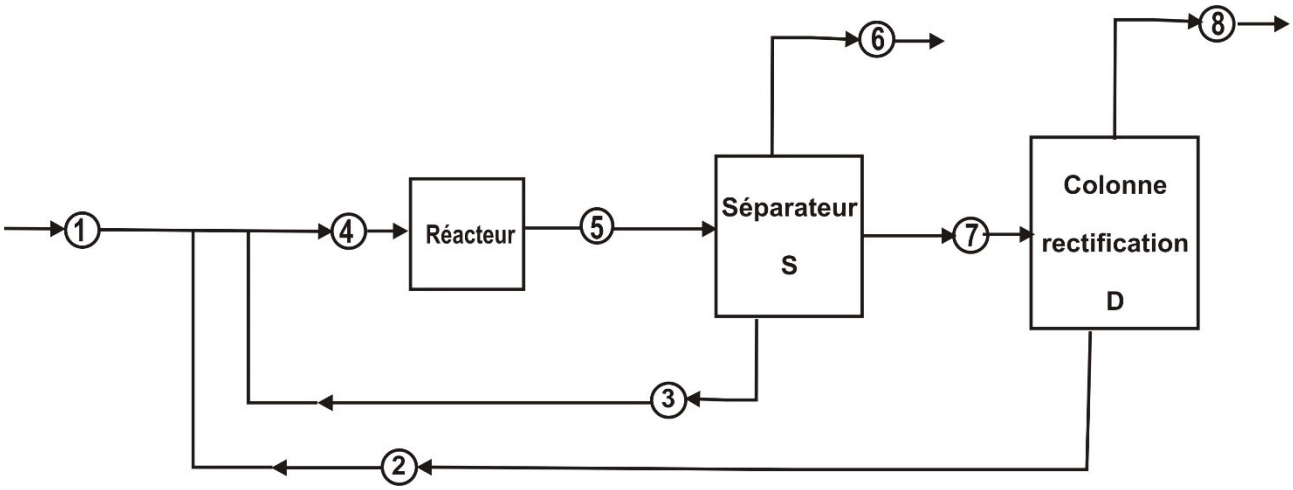
2-4/ La durée nécessaire aux opérations annexes de fabrication (nettoyage, chauffage, refroidissement et vidange) est estimée à 2 heures. Pour des équipes travaillant 24 h / 24, les deux stratégies suivantes sont envisagées :

- durée de fabrication de 60 minutes
- durée de fabrication de 40 minutes

Indiquer votre choix en justifiant par calcul votre raisonnement.

ANNEXE 1 (à rendre avec la copie)

PROCÉDÉ DE DÉSALKYLATION DU TOLUÈNE

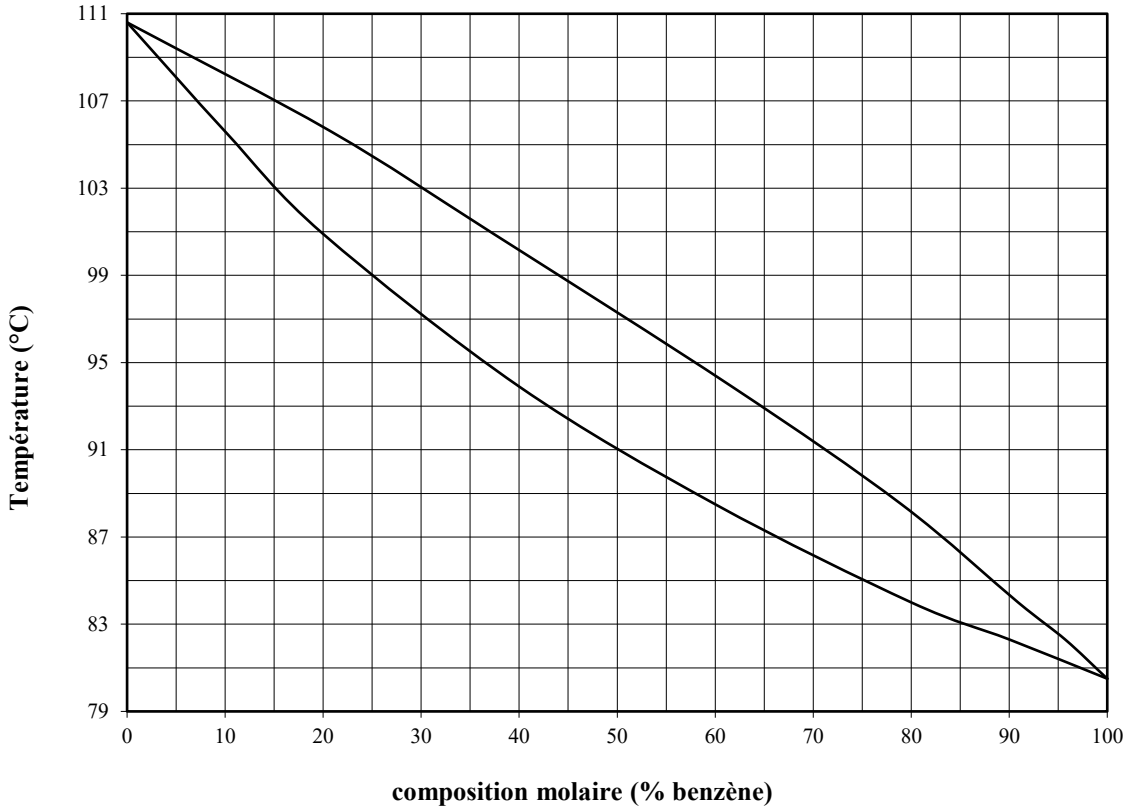


Les flux sont à indiquer en kmol.h^{-1}

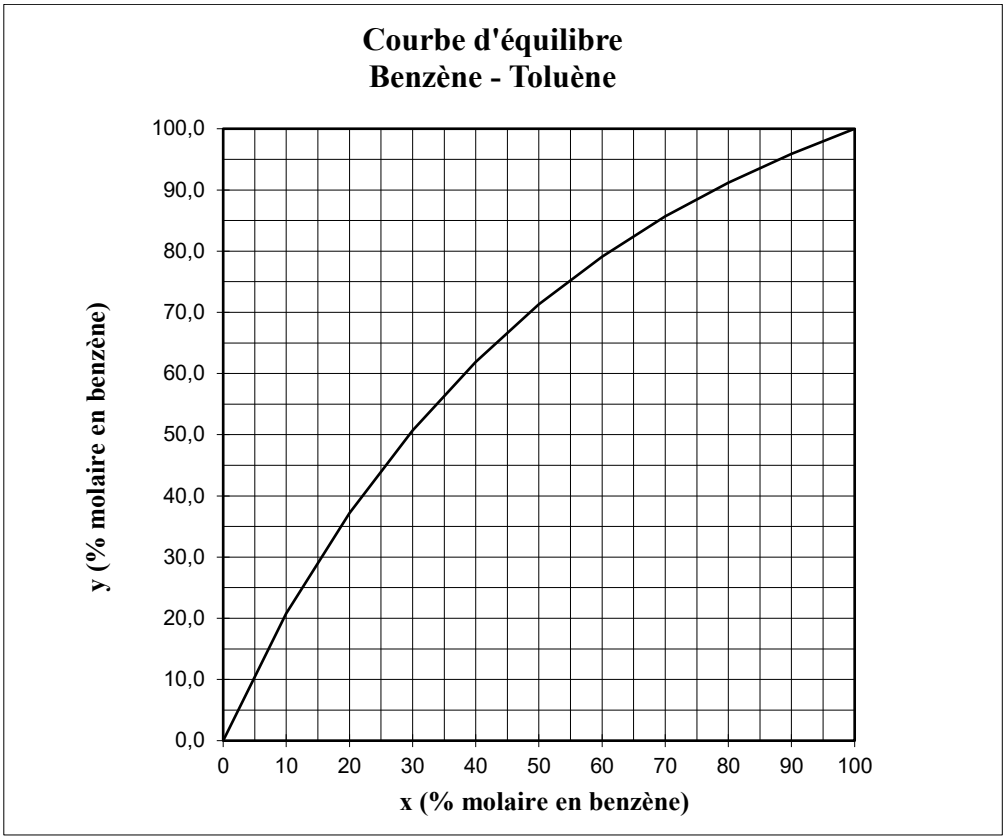
N° flux	1	2	3	4	5	6	7	8
toluène					6,2			
benzène					105,6			
H_2O								
CO_2								
H_2								
TOTAL					1641,3	674,7		

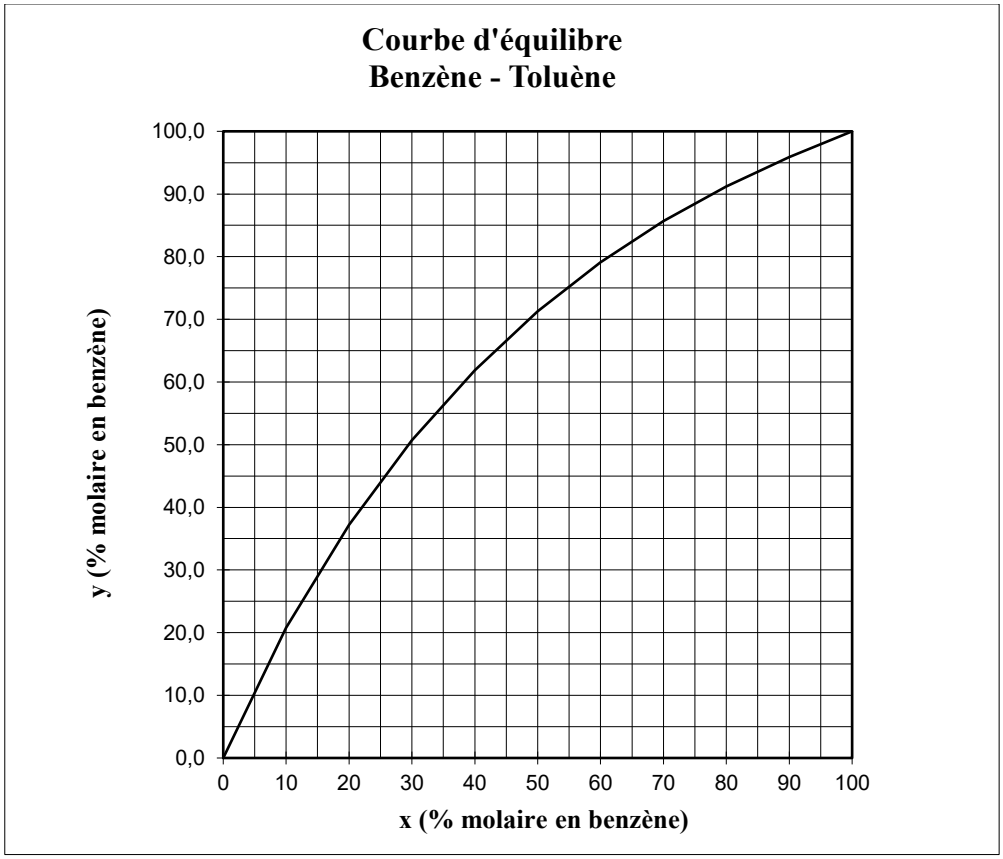
ANNEXE 2 (à rendre avec la copie)

Diagramme isobare (Patm)
Toluène Benzène



ANNEXE 3 (à rendre avec la copie)





UNIVERSITE DE BOURGOGNE
U.F.R. Sciences et Techniques
Filière : Licence Professionnelle ICP

Année: 2018-2019
14/12/2018

Session : 1

EPREUVE : **BASES DE GENIE DES PROCEDES**

Durée : 3 h

Documents autorisés : polycopiés cours annotés avec annexes et travaux dirigés.

Les parties A, B C sont indépendantes.

Les ANNEXES 1 et 2 sont à rendre avec la copie.

FABRICATION DE L'ETBE

L'étude porte sur plusieurs parties liées au procédé de fabrication de l'éthyltertiobutyléther.

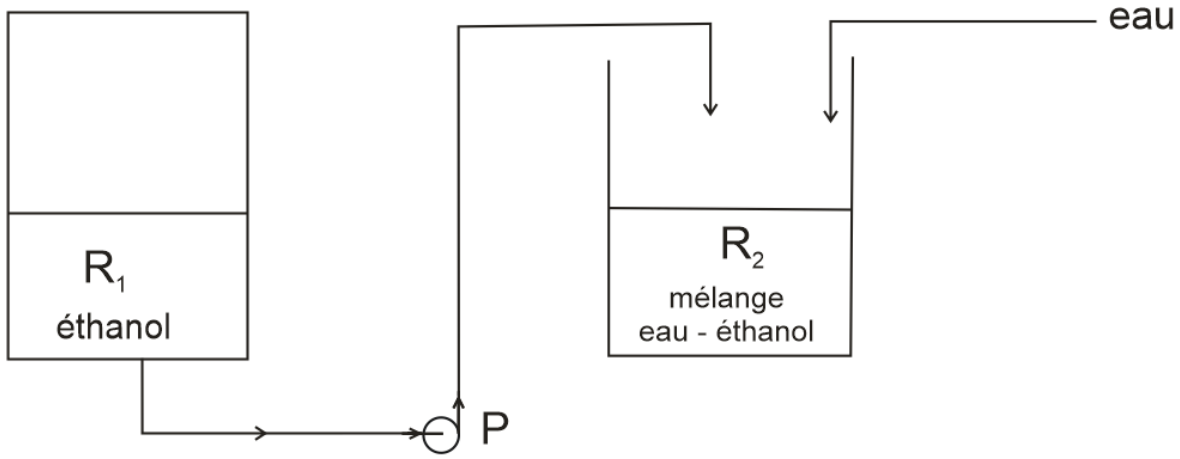
PARTIE A RÉSERVOIR D'ALIMENTATION EN MÉLANGE EAU-ÉTHANOL

Le réservoir de stockage R_1 de l'éthanol pur est placé à l'extérieur. Il alimente par une pompe P un réservoir R_2 où s'effectue le mélange avec de l'eau pure.

La composition dans le réservoir R_2 après l'addition d'eau est de 90 % massique en éthanol. En fin de remplissage, ce réservoir contient 15000 kg de mélange.

densités à 20°C : eau : 1,00 éthanol : 0,79

L'installation peut être représentée par le schéma suivant.



1/ Fonctionnement de l'installation en mode normal

L'alimentation en éthanol dure 3 h.

1-1/ Calculer les masses en éthanol et en eau dans le réservoir R_2 à la fin du remplissage.

1-2/ En déduire le débit volumique horaire d'alimentation en éthanol.

2/ Fonctionnement de l'installation en mode dégradé

Lors du dernier remplissage de R_2, le titre massique en éthanol a été mesuré à une valeur de 0,84 après 3 heures de remplissage.

Une recherche des causes a permis de révéler les éléments suivants :

- L'alimentation en eau s'est effectuée normalement
- La pompe fonctionne correctement
- Une fuite est visible sur la canalisation entre la pompe et le réservoir R_2.

2-1/ Calculer la masse d'éthanol contenue à la fin du remplissage du réservoir R_2.

2-2/ En déduire le débit massique horaire de fuite au niveau de la canalisation.

3/ Installation d'une alarme sur le réservoir R_1 (question indépendante de 1/ et 2/)

Pour des raisons de sécurité anti-débordement, le réservoir de stockage R_1 doit être toujours rempli à une hauteur **au plus égale** à 5 m au-dessus du sol.

Lors du remplissage de ce réservoir par un camion, plusieurs incidents de débordement ont eu lieu. Le débit moyen de remplissage à partir d'un camion est d'environ 10 $m^3.h^{-1}$.

On décide donc d'installer une alarme de niveau afin qu'un opérateur soit averti 20 minutes avant l'atteinte de la hauteur de 5 m.

Indiquer la hauteur à partir du sol où l'alarme de niveau doit être installée.

Surface au sol du réservoir R_1 : 12 m^2

PARTIE B **SYNTHÈSE DE L'ETBE**

La réaction se déroule en phase liquide sous pression en présence d'un catalyseur (résine cationique macroporeuse). Pour obtenir de l'ETBE, on fait réagir de l'isobutène contenu dans un mélange d'hydrocarbures saturés en C_4 avec de l'éthanol en excès. Les hydrocarbures en C_4 n'interviennent pas dans les réactions.

L'équation chimique de cette réaction principale (1) s'écrit :

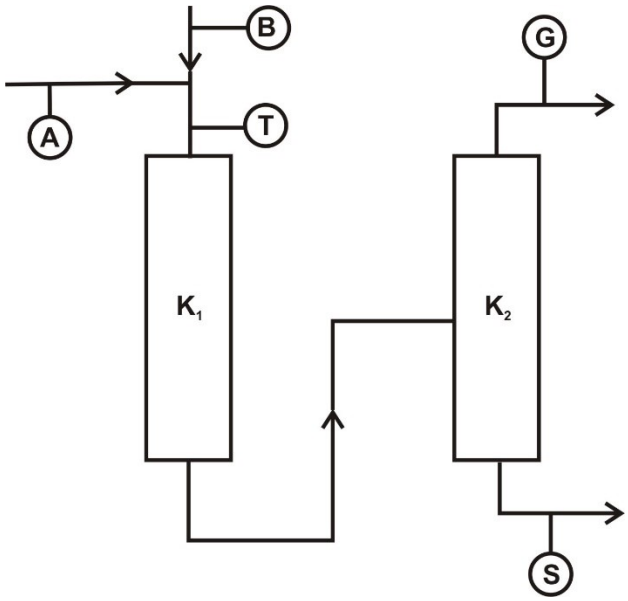
$(CH_3)_2\text{-}C{=}CH_2 \;+\; CH_3\text{-}\,CH_2OH \;=\; (CH_3)_3\text{-}C\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ (ETBE) (1)

Deux réactions secondaires (2) et (3) consomment de l'isobutène et produisent du diisobutène (DIB) et de l'alcool tertiobutylique (ATB). Leurs équations bilan s'écrivent ainsi :

$2\,(CH_3)_2\text{-}C{=}CH_2 \;=\; (CH_3)_3\text{-}C\text{-}CH_2\text{-}C(CH_3){=}CH_2$ (DIB) (2)

$(CH_3)_2\text{-}C{=}CH_2 \;+\; H_2O \;=\; (CH_3)_3\text{-}C\text{-}OH$ (ATB) (3)

Le procédé comporte un premier réacteur K_1 suivi d'un second réacteur K_2. Ce second réacteur permet d'améliorer le rendement mais aussi de récupérer l'ETBE qui est évacué dans la partie basse de ce réacteur K_2.



Composé chimique		**Masse molaire ($g.mol^{-1}$)**
$(CH_3)_2$-C=CH_2	isobutène	56
CH_3- CH_2OH		46
$(CH_3)_3$-C-O-CH_2-CH_3	ETBE	102
$(CH_3)_3$-C-CH_2-C(CH_3)=CH_2	DIB	112
$(CH_3)_3$-C-OH	ATB	74
eau		18

Le réacteur K_1 a une alimentation constitué de deux flux dont on donne les caractéristiques ci-dessous :

	Titre massique en éthanol (%)	Débit massique total ($kg.h^{-1}$)
Mélange eau - éthanol	90	2834

	Titre massique en isobutène (%)	Débit massique total ($kg.h^{-1}$)
Mélange isobutène – hydrocarbures saturés en C_4	27	10000

1/ Calculer les débits massiques de l'eau, de l'éthanol, de l'isobutène et des hydrocarbures saturés en C_4 à l'entrée du réacteur K_1.

2/ En déduire les débits molaires de l'eau, de l'éthanol et de l'isobutène à l'entrée du réacteur K_1.

3/ Compléter le **tableau de l'ANNEXE 1.** Il faut impérativement justifier les étapes du calcul.

Vous utiliserez notamment un tableau d'avancement prenant en compte les trois réactions avec les variables x, y et z comme avancements des réactions (1), (2) et (3).

4/ Calculer le taux de conversion de l'isobutène

5/ Calculer le rendement en ETBE du procédé.

6/ Déterminer la sélectivité de la réaction (1).

PARTIE C RECUPERATION DE L'ETHANOL

A la sortie du réacteur K_2, le flux noté G est envoyé dans une colonne D_1, qui joue le rôle d'une colonne de lavage par introduction d'eau. L'éthanol est alors condensé et on récupère en pied de colonne un mélange eau-éthanol. L'isobutène gazeux est éliminé en tête de colonne.

Le mélange eau-éthanol est alors envoyé dans une colonne de rectification en continu D_2 fonctionnant à la pression atmosphérique.

1/ Conduite de la rectification

La colonne de rectification est alimentée en continu à raison de 2940 $kg.h^{-1}$. Le mélange eau-éthanol rentre dans la colonne avec un titre massique de 11,8 % en éthanol.

En fonctionnement permanent, le distillat est à 90 % et le résidu obtenu est à 2,5 % (titres massiques en éthanol). Le taux de reflux est de 4,9.

1.1/ Déterminer les températures de préchauffe de l'alimentation ainsi que les températures observée en tête et en pied de colonne en fonctionnement permanent.

1.2/ Calculer les débits massiques de distillat et de résidu. En déduire le rendement de l'opération de récupération de l'éthanol.

1.3/ Un technicien pense qu'en modifiant les paramètres de cette rectification, il est possible d'améliorer la qualité du distillat afin d'obtenir de l'éthanol pur. A-t-il raison ? Justifiez votre réponse.

1.4/ A la suite d'un dysfonctionnement, le titre massique en éthanol de l'alimentation est passé de 11,8 % à 7 %. Cela a-t-il une incidence sur la marche de la rectification ? Si oui, quel paramètre est à modifier pour remettre la colonne dans les conditions de départ ?

2/ Etude du condenseur en tête de colonne

En fonctionnement normal, le taux de reflux est de 4,9. Le débit d'alimentation de la colonne et les titres massiques des différents flux sont indiqués dans la partie 1/.
Remarque : les débits de distillat et de résidu seront pris égaux respectivement à 312 $kg.h^{-1}$ et 2628 $kg.h^{-1}$.
Les vapeurs arrivant en tête de colonne sont condensées dans un échangeur à faisceau tubulaire alimenté en eau froide. L'eau arrive dans l'échangeur à une température de 12°C et son élévation de température est de 20°C.

2.1/ Calculer la puissance thermique cédée par les vapeurs dans l'échangeur. En déduire le débit d'eau utilisé pour l'opération.

2.2/ Déterminer la surface d'échange de l'échangeur utilisé.

2.3/ Pour une raison inconnue, le débit d'eau de refroidissement chute de 30 % par rapport à celui calculé précédemment. Expérimentalement, on s'est rendu compte que la condensation des vapeurs ne posait pas de problèmes tant que la température de sortie d'eau froide est

inférieure à 38°C. La chute du débit risque-t-elle d'avoir une incidence sur la bonne marche de la rectification ?

2.4/ Le débit d'alimentation doit être augmenté pour augmenter la cadence. La puissance thermique apportée au bouilleur doit être augmentée pour assurer la bonne marche de la rectification. Cette modification influe-t-elle sur la température de sortie de l'eau de refroidissement au niveau du condenseur? Si oui, quel paramètre doit on modifier ?

Données thermiques :

Capacité thermique massique ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$) : eau : 4,18 éthanol : 2,44
Chaleur latente de changement d'état ($kJ.kg^{-1}$) : eau : 2245 éthanol : 855

Données sur l'échangeur :

Coefficient global d'échange : $K = 250\ W.m^{-2}.K^{-1}$

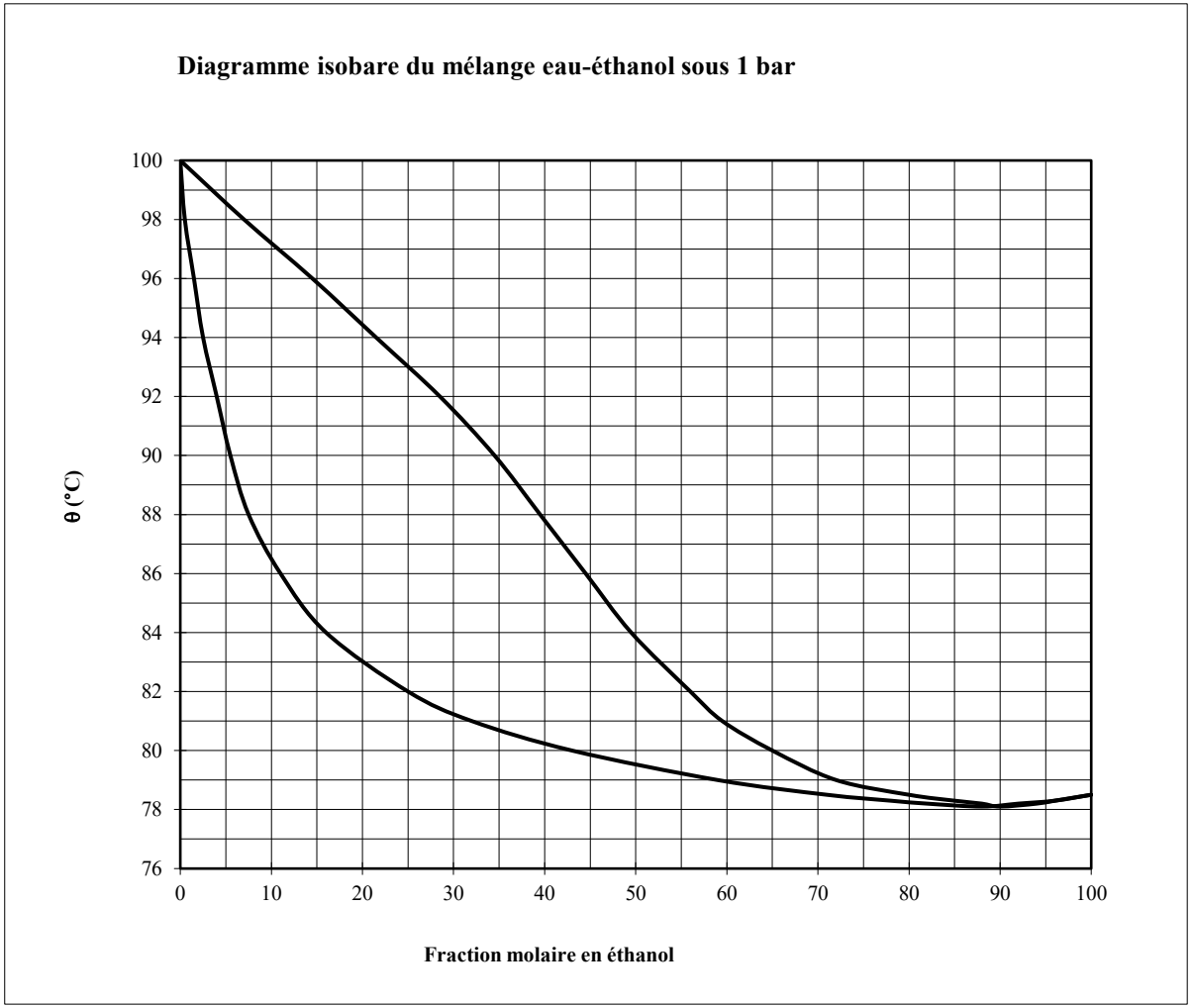
ANNEXE 1 (à rendre avec la copie)

Les débits molaires sont à indiquer en mol.h^{-1} **Les débits massiques sont à indiquer en kg.h^{-1}**

Flux	A	B	T	G	S		
	débit molaire	débit molaire	débit molaire	débit molaire	titre massique (%)	débit massique	débit molaire
éthanol		0			1,0		
eau		0			0,0		
isobutène	0				0,0		
Hydrocarbures saturés en C_4	0				0,2		
ETBE	0	0		0	97,8		
DIB	0	0		0	0,5		
ATB	0	0		0	0,5		
TOTAL					100	4880	

Les débits molaires d'hydrocarbures saturés en C_4 des flux B, T, G et S ne sont pas à indiquer dans le tableau.

ANNEXE 2 (à rendre avec la copie)



UNIVERSITE DE BOURGOGNE
U.F.R. Sciences et Techniques
Filière : Licence Professionnelle ICP

Année: 2019-2020
12/12/2019

Session : 1

EPREUVE : **BASES DE GENIE DES PROCEDES**

Durée : 3 h

Documents autorisés : polycopiés cours annotés avec annexes et travaux dirigés.

Les parties A, B, C et D sont indépendantes.

Les ANNEXES 1, 2, 3 et 4 sont à rendre avec la copie.

FABRICATION DE L'HYDROQUINONE

L'étude porte sur plusieurs parties liées au procédé de fabrication de l'hydroquinone (1,4-dihydroxybenzène) qui est un composé organique aromatique apparenté au phénol (C_6H_5OH).

PARTIE A SYNTHÈSE DE L'HYDROQUINONE

La réaction se déroule en phase liquide : le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) réagit directement sur le phénol. L'équation chimique de cette réaction (1) s'écrit :

$$C_6H_5OH + H_2O_2 = C_6H_4(OH)_2 + H_2O \qquad (1)$$

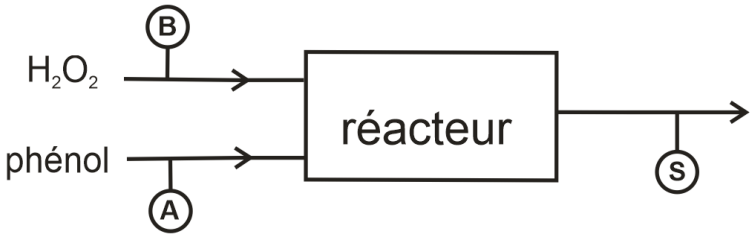
Deux réactions parallèles (2) et (3) consomment aussi du phénol et produisent du pyrocatéchol (1,2-dihydroxybenzène) **(PC)** et du résorcinol (1,3-dihydroxybenzène) **(RE)** qui sont deux isomères de l'hydroquinone. Leurs équations bilan s'écrivent :

$$C_6H_5OH + H_2O_2 = \underset{\textbf{(PC)}}{C_6H_4(OH)_2} + H_2O \qquad (2)$$

$$C_6H_5OH + H_2O_2 = \underset{\textbf{(RE)}}{C_6H_4(OH)_2} + H_2O \qquad (3)$$

On donne les informations suivantes :

- Les débits massiques sortant du réacteur de l'hydroquinone **(HQ),** du pyrocatéchol **(PC)** et du résorcinol **(RE)** sont respectivement de 1000, 2000 et 300 $kg.h^{-1}$.
- Le phénol est introduit dans le réacteur avec le même débit molaire que le peroxyde d'hydrogène. Ce sont les deux seuls produits présents à l'alimentation du réacteur.
- Le taux de conversion du phénol est de 80 %.



Composé chimique	**Masse molaire ($g.mol^{-1}$)**
C_6H_5OH (phénol)	94,1
H_2O_2	34,0
HQ (hydroquinone) ou PC ou RE	110,1
eau	18,0

A-1/ Compléter le **tableau de l'ANNEXE 1.** Il faut justifier les étapes du raisonnement.

Vous utiliserez notamment un tableau d'avancement prenant en compte les trois réactions avec les variables x, y et z comme avancements des réactions (1), (2) et (3).

A-2/ Calculer le rendement de la synthèse de l'hydroquinone.

A-3/ Calculer la sélectivité de la réaction de formation de l'hydroquinone.

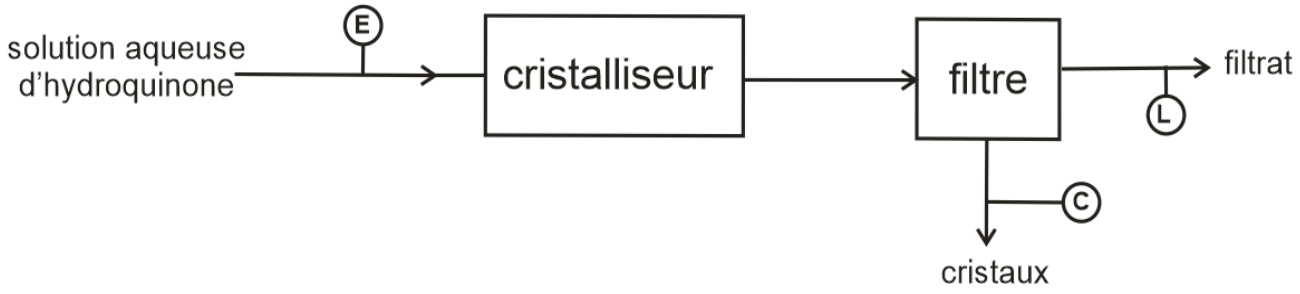
PARTIE B CRISTALLISATION DE L'HYDROQUINONE

L'hydroquinone est cristallisée après une concentration par évaporation (cette étape d'évaporation n'est pas étudiée ici).

Pour simplifier l'étude de la cristallisation, on admettra que la solution à l'entrée du cristalliseur est un mélange eau – hydroquinone.

A la sortie du cristalliseur, une filtration permet de séparer une phase liquide (hydroquinone dissoute dans l'eau) et une phase solide (cristaux d'hydroquinone humides).

Le procédé peut être décrit par le schéma suivant :



B-1/ Compléter le **tableau de l'ANNEXE 2** en justifiant les étapes du calcul.

B-2/ Calculer le rendement de cristallisation en hydroquinone.

B-3/ Calculer le rendement en hydroquinone sur l'ensemble du procédé.

PARTIE C PURIFICATION DE L'HYDROQUINONE

L'hydroquinone est un produit dont les applications sont très nombreuses. Certaines d'entre elles nécessitent une pureté supérieure à 99,5 %.

Après la cristallisation, on obtient de l'hydroquinone à une pureté d'environ 97,5 %. Cette hydroquinone brute contient principalement deux impuretés :

- le résorcinol (isomère de l'hydroquinone)
- le pyrogallol ($C_6H_3(OH)_3$)

La purification de l'hydroquinone par recristallisation est particulièrement développée dans le brevet suivant :

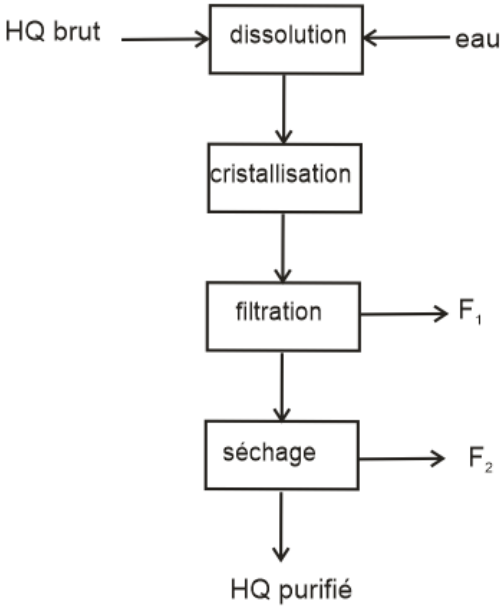
(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
3 janvier 2008 (03.01.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/000957 A2

C-1/ Un premier exemple de purification est donné. L'expérience réalisée au laboratoire avec un procédé discontinu est détaillée à partir du schéma suivant.



La composition massique (%) de l'hydroquinone brute et de l'hydroquinone purifiée sont les suivantes :

	hydroquinone	**pyrogallol**	**résorcinol**	**eau**
HQ brute	97,8	1,1	1,1	0,0
HQ purifiée	99,0	0,23	0,25	0,5

Le séchage correspond à l'évaporation de l'eau qui est le seul constituant de F_2.

C-1-1/ Compléter le **tableau de l'ANNEXE 3** en justifiant les étapes du calcul.

C-1-2/ Calculer le rendement de purification en hydroquinone.

C-1-3/ En déduire ce qu'il serait envisageable pour améliorer ce rendement.

C-2/ Dans un second exemple, le procédé de purification est modifié. Le document du brevet, non modifié, est fourni à la suite.

Dans un cristallisoir agité à double enveloppe de 5 litres équipé d'un condenseur, maintenu sous azote et à une température de 95°C, on coule respectivement 2,346 kg d'eau à température ambiante et 1,330 kg d'hydroquinone brute dont la composition en % masse est la suivante : 97,2 %. d'hydroquinone, 1,4 % de pyrogallol et 1,4 % de résorcinol ; la somme des autres impuretés présentes étant inférieure à 0,2 %.

Un refroidissement rapide en 30 min jusqu'à 70°C est réalisé.

Un refroidissement à vitesse constante de 70°C à 20°C en 5 heures est alors réalisé.

La suspension d'hydroquinone cristallisée est alors filtrée sur filtre plan sous azote pour obtenir 1,565 kg d'hydroquinone humide et 2,111kg de jus mères (F_1) conservés pour traitement ultérieur.

Un lavage à température de 20°C avec 0,500 kg d'eau est réalisé sur le filtre.

On récupère séparément, 0,525 kg de jus de lavages (F_3) pour un traitement ultérieur.

On sèche 1,540 kg du gâteau lavé, en étuve sous pression réduite et sous balayage d'azote à 90°C, pendant 5 heures et l'on évapore 0,247 kg d'eau (F_4).

On isole 1,293 kg d'hydroquinone HQ^2 de composition en masse suivante :

- Teneur en hydroquinone = 99,5 %

C-2-1/ Compléter le **schéma de l'ANNEXE 4** avec les masses signalées ainsi que le flux de matière manquant sur ce schéma.

C-2-2/Montrer que les pertes massiques sont nulles sur l'ensemble du procédé.

C-2-3/ Calculer le rendement de purification en hydroquinone.

C-2-4/ Comparer ce procédé au précédent.

PARTIE D RECUPERATION DU PHÉNOL

Pour cette partie, vous vous réfèrerez au diagramme isobare eau-phénol fourni en ANNEXE 5.

A la sortie du réacteur, le mélange (flux S représenté dans la **partie A**) est traité.

On obtient ainsi deux flux :

- un courant liquide riche en hydroquinone. Cette solution sera soumise à plusieurs traitements afin de cristalliser l'hydroquinone (opération correspondant à la **partie B**)
- un courant liquide correspondant à une solution aqueuse de phénol. Cette solution sera traitée par distillation afin de récupérer le phénol non converti de manière à pouvoir être réutilisé pour la synthèse.

Le débit de solution aqueuse de phénol arrivant dans la colonne de distillation est de 850 $kg.h^{-1}$. Sa composition massique en phénol est de 57 %.

Ce mélange est préchauffé dans un échangeur à faisceau tubulaire avant d'être envoyé dans une colonne à garnissage dans laquelle sera effectuée la distillation du mélange. Le pied de colonne est équipé d'un bouilleur monté en thermosiphon alimenté en huile. En tête de colonne, un condenseur à faisceau tubulaire permet de condenser les vapeurs et un système de reflux permet de gérer le taux de reflux appliqué au cours de la distillation.

D-1/ Etude du préchauffage de la solution alimentant la colonne

Le mélange arrive dans l'échangeur à la température de 18°C où il est chauffé à sa température d'ébullition par de la vapeur sous une pression de 5 bars.

D-1-1/ Déterminer la température d'ébullition du mélange.

D-1-2/ Calculer la puissance thermique nécessaire pour porter ce mélange à ébullition (vous prendrez la valeur de 130°C en température d'ébullition du mélange si vous n'avez pas répondu à la question **D-1-1/**).

D-1-3/ En déduire le débit de vapeur de chauffe nécessaire.

D-1-4/ Aurait-on pu réaliser cette opération en utilisant de la vapeur à 2 bar ?

D-2/ Etude de la distillation

Le mélange, dont le débit est de 850 $kg.h^{-1}$ et composé à 57 % massique en phénol, est rectifié en continu dans une colonne à garnissage. Le taux de reflux de la colonne est de 2.

En fonctionnement continu, la température observée en tête de colonne est de 104°C et la température obtenue en pied de colonne est de 178,5°C.

D-2-1/ Déterminer les compositions du distillat et du résidu obtenues dans ces conditions.

D-2-2/ Calculer les masses de distillat et de résidu.

D-2-3/ En déduire le rendement de la distillation sachant que cette étape permet de récupérer le phénol.

D-2-4/ En cours de distillation, le taux de reflux a été modifié et la température en tête de colonne est montée de 4°C, la température en pied de colonne est restée à 178,5°C.

Au vu des résultats obtenus :

- Le taux de reflux a-t-il été augmenté ou diminué ?
- Cela a-t-il eu une influence sur la qualité du phénol obtenu ? Justifiez votre réponse.
- Quelle a été l'influence de cette modification sur le rendement de l'opération ?

Données :

vapeur d'eau 5 bars :	température d'ébullition : 150°C chaleur latente de vaporisation : 2101 $kJ.kg^{-1}$
huile :	température maximale d'utilisation : 250 °C
phénol :	masse molaire : 94,1 $g.mol^{-1}$ chaleur latente de vaporisation : 516 $kJ.kg^{-1}$ capacité thermique massique : 1,403 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$
eau :	masse molaire : 18,0 $g.mol^{-1}$ capacité thermique massique : 4,18 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$ chaleur latente de vaporisation : 2245 $kJ.kg^{-1}$ température d'ébullition θéb = f(P): formule donnée dans le cours
mélange eau-phénol :	capacité thermique massique : 2,59 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$

ANNEXE 1 (à rendre avec la copie)

Les débits molaires sont à indiquer en mol.h^{-1} **Les débits massiques sont à indiquer en kg.h^{-1}**

Composé / *Flux*	A	B	S		
	débit molaire	débit molaire	titre massique (%)	débit massique	débit molaire
phénol					
H_2O_2					
eau					
HQ (hydroquinone)				1000	
PC				2000	
RE				300	
TOTAL			100		

ANNEXE 2 (à rendre avec la copie)

Les débits massiques sont à indiquer en kg.h^{-1}

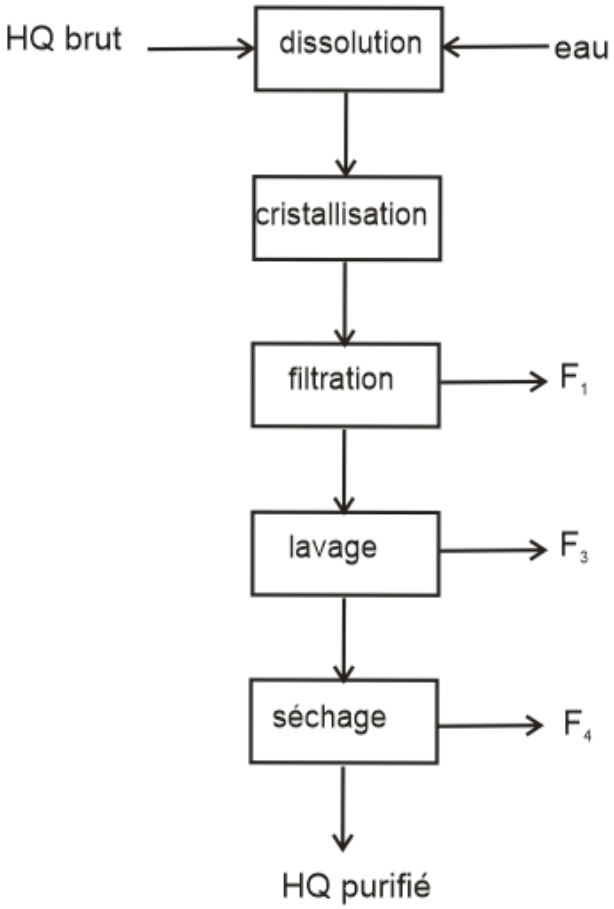
Composé / *Flux*	E débit massique	E titre massique (%)	L débit massique	L titre massique (%)	C débit massique	C titre massique (%)
eau						
HQ (hydroquinone)		32		6		83
TOTAL	3000	100		100		100

ANNEXE 3 (à rendre avec la copie)

Les masses sont à indiquer en kg

Composé / *Flux*	eau (masse)	HQ brute (masse)	F_1 (masse)	F_2 (masse)	HQ purifiée (masse)
eau	**2,234**			**0,254**	
HQ (hydroquinone)	**0**				
pyrogallol	**0**				
résorcinol	**0**				
TOTAL	**2,234**	**1,266**	**2,131**	**0,254**	**1,115**

ANNEXE 4 (à rendre avec la copie)



ANNEXE 5

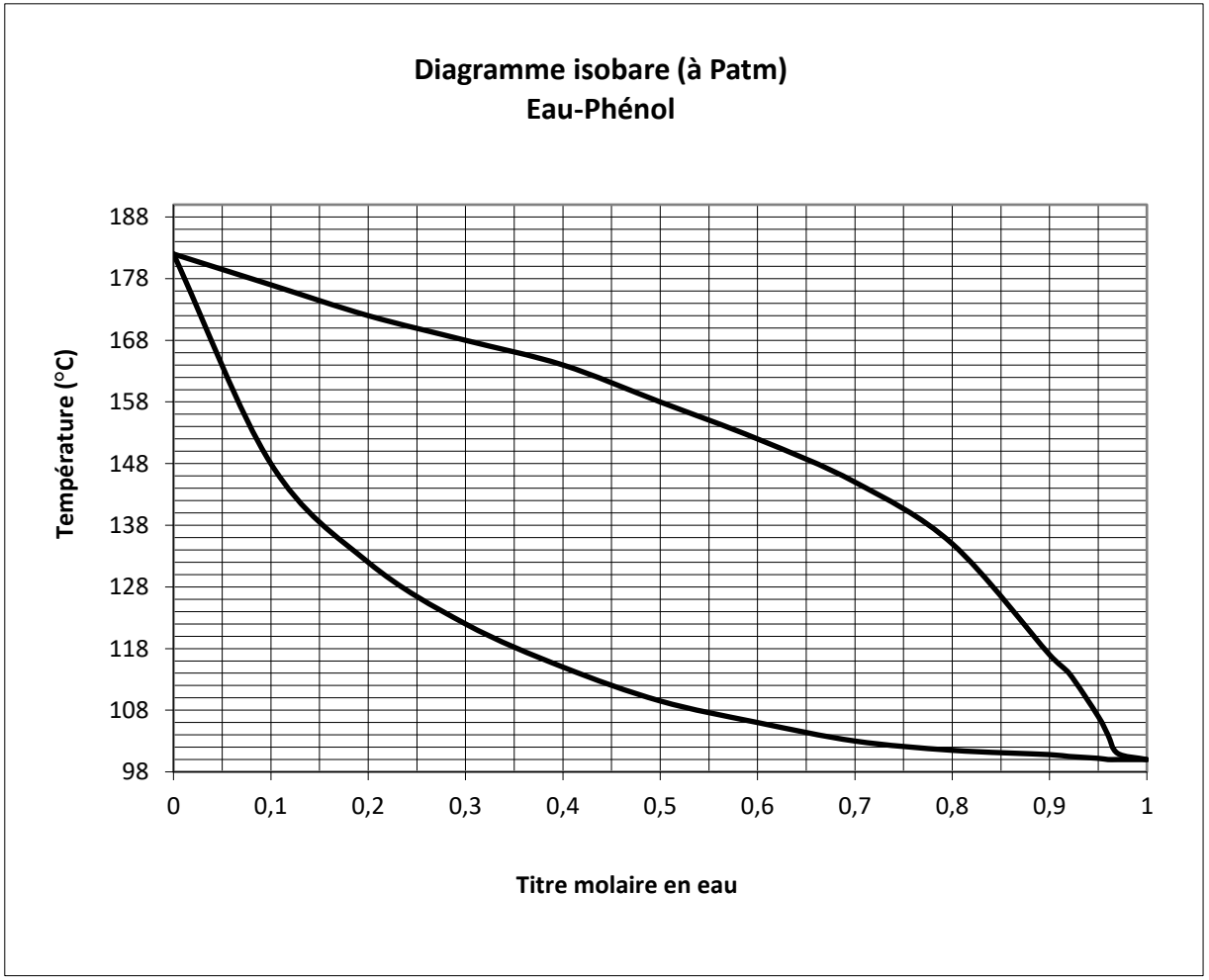


Diagramme isobare (à Patm)
Eau-Phénol
Température (°C)
188
178
168
158
148
138
128
118
108
98
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
Titre molaire en eau

UNIVERSITE DE BOURGOGNE
U.F.R. Sciences et Techniques
Filière : Licence Professionnelle ICP

Année: 2020-2021
10/12/2020

Session : 1

EPREUVE : **BASES DE GENIE DES PROCEDES**

Durée : 3 h

Documents autorisés : polycopiés cours annotés avec annexes et travaux dirigés.

Les parties A, B et C sont indépendantes. L'ANNEXE est à rendre avec la copie.

PARTIE A SYNTHÈSE DU LACTATE D'ÉTHYLE

Le lactate d'éthyle est considéré comme un solvant vert notamment grâce à sa biodégradabilité. Il est utilisé dans les applications cosmétologiques et en parfumerie.

Le lactate d'éthyle est produit par estérification de l'acide lactique par l'éthanol en présence d'un catalyseur acide à une température de 80°C

L'équation chimique de cette réaction (1) s'écrit :

$$\underset{\text{acide lactique}}{H_3C\text{-}CHOH\text{-}COOH} + C_2H_5OH = \underset{\text{lactate d'éthyle}}{H_3C\text{-}CHOH\text{-}COOC_2H_5} + H_2O \qquad (1)$$

Une seconde réaction d'estérification (2) peut aussi intervenir entre deux molécules d'acide lactique.

$$2\ \underset{\text{acide lactique}}{H_3C\text{-}CHOH\text{-}COOH} = \underset{\text{2-[(2-hydroxypropanoyl)oxy]propanoic acid}}{H_3C\text{-}CHOH\text{-}COO\text{-}CH(CH_3)\text{-}COOH} + H_2O \qquad (2)$$

noté **ester DLE**

Le procédé de fabrication est un procédé continu. Le réacteur est alimenté par une solution aqueuse d'acide lactique à un débit de 8000 $kg.h^{-1}$ dont le titre massique en acide est de 87 %.

On donne les informations suivantes :

$$\frac{\text{débit molaire entrée éthanol}}{\text{débit molaire entrée acide lactique}} = 3$$

Taux de conversion en acide lactique = 0,70

Composé chimique	acide lactique	éthanol	lactate d'éthyle	ester DLE	eau
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	90	46	118	162	18

A-1/ Compléter le **tableau de l'ANNEXE 1.** Il faut justifier les étapes du raisonnement.

Vous utiliserez notamment un tableau d'avancement prenant en compte les deux réactions avec les variables x et y comme avancements des réactions (1) et (2).

A-2/ Calculer le rendement de la synthèse du lactate d'éthyle.

PARTIE B PURIFICATION DU LACTATE D'ETHYLE

Le mélange sortant du réacteur, comprenant de l'acide lactique, de l'éthanol, du lactate d'éthyle, de l'eau et dans une moindre mesure l'ester DLE, est soumis à différentes opérations afin de purifier le lactate d'éthyle obtenu.

Il subit en premier lieu une distillation flash, appareil fonctionnant en continu, à une température de 85°C et sous une pression de 90 mbar.

Lors de cette opération, on récupère en tête le lactate d'éthyle synthétisé et l'éthanol. Ce mélange est alors envoyé dans une colonne à distiller afin de séparer ces deux constituants.

En pied de la distillation flash, on récupère le flux d'acide lactique non transformé et l'eau (ce flux sera recyclé en début de fabrication).

Dans ce qui suit nous allons étudier la purification du mélange sortant en tête de distillation flash.

1- Etude de la distillation

Le mélange sortant de la distillation flash alimente après, préchauffage dans un échangeur à faisceau tubulaire, une colonne de distillation. Cette colonne fonctionne sous pression atmosphérique. Le mélange est composé de lactate d'éthyle et d'éthanol (le titre massique en ester est de 44,5 %). Le débit d'alimentation est de 13590 $kg.h^{-1}$.

B-1/ Le mélange alimentant la colonne arrive sous forme liquide à sa température d'ébullition.

Déterminer la température d'entrée de ce mélange dans la colonne.

B-2/ A la sortie de la colonne de distillation, deux flux sont récupérés :

- Un flux contenant le lactate d'éthyle dont la pureté doit être d'au moins 99,5 % massique.
- Un flux contenant l'éthanol avec une pureté de 99 %.

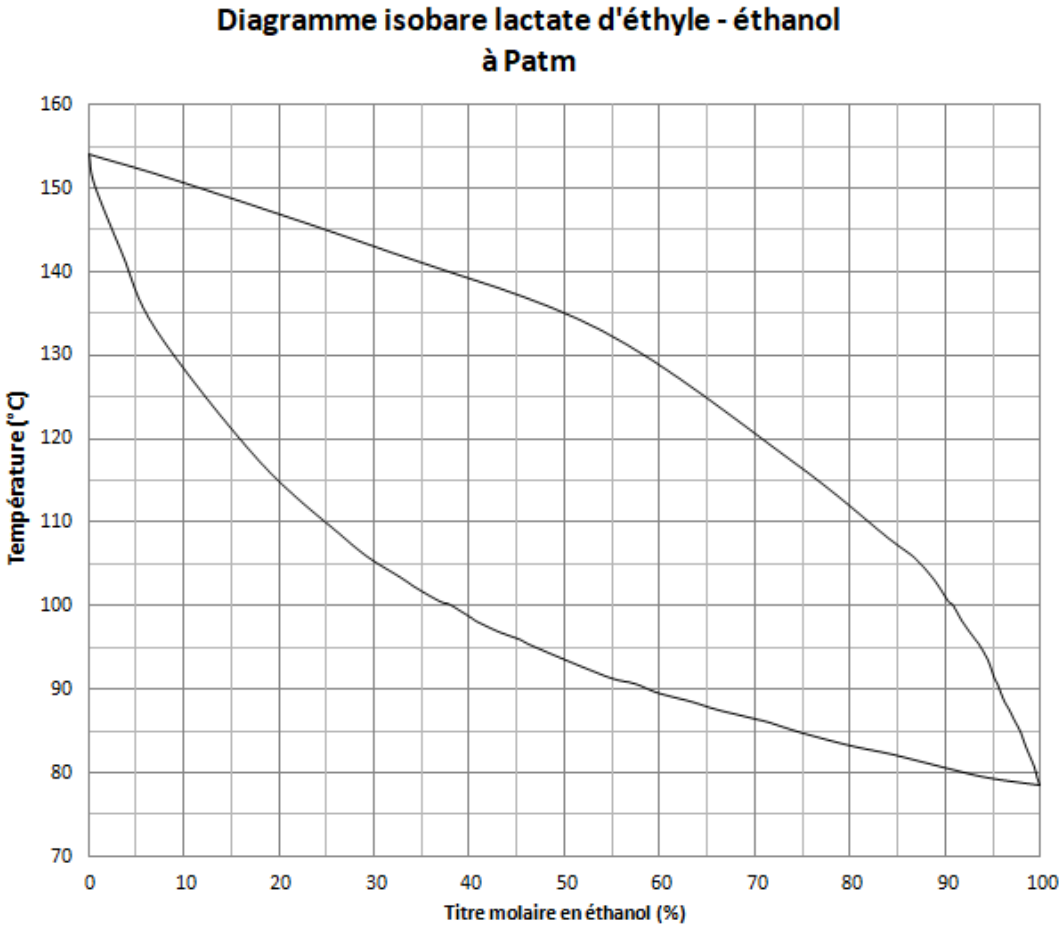
Déterminer les températures en tête de colonne et en pied correspondant à ces conditions de fonctionnement.

B-3/ Déterminer les débits de distillat et de résidu récupérés dans ces conditions de fonctionnement.

B-4/ En déduire le rendement de la distillation.

B-5/ Un technicien nouvellement embauché diminue le taux de reflux pour obtenir un débit de distillat plus important (tous les autres paramètres sont identiques). Justifier l'impact de ce changement de paramètre sur le rendement de la distillation (aucun calcul n'est demandé).

Données : M(lactate d'éthyle) = 118 $g.mol^{-1}$ M(éthanol) = 46 $g.mol^{-1}$



2- Etude du condenseur en tête de distillation

En tête de colonne, les vapeurs d'éthanol et de lactate d'éthyle sont condensées dans un condenseur à faisceau tubulaire alimenté en eau glycolée.

Le taux de reflux moyen étant de 1,2, le débit massique de distillat récupéré est de 7600 $kg.h^{-1}$. Ce distillat a une pureté en éthanol de 99 % massique.

Le débit d'eau glycolée alimentant le condenseur est au maximum de 153 $m^3.h^{-1}$.

Le condenseur de l'installation montrant des signes d'encrassement ne permettant plus une utilisation correcte, il est jugé nécessaire de le remplacer. Pour des raisons d'économie, on vous demande de vérifier si un autre échangeur dont les caractéristiques sont données en annexe peut être recyclé dans cette installation.

B-6/ Calculer la puissance thermique nécessaire pour condenser la totalité des vapeurs arrivant dans le condenseur.

B-7/ En considérant qu'il n'y a aucune perte thermique, calculer la température d'eau en sortie pour le débit maximum d'eau qui peut être fourni dans l'installation, sachant que la température d'entrée de l'eau au condenseur est de 15°C.

B-8/ Effectuer les calculs pour vérifier si l'échangeur dont les caractéristiques sont fournies ci-dessus peut transférer la puissance thermique nécessaire pour réaliser l'opération. L'échangeur peut il être utilisé comme condenseur dans cette installation ?

B-9/ L'expérience montre que l'efficacité de l'échangeur diminue de 30 % au bout de 5 ans. Faudra-t-il prévoir de le changer dans 5 ans ?

Données

échangeur Surface d'échange : 120 m^2
Coefficient global de transfert : 3500 $kJ.h^{-1}.m^{-2}.K^{-1}$

Enthalpie de vaporisation des constituants

éthanol : 924 $kJ.kg^{-1}$ lactate d'éthyle : 302 $kJ.kg^{-1}$

eau glycolée :

densité : 1,04 capacité thermique massique : 3,7 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$

PARTIE C **CRISTALLISATION DU SULFATE DE MAGNÉSIUM**

Le sulfate de magnésium est utilisé comme additif alimentaire (E518) ainsi qu'en cosmétique pour stabiliser les émulsions inverses. Il est obtenu par action de l'acide sulfurique sur l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$.

Dans le procédé continu étudié, après la réaction précédente, on obtient une solution aqueuse **A** de sulfate de magnésium qui alimente un évaporateur sous pression réduite avec un débit d'alimentation de 5000 $kg.h^{-1}$ et un titre massique en sulfate de magnésium w_A égal à 0,22.

Dans l'évaporateur la solution est concentrée par évaporation d'eau **E** à 75°C. La solution concentrée **S** obtenue a un débit massique de 3400 $kg.h^{-1}$.

A la sortie de l'évaporateur, la solution aqueuse concentrée **S** à 75°C est dirigée vers un cristalliseur fonctionnant par refroidissement à une température de 30°C. Le sulfate de magnésium cristallise sous la forme heptahydratée $MgSO_4.7\ H_2O$.

Après cristallisation la suspension obtenue à 30°C alimente une essoreuse séparant la phase solide **C** et les eaux-mères **L** saturées en sulfate de magnésium.

C-1/ Représenter l'ensemble du procédé (à partir de l'entrée dans l'évaporateur) par un schéma de principe comportant les données littérales et numériques fournies.

C-2/ Déterminer le débit de vapeur d'eau **E**.

C-3/ Montrer par un bilan matière sur l'évaporateur que le titre massique w_S en sulfate de magnésium dans la solution **S** à la sortie de l'évaporateur est d'environ 0,32.

C-4/ Indiquer si la solution **S** à 75 °C est saturée en sulfate de magnésium.

C-5/ Déterminer le titre massique w_C en sulfate de magnésium des cristaux.

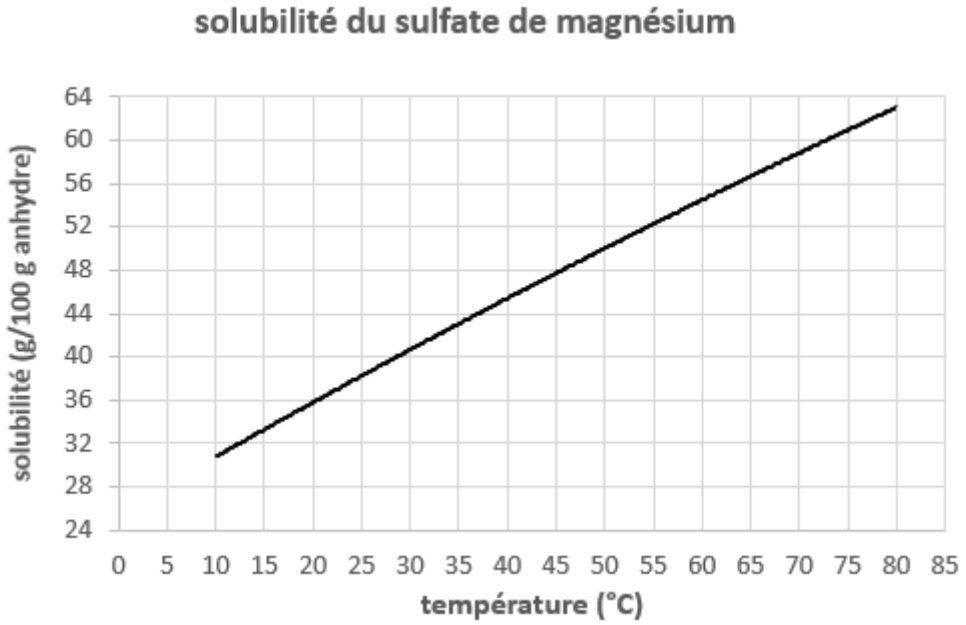
C-6/ Déterminer le titre massique w_L en sulfate de magnésium des eaux-mères **L**.

C-7/ Calculer les débits massiques des cristaux **C** et des eaux-mères **L**.

C-8/ Calculer le rendement en sulfate de magnésium du procédé de cristallisation.

C-9/ Suggérer une méthode pour améliorer le rendement de ce procédé.

Données : $M(MgSO_4) = 120,4\ g.mol^{-1}$ $M(H_2O) = 18\ g.mol^{-1}$



ANNEXE (à rendre avec la copie)

Les débits molaires sont à indiquer en mol.h^{-1} **Les débits massiques sont à indiquer en kg.h^{-1}**

	Entrée réacteur		**Sortie réacteur**	
	Débit massique	Débit molaire	Débit massique	Débit molaire
acide lactique				
éthanol				
lactate d'éthyle			**6195**	
Ester DLE				
eau				

UNIVERSITE DE BOURGOGNE
U.F.R. Sciences et Techniques
Filière : Licence Professionnelle ICP

Année: 2021-2022
09/12/2021

Session : 1

EPREUVE : **BASES DE GENIE DES PROCEDES**

Durée : 3 h

Documents autorisés : polycopiés cours annotés avec annexes et travaux dirigés.

Les parties A, B, C et D sont indépendantes. Les ANNEXES 1 et 2 sont à rendre avec la copie.

PARTIE A FABRICATION DU NYLON : ÉTAPE DE PYROLYSE

Une étape clé de la fabrication en continu du nylon est la pyrolyse d'un composé intermédiaire, le ricinoléate de méthyle. L'alimentation du réacteur de pyrolyse est constituée de deux flux :

- Le premier flux contient 80 % en masse de ricinoléate de méthyle, le reste étant constitué de composés organiques inertes.
- Le second flux est de la vapeur d'eau à 195 °C. L'eau n'intervient pas dans la réaction et est introduite pour des raisons qui ne seront pas explicitées.

La réaction a lieu à une température de 450 °C et sous une pression de 14 bars.

La réaction de pyrolyse est la suivante :

ricinoléate de méthyle = undécénoate de méthyle + heptanal

Cette réaction de pyrolyse produit de l'undécénoate de méthyle ainsi que de l'heptanal.
Des réactions secondaires non détaillées ici produisent un mélange d'esters méthyliques nommé métiloil.

ricinoléate de méthyle	**Undécénoate de méthyle**	**heptanal**	**eau**
$H_3C\text{-}(CH_2)_5\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOCH_3$	$CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_8\text{-}COOCH_3$	$H_3C\text{-}(CH_2)_5\text{-}CHO$	H_2O
M = 312 g/mol	M = 198 g/mol	M = 114 g/mol	M = 18 g/mol

On donne les autres informations suivantes : $\frac{\text{débit massique entrée ricinoléate de méthyle}}{\text{débit massique entrée eau}} = 1{,}2$

Taux de conversion en ricinoléate de méthyle = 0,71

Sélectivité : 91 % du ricinoléate de méthyle consommé se transforme selon la réaction fournissant l'undécénoate de méthyle et l'heptanal.

A-1/ Compléter le **tableau de l'ANNEXE 1.** Il faut justifier les étapes du raisonnement.

A-2/ Calculer le rendement de la synthèse de l'undécénoate de méthyle.

PARTIE B **SIMULATION DE RÉACTION EN BATCH**

Dans un laboratoire pilote, on envisage la fabrication d'une nouvelle molécule R sur un réacteur pilote de 100 litres.

La réaction décrite dans la littérature est : $A \rightarrow R + P$

Le produit P est une molécule facile à éliminer dans une étape ultérieure non décrite ici.

La loi cinétique est de la forme : $r = k \cdot [A]^1$

Elle conduit par calcul à l'expression de la concentration de A en fonction du temps :

$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-k \cdot t}$$

La constante cinétique k est égale à 0,012 min^{-1} à une température T de 50 °C.

On rappelle la relation d'Arrhénius : $k = k_0 \cdot e^{-\left(\frac{E_A}{R \cdot T}\right)}$

L'énergie d'activation E_A et le facteur de fréquence k_0 sont connus :

E_A = 26 $kJ.mol^{-1}$ et k_0 = 200 min^{-1} . On donne R = 8,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$

B-1/ Un essai est réalisé à 50°C dans ce réacteur de 100 litres avec une concentration initiale $[A]_0$ de 0,40 $mol.L^{-1}$.

B-1-1/ Montrer que l'expression du taux de conversion X_A de A s'écrit en fonction du temps :

$$X_A = 1 - \exp(-k \cdot t)$$

En déduire après 30 minutes le taux de conversion X_A et la concentration [A].

B-1-2/ Calculer le nombre de moles de R obtenues après 30 minutes.

B-1-3/ Calculer la durée nécessaire pour atteindre un taux de conversion de A de 90 %.

B-2/ Une telle réaction a un intérêt économique si on parvient à fabriquer 30 moles de R en moins d'une heure. Il est décidé d'augmenter la température à 70 °C.

Indiquer si ce choix permet d'atteindre l'objectif.

PARTIE C **CRISTALLISATION DU DICHROMATE DE POTASSIUM**

Le dichromate de potassium est utilisé comme retardateur de prise du ciment ou agent de teinture de certains types de bois.

Le procédé continu de fabrication comporte une dernière étape de cristallisation. Une solution aqueuse de dichromate de potassium à une température de 75°C alimente un cristalliseur avec un débit d'alimentation de 600 $kg.h^{-1}$ et un titre massique en dichromate de potassium égal à 0,25.

Dans le cristalliseur la solution est refroidie à 15°C. Le dichromate de potassium cristallise sous une forme anhydre. A la sortie du cristalliseur, la solution saturée (eaux-mères) est séparée des cristaux sur un filtre rotatif.

C-1/ Représenter un schéma de principe de l'opération comportant les données numériques fournies et les expressions littérales choisies.

C-2/ Déterminer si la solution est saturée en dichromate de potassium à l'entrée du cristalliseur.

C-3/ Déterminer le titre massique en dichromate de potassium des eaux-mères.

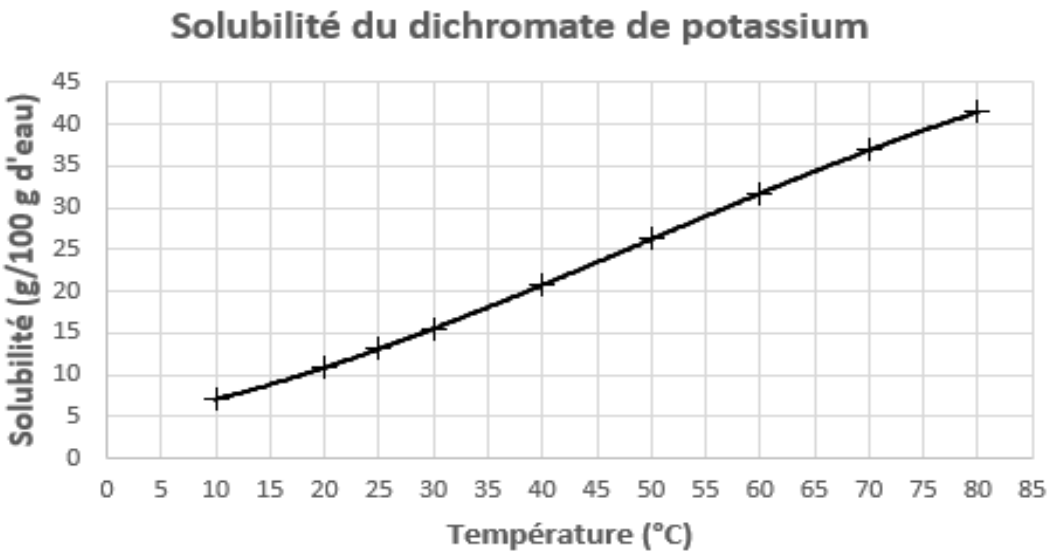
C-4/ Calculer les débits massiques des cristaux et des eaux-mères.

C-5/ Calculer le rendement en en dichromate de potassium du procédé de cristallisation.

En réalité les cristaux ne sont pas complètement secs après la séparation sur le filtre. Le débit massique de ces cristaux humides est de 510 $kg.h^{-1}$. Le titre massique en eau est de 3,7%.

Ces cristaux « humides » pénètrent dans un sécheur où ils sont mis en contact avec un flux d'air sec. A la sortie du sécheur, les cristaux ont un titre massique en eau descendu à 0,4 %.

C-6/ Calculer le débit massique de ces cristaux « séchés » à la sortie du sécheur.



PARTIE D **DISTILLATION D'UN MELANGE EAU – PROPAN-2-OL**

Le diagramme isobare du mélange eau- propan-2-ol est donné à la fin de l'énoncé.
Le tableau à compléter est fourni en ANNEXE 2.

Lors d'un mini projet de licence, un étudiant s'est vu attribué le sujet suivant :
« Déterminer les conditions les plus favorables avant d'obtenir une rectification d'un mélange eau-propan-2-ol la plus efficace possible. Le mélange fourni a un titre massique en propan-2-ol de 22,5 % ».
Les précisions sur son mini-projet sont les suivantes :

- Le but de cette rectification est d'obtenir un distillat avec un titre massique en propan-2-ol supérieur à 83 %.
- D'avoir un rendement en propan-2-ol le meilleur possible.
- D'obtenir un cout de production le plus faible possible.

Il réalise donc 4 expériences dont les conditions opératoires et les résultats sont reportés dans le tableau suivant

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3	Expérience 4
ΔP (mbar)	0.40	0.80	0.40	0.40
taux de reflux	1.00	1.00	3.00	3.00
Qalimentation	14.95	14.95	14.95	13.50
Qdistillat	4.95	5.65	3.72	3.30
Qrésidu	10.00	9.30	11.23	10.20
température tête (°C)	88.30	**1**	80.20	80.10
% propan-2-ol distillat	64.90	52.40	85.30	86.20
% propan-2-ol résidu	1.51	4.33	1.70	**2**
rendement (%)	95.5	88.0	94.3	**3**
Pcondenseur ($kJ.h^{-1}$)	12100	16037	13402	**4**
Pbouilleur ($kJ.h^{-1}$)	12797	16646	14084	**5**
Pbouilleur ($kJ.h^{-1}$)/kg propan-2-ol	3983	5622	4438	4331

Remarque : ΔP est une différence de pression entre le haut et le bas de la colonne. Ce paramètre permet de régler la puissance de chauffe du bouilleur.

Données :

	M ($g.mol^{-1}$)	densité	cp ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	Lv ($kJ.kg^{-1}$)
Eau	18	0,997	4,18	2245
Propan-2-ol	60,1	0,7850	2,19	669

Enthalpie massique ($kJ.kg^{-1}$) :
Alimentation : 315 Distillat : 197 Résidu : 418

D-1/ Indiquer s'il est possible d'obtenir du propan-2-ol pur. Si non, indiquer la composition maximale en propan-2-ol qu'il est possible de récupérer.

D-2/ Indiquer quel est l'intérêt de modifier le taux de reflux. Aurait-il été judicieux de choisir une plage plus grande pour ce paramètre (choisir par exemple 5 à la place de 3) ?

Justifier la réponse en tenant compte des résultats obtenus.

D-3/ Remplir les cases de 1 à 5 en tenant compte des renseignements ci-dessous :

Case 1 : déterminer graphiquement la température en tête de colonne qui est observée lors de cet essai.

Case 2 : déterminer le titre massique en propan-2-ol du résidu à partir d'un bilan matière.

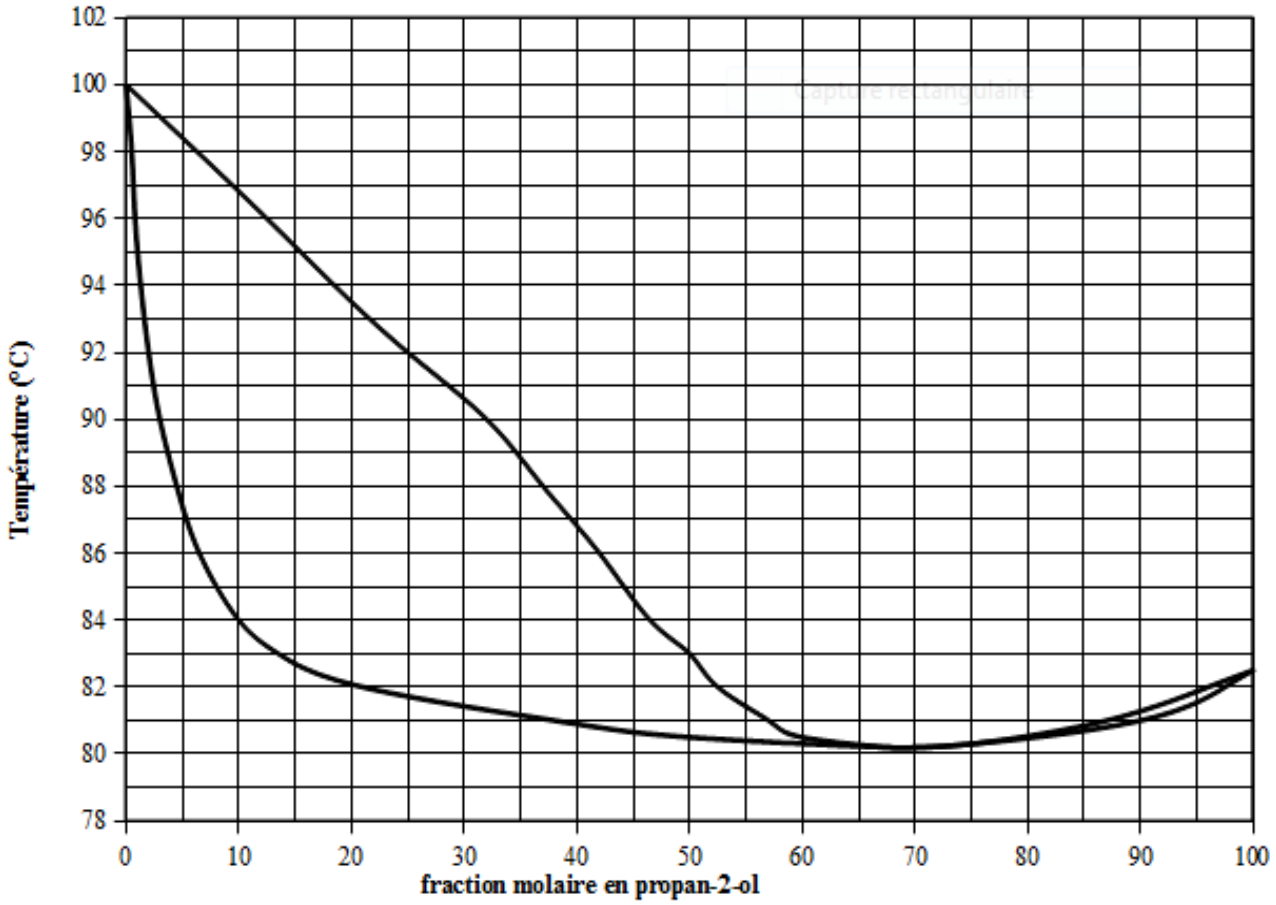
Case 3 : calculer le rendement de la distillation.

Case 4 : Vérifier que la puissance thermique libérée par les vapeurs de produits dans le condenseur en tête de colonne est d'environ 11700 $kJ.h^{-1}$.

Case 5 : à l'aide d'un bilan enthalpique, déterminer la puissance thermique qui doit être fournie par le bouilleur pour réaliser l'opération.

D-4/ A partir des résultats obtenus, conclure sur l'étude réalisée par l'étudiant.

Diagramme isobare sous Patm
Eau - Propan-2-ol



ANNEXE 1 (à rendre avec la copie)

Les débits molaires sont à indiquer en mol.h^{-1} **Les débits massiques sont à indiquer en kg.h^{-1}**

	Entrée réacteur		**Sortie réacteur**	
	Débit massique	Débit molaire	Débit massique	Débit molaire
ricinoléate de méthyle	**8000**			
eau				
composés organique inertes				
undécénoate de méthyle				
heptanal				
métiloil				

ANNEXE 2 (à rendre avec la copie)

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3	Expérience 4
ΔP (mbar)	0,40	0,80	0,40	0,40
taux de reflux	1,00	1,00	3,00	3,00
Qalimentation	14,95	14,95	14,95	13,50
Qdistillat	4,95	5,65	3,72	3,30
Qrésidu	10,00	9,30	11,23	10,20
température tête (°C)	88,30		80,20	80,10
% propan-2-ol distillat	64,90	52,40	85,30	86,20
% propan-2-ol résidu	1,51	4,33	1,70	
rendement (%)	95,5	88,0	94,3	
Pcondenseur ($kJ.h^{-1}$)	12100	16037	13402	
Pbouilleur ($kJ.h^{-1}$)	12797	16646	14084	
Pbouilleur ($kJ.h^{-1}$)/kg propan-2-ol	3983	5622	4438	4331

UNIVERSITE DE BOURGOGNE
U.F.R. Sciences et Techniques
Filière : Licence Professionnelle ICP

Année: 2022-2023
08/12/2022

Session : 1

EPREUVE : BASES DE GENIE DES PROCEDES

Durée : 3 h

Documents autorisés : polycopiés cours annotés avec annexes et travaux dirigés.

Les parties A, B, C et D sont indépendantes.
Les ANNEXES 1 et 2 sont à rendre avec la copie.

PARTIE A FABRICATION INDUSTRIELLE DE L'ACIDE ACÉTIQUE

L'acide acétique est obtenu par carbonylation du méthanol selon la réaction suivante :

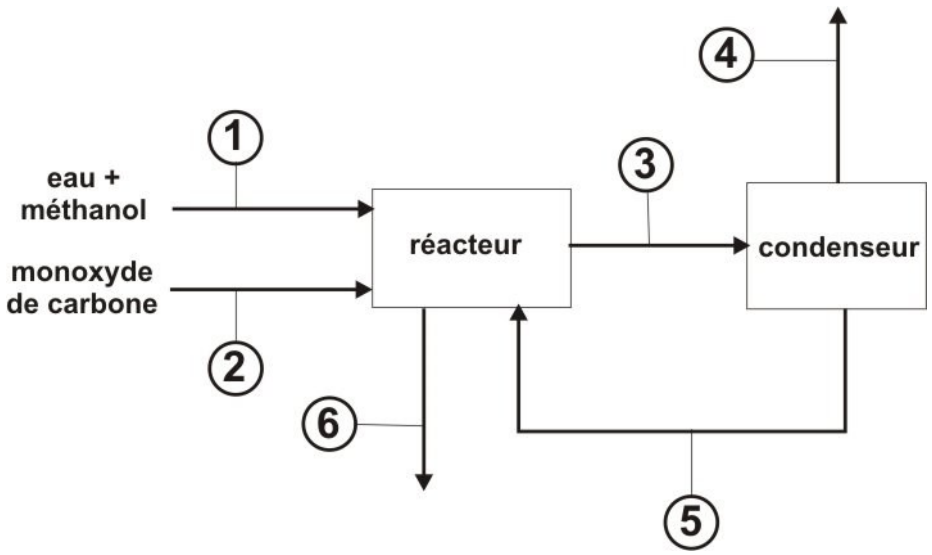
$$CH_3OH + CO \xrightarrow{\text{catalyseur}} CH_3COOH \qquad (1)$$

La réaction est réalisée à une température de 180°C. On utilise un catalyseur à base de rhodium.

Une réaction secondaire intervient :

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \qquad (2)$$

Le schéma de principe suivant résume la fabrication :



Le taux de conversion de l'ensemble du méthanol introduit dans le réacteur est de 90 %.

Le monoxyde de carbone est complètement consommé dans le réacteur.

Une phase liquide et une phase gazeuse sont formées dans le réacteur :

- La phase liquide évacuée est une solution aqueuse d'acide acétique.
- La phase gazeuse est constituée de dihydrogène, de dioxyde de carbone et des vapeurs du méthanol qui n'a pas réagi. Elle est dirigée vers un condenseur.

Le méthanol est ensuite condensé et retourne dans le réacteur à l'état liquide.

Le mélange gazeux sortant du condenseur est un mélange équimolaire en dihydrogène et dioxyde de carbone. Ce mélange a un débit molaire horaire de 56000 $mol.h^{-1}$.

Le tableau de l'**ANNEXE 1 à rendre avec la copie** fournit les débits massiques sur les lignes d'écoulement.

Données : Masses molaires ($g.mol^{-1}$)

CH_3OH	CH_3COOH	CO_2	CO	H_2O	H_2
32	60	44	28	18	2

A-1/ Réaliser un tableau d'avancement en considérant l'avancement x pour la réaction **(1)** et l'avancement y pour la réaction **(2).** Indiquer seulement les expressions littérales.

A-2/ Montrer que le débit horaire total de méthanol à l'entrée est de 8900 $kg.h^{-1}$.

A-3/ Compléter le tableau d'avancement et compléter le **tableau de l'ANNEXE 1.**

Il faut justifier les étapes du raisonnement.

A-4/ Calculer le rendement de la synthèse en acide acétique.

PARTIE B PURIFICATION DE L'ACIDE ACETIQUE PRODUIT

A la sortie du réacteur continu **(partie A)**, on obtient une solution qui doit être retraitée afin d'obtenir de l'acide acétique glacial (c'est-à-dire de qualité supérieure à 99,5 % massique), qui sera ensuite utilisé comme réactif de synthèse. Cette purification se fera par distillation continue.

A la sortie du réacteur, le mélange eau-acide acétique, titrant 83,3 % massique en acide acétique est introduit dans la colonne avec un débit de 18000 $kg.h^{-1}$.

Ce mélange est préchauffé dans un échangeur et porté à sa température d'ébullition avant d'être introduit en milieu de colonne.
Le bouilleur est un échangeur monté en thermosiphon alimenté en vapeur de chauffe à une pression de 6 bars absolus.
En fonctionnement continu, la composition du distillat est de 2,0 % et la composition du résidu est de 99,8 % (titres massiques en acide acétique). Le taux de reflux est alors de 4.

.

B-1/ Déterminer les débits massiques de distillat et de résidu obtenus dans ces conditions.

B-2/ Déterminer le rendement de l'opération.

B-3/ Le chef d'équipe décide d'augmenter le débit de vapeur d'eau de chauffe pour augmenter le débit de production.

B-3-1/ Expliquer comment le fait d'augmenter le débit de vapeur de chauffe peut augmenter le débit de production.

B-3-2/ Après obtention du nouvel équilibre de la colonne, la température en tête de colonne est passée de 100°C à 101°C.

Indiquer à quoi est due cette augmentation de température.

Indiquer si cette augmentation de température est préjudiciable pour la bonne marche de l'opération de purification.

B-4/ Dans les conditions normales de fonctionnement, la puissance thermique libérée par les vapeurs en tête de colonne est de $-3{,}02.10^{7}$ $kJ.h^{-1}$. Calculer la puissance thermique à fournir au bouilleur pour cette opération de distillation.

B-5/ En déduire le débit de vapeur d'eau de chauffe nécessaire (on considère que la vapeur de chauffe ne fait que se condenser dans le bouilleur).

<u>Données :</u>

Enthalpies molaire ($kJ.kg^{-1}$) :

Alimentation : $H_A = 243$; Distillat : $H_D = 413$; Résidu : $H_R = 235$

Chaleur latente de vaporisation de la vapeur de chauffe : $Lv = 2081$ $kJ.kg^{-1}$

PARTIE C SÉPARATEUR À MEMBRANE

Le gaz de synthèse (mélange équimolaire H_2/CO) est utilisé pour l'hydroformylation du propène.

Ce gaz de synthèse est produit à partir de la réaction suivante.

$$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO + 2\ H_2$$

Ce mélange est trop riche en dihydrogène. Une unité de séparation membranaire est conçue pour permettre de ramener à 1 le rapport molaire entre les deux gaz. A la sortie de l'unité, on obtient deux flux : le perméat (enrichi en dihydrogène) et le raffinat (appauvri en dihydrogène).

On définit le rapport molaire X entre deux gaz A et B par : $X = \frac{nombre\ de\ moles\ de\ A}{nombre\ de\ moles\ de\ B}$

Remarque : le rapport molaire n'est pas égal à la fraction molaire.

Le débit molaire du mélange alimentant l'unité est de 10000 mol.h^{-1} avec une fraction molaire en dihydrogène égale à 0,7.

A la sortie du séparateur, le mélange enrichi en H_2 (perméat) a une fraction molaire égale à 0,98 et un débit molaire de 4150 mol.h^{-1}.

C-1/ Réaliser un schéma de principe de l'unité avec les données numériques fournies.

C-2/ Calculer le débit molaire horaire du raffinat ainsi que la fraction molaire du dihydrogène du raffinat.

C-3/ Indiquer si l'unité de séparation membranaire vérifie l'objectif.

PARTIE D RÉACTION DE SAPONIFICATION EN RÉACTEUR

On considère la réaction de saponification suivante :

$$CH_3COOCH_3 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + CH_3OH$$

Cette réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à l'éthanoate de méthyle et d'ordre partiel 1 par rapport à l'ion hydroxyde.

D-1/ Dans le réacteur fermé utilisé, les concentrations initiales C_0 des deux réactifs sont identiques.

D-1-1/ Montrer que la concentration en ester C suit la loi suivante où k est la constante cinétique :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k \cdot t$$

D-1-2/ Déterminer, en justifiant, l'unité de la constante cinétique.

D-2/ La constante cinétique de la réaction k vaut 0,04 exprimée avec comme unités s(seconde), mol (mole) et L (litre) à une température de 298K. La concentration initiale C_0 est de 0,02 $mol.L^{-1}$.

On admet que le taux de conversion de l'ester X_{ester} vérifie la relation suivante :

$$X_{ester} = \frac{k \cdot C_0 \cdot t}{1 + k \cdot C_0 \cdot t}$$

D-2-1/ Calculer le taux de conversion au bout d'une heure.

D-2-2/ Donner avec quelques points bien choisis l'allure de la courbe d'évolution de X_{ester} en fonction du temps.

D-2-3/ Indiquer une conséquence pratique à partir de cette courbe.

D-3/ Le volume du réacteur est de 60 litres.

D-3-1/ Calculer le nombre de moles de méthanol produit après une heure de réaction.

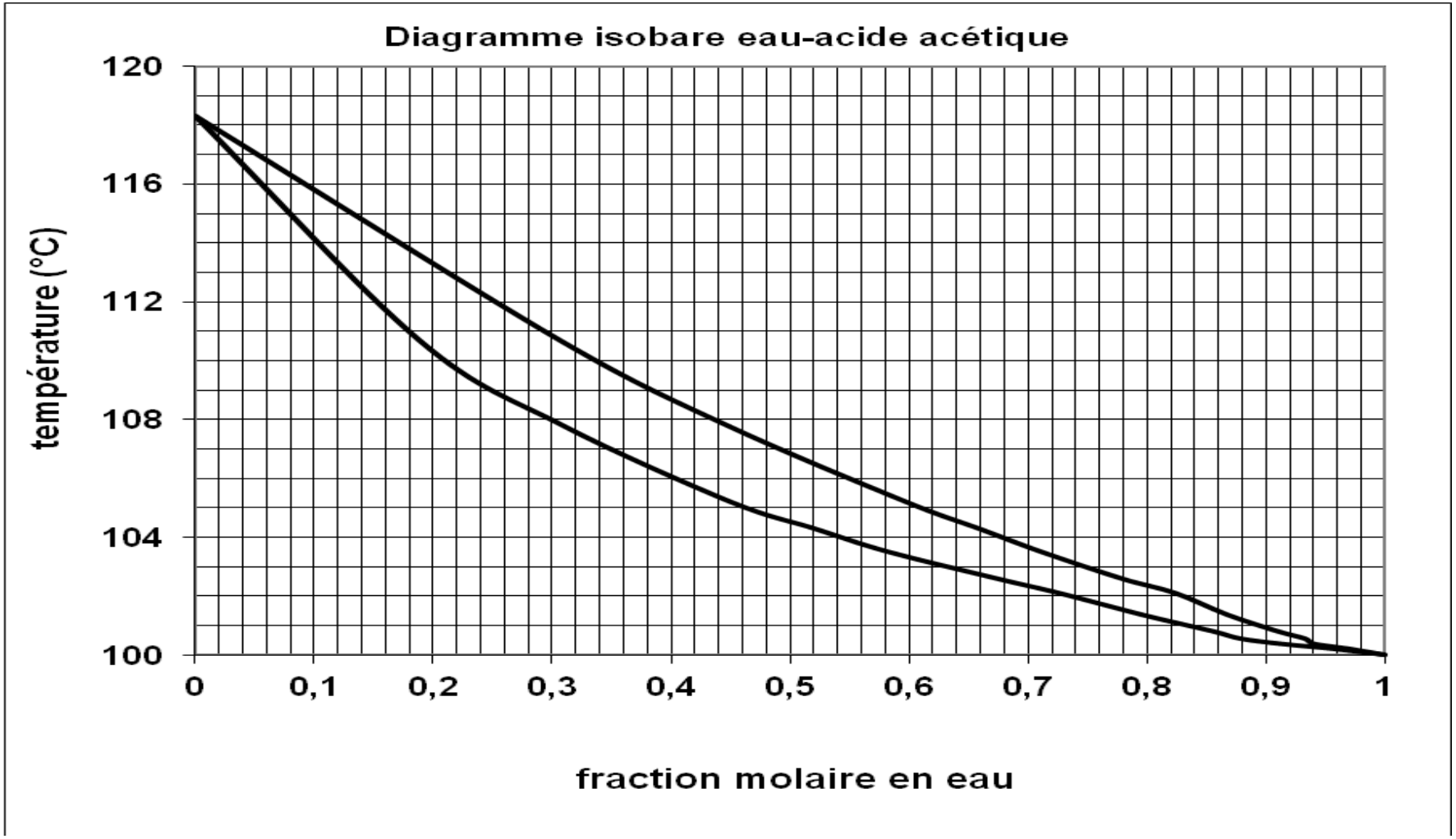
D-3-2/ En considérant une durée de 1 heure pour les différentes opérations annexes d'un cycle de production, indiquer le nombre de moles d'ester transformées en une journée pour un taux de conversion de 74 %.

D-3-3/ Sans changer de réacteur, indiquer une modification de paramètre envisageable pour améliorer le taux de conversion afin d'augmenter la production de méthanol.

Votre réponse sera justifiée par un calcul rapide.

ANNEXE 1 (à rendre avec la copie)

Les débits massiques sont à indiquer en $kg.h^{-1}$

	1	2	3	4	5	6
	débit kg/h	débit kg /h	débit kg /h	débit kg /h	débit kg /h	débit kg /h
CH_3OH						
H_2O	3460					
CH_3COOH						15000
CO						
CO_2						
H_2						

ANNEXE 2 (à rendre avec la copie)