

LC24 – OPTIMISATION DE SYNTHÈSES INDUSTRIELLES (CP)

12 février 2016

«Banane ça commence par un b mais normalement ça commence par un n»
JÉRÔME C.

David Germain & Paul Haddad

Je n'ai pas trouvé de commentaires du jury puisque je crois que cette leçon a été ajoutée il y a un ou deux ans. J'ai repris le plan de la leçon de présentation du début d'année. J'ai juste remplacé le cycle catalytique (programme de PC) par la partie historique de l'estérification.

La leçon est peut-être un peu longue, je compte faire entièrement les deux lixiviations pour l'hydrométallurgie je ne sais pas si j'ai le temps de tout faire.

Bibliographie

- Perrin, **Chimie industrielle** → Introduction et pour avoir des idées de réactions
- Grécias, **Chimie PC-PC* 2009** → Pour la partie sur les esters
- BUP 770 → Hydrométallurgie du zinc
- *Métallurgie, Philibert* → Chiffres et principes de la métallurgie

Prérequis

- Diagramme potentiel-pH
- Déplacement d'équilibre
- Estérification

Expériences

- 👤 Synthèse de l'éthanoate d'éthyle
- 👤 Hydrométallurgie du zinc

Table des matières

| | | |
|----------|---|----------|
| 1 | Optimisation d'une synthèse organique | 2 |
| 1.1 | Intérêts des esters en industrie | 2 |
| 1.2 | Étude historique de l'estérification | 2 |
| 1.3 | Améliorations de la cinétique et du rendement | 3 |
| 2 | Hydrométallurgie du zinc | 4 |
| 2.1 | Présentation de l'hydrométallurgie | 4 |
| 2.2 | Grillage de la blende | 5 |
| 2.3 | Lixivations | 5 |
| 2.3.1 | Lixiviation acide | 5 |
| 2.3.2 | Lixiviation neutre | 5 |
| 2.4 | Obtention du zinc | 6 |
| 3 | Conclusion | 6 |

Introduction

✦ Perrin Avant-propos & Ch. 1

La chimie industrielle a pour but de mettre en œuvre des réactions chimiques en vue de produire en grande quantité des composés utiles aux besoins de l'homme et résultant de la transformation de la matière. L'industriel va alors chercher à produire des composés chimiques en grande quantité mais à moindre coût. Cela implique donc de choisir judicieusement les produits pour les réactions mais aussi les bons procédés qui si possible ne produisent pas trop de déchets. En effet ces derniers peuvent polluer l'environnement et à l'heure actuelle où l'écologie devient une préoccupation importante pour la société, les déchets devront donc être recyclés et cela a un coût. Enfin l'industriel va chercher à avoir le meilleur rendement possible pour sa réaction, c'est-à-dire obtenir le plus possible de produit désiré à partir d'une quantité de réactif donné.

Nous allons donc essayer de voir au cours de cette leçon de voir si il est possible d'optimiser les différentes synthèses d'un point de vue :

1. Économique aussi bien en coût qu'en énergie.
2. Écologique, limiter les déchets polluants.

1 Optimisation d'une synthèse organique

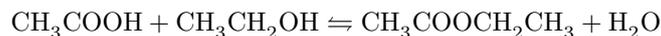
1.1 Intérêts des esters en industrie

Les esters sont très utilisés en industrie puisqu'ils peuvent servir d'intermédiaire de synthèse notamment en parfumerie, dans l'industrie pharmaceutique ou en agroalimentaire comme arôme artificiel. De plus les esters peuvent être utilisés comme solvants, on peut en trouver dans certaines encres dans des laques ou certaines huiles.

1.2 Étude historique de l'estérification

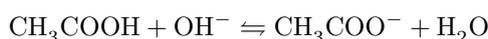
✦ Grécias ch. 16 TP-cours

Historiquement la réaction d'estérification a été étudiée par Berthelot et St-Gilles en 1862. Ils ont fait réagir en quantité équimolaire de l'éthanol et de l'acide éthanoïque pour former l'éthanoate d'éthyle.



| | CH_3COOH | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ | H_2O |
|--------------------|--------------------------|-----------------------------------|--|----------------------|
| n (mol) | n_{acide} | n_{alcool} | n_{ester} | n_{eau} |
| État initial | 1 | 1 | 0 | 0 |
| État intermédiaire | 1-x | 1-x | x | x |
| État final | 1- x_{eq} | 1- x_{eq} | x_{eq} | x_{eq} |

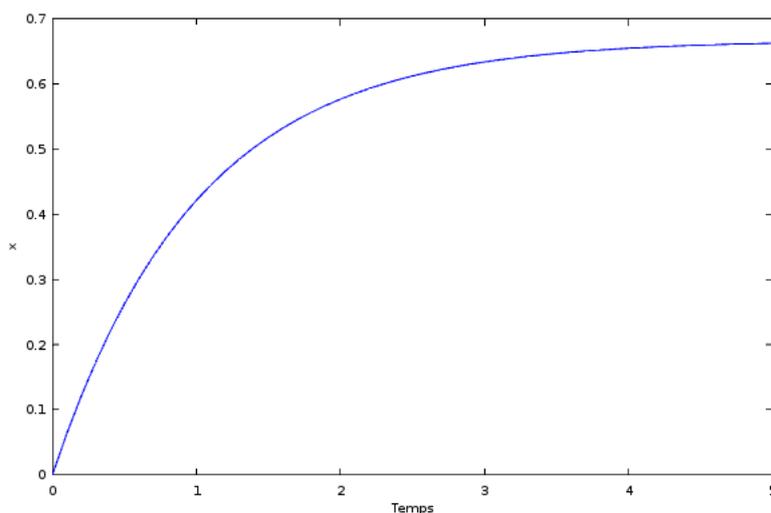
Pour cela ils ont placés dans plusieurs tubes à essais les réactifs et les ont mis dans un thermostat à 100 °C et à différents instants ils ont retiré certains tubes, les ont refroidit pour stopper la réaction (trempe) et ont réalisé un titrage de l'acide éthanoïque restant à l'aide de la soude.



Le volume équivalent de ce titrage est déterminé par un changement de couleur d'un indicateur coloré, ici la phénolphtaléine. On peut donc écrire à l'équivalence :

$$n_{\text{acide}} = [\text{OH}^-]v_e = 1 - x$$

En mesurant le volume équivalent à différents temps on peut trouver l'avancement x et en déduire le rendement.



Le rendement $\eta = \frac{n_{\text{ester exp.}}}{n_{\text{ester th.}}} = \frac{x_{\text{eq}}}{1}$ pour un mélange équimolaire d'alcool primaire et d'acide carboxylique est donc de 67%.

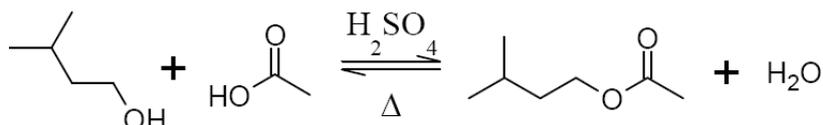
↓ Depuis les réactions d'estérification on été largement étudié et nous avons depuis trouvé des moyens pour optimiser cette synthèse comme nous allons le voir.

1.3 Améliorations de la cinétique et du rendement

Donc pour un industriel un rendement de 67 % ne lui conviendra pas forcément de plus que ce rendement diminue suivant la classe de l'alcool. En effet pour un alcool secondaire le rendement n'est plus que de 60 % et pour un alcool tertiaire seulement 5 %. Cette diminution est principalement due à des effets de gêne stérique.

En toute logique l'industriel va donc utiliser lorsque c'est possible un alcool primaire pour synthétiser l'ester souhaité. Prenons par exemple la synthèse de l'éthanoate d'isoamyle qui est utilisé comme arôme de banane.

La réaction est la suivante, on fait réagir en milieu acide l'alcool isoamylique (3-méthylbutan-1-ol) et l'acide éthanoïque



D'un point de vue thermodynamique, la réaction d'estérification est athermique et la cinétique de celle-ci est très lente à 25 °C sans catalyseur. Enfin l'alcool étant primaire le rendement est de 67 %.

L'industriel va alors chercher à améliorer la cinétique de la réaction et le rendement.

Pour la cinétique, il est possible de chauffer le milieu réactionnel ce qui va faire que l'agitation thermique sera plus élevée et donc il y aura plus de chance que la réaction se fasse vite. On peut aussi se placer en milieu acide en ajoutant dans notre cas de l'acide sulfurique H_2SO_4 qui va agir comme catalyseur.

Pour le rendement, la réaction étant athermique il n'est pas possible de jouer sur la température pour déplacer l'équilibre et donc améliorer le rendement comme nous l'avons vu avec la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H}{RT^2}$$

$\Delta_r H = 0$ (athermique) on voit directement que $\ln K$ ne dépend pas de la température donc K non plus. Il n'est pas non plus possible de jouer sur la pression étant donné que les phases sont condensées.

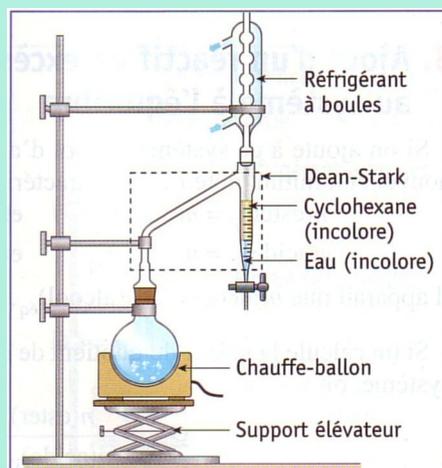
Pour déplacer l'équilibre il faut donc soit ajouter un des réactifs en excès, soit éliminer un produit. Pour un industriel ajouter un des réactifs aurait un coût supplémentaire ce qui n'est pas idéal pour lui. L'élimination d'un produit semble plus adapté et la réaction d'estérification produisant de l'eau c'est elle que l'on va éliminer. Pour cela

on va utiliser un appareil de Dean Stark, en industrie on utilise un condenseur qui fonctionne sur le même principe mais à l'échelle plus grande évidemment.

🔪 Synthèse de l'éthanoate d'éthyle

🔪 JFLM 2

⌚ 2h



On introduit l'alcool isoamylique (3-méthylbutan-1-ol) et l'acide éthanoïque dans le ballon dans du cyclohexane ainsi que quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (18M) pour se placer en milieu acide. On remplit le Dean Stark de cyclohexane jusqu'au col et on chauffe à 130 °C. Il faut aussi calorifuger avec du papier d'aluminium. Une fois la réaction terminée on élimine l'eau et on obtient le rendement de la réaction. On peut ensuite faire l'extraction liquide-liquide et montrer le séchage.

Il ne reste plus qu'à évaporer le cyclohexane pour récupérer l'ester.

↓ *Nous avons vu comment il était possible d'optimiser la synthèse d'un produit organique, nous allons maintenant voir comment faire cela pour un composé inorganique et l'on va pour cela s'intéresser au cas du zinc.*

2 Hydrométallurgie du zinc

🔪 BUP 770 & Grécias ch. 21 & Philibert ch. 14

Le zinc est très utilisé en industrie, notamment pour la fabrication de piles et principalement pour protéger les métaux de la corrosion. En terme de chiffre en 2000 la production mondiale de zinc était s'élevait à près de 9 000 000 de tonnes.

2.1 Présentation de l'hydrométallurgie

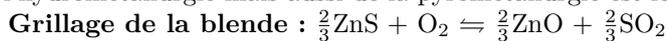
Il existe deux méthodes pour extraire un métal d'un minerai, la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie. Dans cette leçon nous allons nous étudier l'élaboration du zinc et plus particulièrement à l'hydrométallurgie, mais avant cela comparons les deux méthodes.

| | Pyrométallurgie | Hydrométallurgie |
|-----------------------------|---|---------------------------|
| Production mondiale de zinc | 20 % | 80 % |
| Pureté du zinc | 99.99 % | 99.995 % |
| Pollution | SO ₂ , CO ₂ et CO | Seulement SO ₂ |

Le coût énergétique pour les deux méthodes est sensiblement le même environ 40 GJ/tonne mais le coût économique pour l'hydrométallurgie est légèrement plus avantageux que la pyrométallurgie.

2.2 Grillage de la blende

Dans la nature on trouve le zinc sous forme de sulfure de zinc ZnS qu'on appelle aussi blende. La première étape de l'hydrométallurgie mais aussi de la pyrométallurgie est le grillage de celle-ci via la réaction suivante :



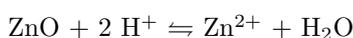
Cette réaction est exothermique ($\Delta H = -455 \text{ kJ mol}^{-1}$ de ZnS) mais elle a besoin d'une température (700°C) assez élevée pour démarrer, en général cette opération se fait entre 910 et 980°C . On obtient du soufre et de l'oxyde de zinc, en réalité on obtient plutôt de la calcine un mélange d'oxyde de cuivre CuO et d'oxyde de sulfate de Fe_2SO_4 d'oxyde de plomb et de silice.

2.3 Lixivations

2.3.1 Lixiviation acide

Une fois la calcine obtenu on réalise une lixiviation c'est-à-dire que l'on va faire passer en solution les différents composés de la calcine. C'est-ce que nous allons présenter expérimentalement avec une calcine simplifiée.

La lixiviation acide se fait à l'aide d'un acide (acide sulfurique dans notre cas). On a alors la réaction suivante qui se produit :



Le cuivre et le fer se retrouvent aussi sous forme d'ions sauf le plomb et la silice. À ce stade l'industriel peut faire une première filtration afin d'éliminer le plomb et la silice.

En industrie on effectue une seconde lixiviation à chaud (environ 90°C) avec un acide plus concentré. Cela permet de faire passer en solution l'oxyde de zinc qui pourrait rester.

Lixiviation acide

⚙ BUP 770

⌚ 3 min

On ajoute simplement de l'acide sulfurique (2M) dans un becher avec de la calcine et on remarque la couleur bleu foncée due aux ions cuivre (c'est impossible à voir). On peut aussi faire le test avec KSCN pour mettre en évidence la présence des ions fer.

Maintenant que le cuivre le zinc et le fer sont en solution on pourrait se demander si il ne serait pas possible d'extraire directement le zinc. Pour cela regardons le diagramme potentiel-pH des espèces présentes dans la solution. On constate que le zinc est plus réducteur que le fer et le cuivre. Il est donc impossible de préparer le métal de zinc par réduction en présence de ces ions.

↓ *Il va donc falloir filtrer ces ions afin de pouvoir isoler le zinc, c'est le but de la prochaine étape la lixiviation neutre.*

2.3.2 Lixiviation neutre

Nous venons de voir qu'il fallait éliminer les ions cuivre et fer et dans le processus de l'hydrométallurgie on commence par éliminer le fer.

En industrie la solution est traitée par un oxydant de façon à oxyder tout le fer en Fe^{3+} . On augmente le pH en ajoutant de l'oxyde de zinc, le diagramme nous montre que pour un certain pH, les ions Fe^{3+} vont précipiter sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ alors que les ions Zn^{2+} vont rester en solution. Il suffit alors d'éliminer le précipité par filtration. Mais l'hydroxyde de fer (III) est très difficile, voire impossible à filtrer car il passe à travers les différents filtres. Pour résoudre ce problème on fait précipiter Fe^{3+} sous forme de jarosite plus facilement filtrable. Pour cela on ajoute préalablement du sulfate d'ammonium, on va alors former alors le précipité de jarosite.

☞ Élimination des ions fer

⚡ BUP 770

⊖ 5-10 min

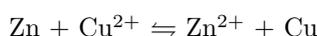
On ajoute à notre solution du sulfate d'ammonium pour pouvoir former la jarosite et on chauffe à 90 °C. Pendant le chauffage on ajoute de l'oxyde de zinc et l'on vérifie régulièrement le pH afin d'atteindre environ 5.

La solution prend une couleur marron et devient de plus en plus boueuse, c'est le signe que la jarosite se forme. Il ne reste plus qu'à filtrer.

On vérifie ensuite qu'il n'y plus d'ions fer avec KSCN, on peut aussi tester le fait qu'il reste les ions cuivre avec KI.

2.4 Obtention du zinc

On termine l'hydrométallurgie du zinc en réduisant les ions cuivre via une étape de **cémentation** qui consiste à ajouter du zinc sous forme solide à la solution. On a ainsi la réduction suivante :



L'industriel n'a plus qu'à filtrer pour récupérer le cuivre et récupérer seulement les ions Zn^{2+} .

En général il peut exister d'autres métaux présent dans le minerai comme le cobalt Co, le nickel Ni et même du cadmium Cd qui peuvent être récupérer de la même façon.

La dernière étape pour obtenir le cuivre sous forme solide est une électrolyse qui se déroule entre une cathode d'aluminium et une anode de plomb suivant la réaction suivante :



À la cathode on a la réaction suivante : $\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ et à l'anode : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2e^-$

A la fin on obtient du zinc solide avec une pureté élevée, de plus l'électrolyse produit aussi de l'acide sulfurique qui peut être réutilisé pour refaire une lixiviation acide. Ce qui est plutôt avantageux pour l'industriel, il va donc acheter un peu moins d'acide sulfurique.

Le zinc sous forme solide qui a été utilisé pour la cémentation est donc lors de l'électrolyse entièrement récupéré.

3 Conclusion

Au cours de cette leçon nous avons vu les enjeux de la chimie industrielle et comment un industriel pouvait améliorer une réaction organique à travers l'exemple de l'estérification mais aussi bien dans la production de métaux comme le zinc. Il faut savoir qu'il existe de nombreuses autres synthèses que l'on aurait pu étudier notamment la synthèse de l'ammoniac qui est aussi produit en grande quantité pour ses nombreuses applications surtout en agriculture ou il sert d'engrais mais peut aussi servir d'explosif.

Questions, commentaires.