

LC 24 : Optimisation de synthèses industrielles (CP)

10 septembre 2015 - Leçon présentée à l'agrégation 2015

« Au royaume des aveugles les borgnes sont rois »

Bibliographie

- [1] PC PC* Chimie - Gréacias/Rédoglia - Compétences Prépas Ed Tec&Doc (2014)
- [2] Chimie PC PC* - Gréacias - Référence Prépas Ed Tec&Doc (2009)
- [3] jflm 2
- [4] BUP 770 (Hydrométallurgie du Zinc)

Pré-requis

Estérification
Déplacement d'équilibre
Cycles catalytiques
Diagrammes E-pH

Plan de la leçon

Introduction	2
I) Optimisation de synthèses organiques	2
1) Synthèse d'un ester	2
2) Utilisation d'un catalyseur.....	3
II) Optimisation de synthèses inorganiques	4
1) Position du problème	4
2) Lixiviations acides.....	4
3) Lixiviation neutre : précipitation	5
Conclusion	5
Questions posées le jour J	5
Quelques commentaires en vrac.....	5

Introduction

Dans l'industrie chimique, la problématique, lors de la mise en place d'un nouveau protocole, est d'obtenir un **produit final pur**, avec un **bon rendement**, en toute **sécurité** (pour l'homme et l'environnement) et à **moindre coût**. Les industriels élaborent donc des stratégies de synthèse afin d'obtenir le meilleur compromis entre ces différents aspects. Ils vont pour cela choisir les conditions expérimentales les plus favorables et les réactifs adaptés afin d'obtenir rapidement et préférentiellement le produit désiré. Ils limitent ainsi les coûts et déchets, et réduisent les étapes de purification.

On s'intéressera au cours de cette leçon à deux types de synthèses, organique et inorganique. En synthèse organique, on regardera tout d'abord comment optimiser un dispositif industriel afin d'améliorer le rendement, puis on s'intéressera à une optimisation de procédé par ajout de catalyseur. Dans un second temps, nous nous intéresserons à la synthèse inorganique, en prenant l'exemple de la production de zinc au niveau industriel.

Pour comprendre les différents types d'optimisation abordées dans cette leçon, on s'appuiera sur un grand nombre de connaissances vues cette année : voir pré-requis (c'est une leçon à situer en fin d'année).

Commençons donc par le cas des synthèses organiques, avec une réaction « simple » : la réaction d'estérification.

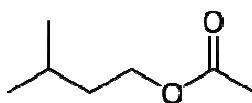
I) Optimisation de synthèses organiques

1) Synthèse d'un ester

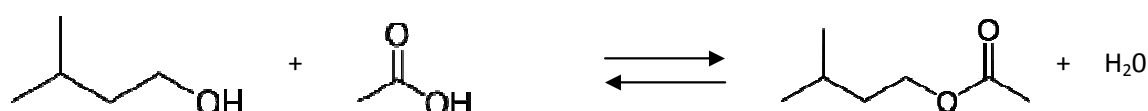
Utilisation des esters dans l'industrie ([2] p. 540)

On fabrique beaucoup d'esters industriels pour une utilisation comme solvants (encre, laque, huiles,...), comme intermédiaire de synthèse (industrie pharma et cosmétique) ou comme produit de synthèse (production d'arômes dans l'industrie agro-alimentaire).

On prend l'exemple de la synthèse d'éthanoate d'isoamyle, utilisé comme arôme de banane ([3] p. 86):



Une simple réaction d'estérification utiliserait l'acide carboxylique et l'alcool correspondant selon la réaction :



Problématique de l'industriel ([2] p. 537)

Caractéristiques de la réaction d'estérification :

- Aspects thermo -> la réaction est athermique. Le rendement obtenu en partant d'un mélange équimolaire d'alcool et d'acide, sera de 67% si l'on attend que la réaction se termine (avancement maximal).
- Aspects cinétiques -> la réaction est très lente à 25°C et sans catalyseur

Ces deux aspects sont défavorables, du point de vue du coût global de la réaction et du nombre d'opérations à effectuer pour obtenir un produit pur.

Optimisations mises en œuvre

- Aspects cinétiques : **chauffage** de la réaction + ajout d'un **catalyseur** (acide sulfurique) -> coût énergétique supplémentaire à prendre en compte (impact environnemental).
- Aspects thermodynamiques : On souhaite **déplacer** l'équilibre d'estérification. Le chauffage de la réaction ne déplace pas l'équilibre car celui-ci est athermique. De plus, on n'a que des phases condensées, impossible de jouer sur la pression. Il faut donc jouer sur l'élimination d'un produit ou l'ajout d'un réactif en excès. On choisit ici d'optimiser le dispositif expérimental afin d'éliminer un des produits : l'eau.

Pour éliminer l'eau formée, on utilise en industrie un condenseur. Afin d'illustrer le principe du dispositif, on utilise une verrerie adaptée à l'usage au laboratoire : un tube décanteur de Dean Stark.

Description du protocole : [3] p.86

Transparent avec montage expérimental et protocole détaillé.

Description du principe de fonctionnement, en parlant simplement d'un mélange de vapeur de cyclohexane+eau. Remarque : Je n'ai pas mentionné le mot hétéroazéotrope, simplement décrit grossièrement le principe.

Expérience :

- Mesure de la quantité d'eau récupérée dans la colonne Dean Stark afin d'évaluer le rendement
- Lavage et neutralisation de la phase organique

Description simple des étapes suivantes de séchage et évaporation du solvant.

Autre optimisation possible

Changement de réactif : Utilisation l'anhydride d'acide (ici l'anhydride acétique). Formation d'acide acétique à la place de l'eau (écrire le bilan de réaction).

Avantages : réaction rapide et quasi-totale.

Inconvénients : coût du réactif + économie d'atomes moins favorable que la réaction d'estérification « simple ».

Dans le cas décrit ici, l'industriel souhaite jouer principalement sur l'équilibre réactionnel, la problématique principale est celle du rendement de réaction. Voyons maintenant un cas de synthèse organique où l'on souhaite jouer sur la vitesse de réaction en utilisant un catalyseur spécifique.

2) Utilisation d'un catalyseur

On s'intéresse à la production industrielle d'acide éthanoïque, utilisé comme réactif dans la réaction d'estérification précédente. La préparation décrite ici est le procédé Monsanto.

[1] p.457

Transparent avec le cycle catalytique du livre

Détail au tableau du calcul des nombres d'oxydation et des nombres d'électrons de chaque complexe. Identification des différentes étapes du cycle (addition oxydante, insertion et élimination réductrice). Vérification du bilan de la transformation.

On a vu deux exemples différents d'optimisation relatifs à la chimie organique. Voyons maintenant un exemple en chimie inorganique, et plus spécifiquement un exemple de chimie industrielle minérale.

II) Optimisation de synthèses inorganiques

Nous prendrons l'exemple de la production de zinc.

1) Position du problème

[2] p256 et [4]

Source de zinc : minerai contenant essentiellement le zinc sous forme de sulfure, ZnS, appelé blende.
Première étape : oxydation du concentré de blende, pour obtenir l'oxyde de zinc ZnO -> étape de grillage.

Objectif de la métallurgie du zinc :

- séparer le zinc des autres éléments présents (Cu, Fe, Pb, Si sous formes d'oxydes)
- réduire le zinc de l'oxyde afin d'obtenir le métal

Première technique envisagée : la pyrométallurgie. Cette technique, réalisée à haute température ($T > 1000^{\circ}\text{C}$) dans des installations de type haut fourneau, utilise les propriétés réductrices du monoxyde de carbone.

Inconvénient de cette technique : grande consommation d'énergie, pureté du zinc limitée (98,5% : insuffisant pour un grand nombre d'applications), utilisation de ressources non renouvelables (la coke, la source de carbone dans le procédé, est une ressource fossile).

Optimisation de la production de zinc pour répondre à des problématiques de coût et de pureté du produit final : hydrométallurgie.

On décrira ici les 2 étapes principales du procédé, permettant d'obtenir du zinc sous forme métallique à partir de l'oxyde de zinc.

2) Lixiviations acides

[2] p717 et [4]

Lixiviation = solubilisation du zinc sous forme d'ion Zn^{2+}

Première lixiviation acide : Utilisation de l'acide sulfurique pour effectuer la réaction acido-basique suivante : $\text{ZnO} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$. Le cuivre et le fer passent également en solution, par contre la silice et le plomb sont sous forme solides (SiO_2 et PbSO_4) et peuvent ainsi être éliminés facilement par filtration.

Expérience (faite en préparation ; [4] p111)

Montrer l'aspect du filtrat et du solide récupéré. Noter la couleur bleue (verte ?) due aux ions Cu^{2+} . Mise en évidence de la présence des ions Fe^{3+} grâce au test positif avec les ions thiocyanate (formation d'un complexe rouge).

En industrie on effectue une deuxième lixiviation acide, à chaud, avec un acide plus concentré.

On cherche maintenant à éliminer les autres ions présents en solution, ici principalement le cuivre et le fer.

3) Lixiviation neutre : précipitation

Pour éliminer les ions cuivre et fer, on cherche à les faire précipiter afin de les éliminer facilement par filtration. Pour connaître les conditions à adopter, on utilise le diagramme potentiel-pH des 3 espèces en présence.

Transparent avec le diagramme E-pH de [2] p718, en utilisant les conventions de concentration indiquées.

On constate que Fe(II), Cu(II) et Zn(II) précipitent pour des conditions de pH voisines ($\text{pH} > 5-6$), alors que Fe(III) précipite à des conditions de pH beaucoup plus faibles (environ $\text{pH} > 2$). Pour éliminer les ions Fe(II), on effectue donc une oxydation puis une basification du milieu. Le précipité $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sera ensuite filtré.

Expérience

Par rapport au protocole décrit en [4] p112, on chauffe sur plaque chauffante, et il faut diluer la solution et ajouter beaucoup plus de calcine afin d'atteindre le pH attendu ($4 < \text{pH} < 5$ pour obtenir de bon résultat). En direct : Effectuer la mesure de pH, la filtration, et la mise en évidence de l'absence d'ions fer (toujours avec le test aux ions thiocyanate).

A ce stade, il faudrait encore enlever les ions Cu, par réduction avec du zinc sous forme métallique, puis purifier le zinc obtenu par électrolyse.

Conclusion

On a vu ici différentes méthodes d'optimisation de synthèse en industrie, que celle-ci concerne le dispositif expérimental (estérification) ou la définition d'un nouveau procédé (hydrométallurgie, utilisation de catalyseur). Concernant la synthèse organique, l'optimisation peut également concerner l'augmentation de spécificité d'une synthèse, grâce à des techniques de protection ou d'utilisation d'agents biologiques. C'est ce que nous verrons dans une prochaine leçon.

Questions posées le jour J

- Pourquoi met-on du sel d'ammonium dans le milieu lorsqu'on veut repasser en milieu basique (exp hydrométallurgie)?
- Questions sur le Dean Stark: hétéroazéotrope; fonctionnement du dispositif; dans quelles conditions utilise-t-on le même type de procédé mais avec excès d'eau?
- Diagrammes d'Ellingham: définition; exemple de CO/C/CO₂ à tracer
- Mécanismes d'estérification avec acide carboxylique et alcool
- Pourquoi l'anhydride d'acide est-il plus réactif que l'acide carboxylique? Quelle fonction est moins réactive que l'acide carboxylique?
- Cycle catalytique: quel programme? Le formalisme de Green est-il au programme?
- Expliquer la configuration électronique du Rhodium

Question « agir » : Un élève refuse de se mettre en binôme avec un(e) de ses camarades. Que faites-vous?

Quelques commentaires en vrac

Le contenu : Pour la partie cycle catalytique, je savais qu'elle était dans le nouveau programme de PC seulement (pas de MP). Dans les questions j'ai donc situé ma leçon à ce niveau-là. Le jury a apparemment beaucoup apprécié, mais je pense que j'ai eu de la chance, car d'autres candidats se sont vus pénalisés car ils étaient sortis du programme de MP. Prendre donc des précautions sur les

programmes, et sur ce qui est présentable à l'agreg ou non! Peu de gens insistent dessus pendant l'année, mais avec le recul ça me paraît extrêmement important.

La préparation le jour J : Pour info, j'avais préparé plus que ce que je n'ai présenté, et évidemment j'avais prévu dans mes plans une partie de plus que je n'ai eu le temps de préparer en pratique. Sinon, niveau aide des préparateurs, je suis tombé sur une équipe qui faisait un boucan monstre dehors, mais qui a été très efficace et à l'écoute pour les expériences. Une fois que je leur avais donné la liste du matériel, ils ont tout monté eux-mêmes au fond de la salle, en me donnant des conseils sur le matériel (type « le chauffe-ballon est très efficace, attention ne le mettez pas trop fort, et vous verrez la réaction se fait très bien » : effectivement l'estérification qui me prenait 2h à l'ENS m'a pris 10min là-bas...).

Petit retour sur la citation en intro : travailler sa chimie, ça paye vraiment bien. L'ensemble des candidats est globalement peu à l'aise sur la chimie, alors si vous montrez que vous avez réfléchi à la question et que vous savez faire un mécanisme d'estérification les yeux fermés, vous êtes vraiment facilement récompensés. Ne perdez pas votre temps non plus à vous mettre au niveau de l'agreg de chimie, mais si vous êtes très à l'aise sur les bases, à l'oral pour moi il n'y a pas besoin de beaucoup plus. Après, à chacun sa stratégie, mais faire l'impasse sur la chimie est pour moi une grosse erreur : d'ailleurs, y'en a qu'ont essayé, ils ont eu des problèmes...