

LC25 – OPTIMISATION D'UN PROCÉDÉ CHIMIQUE

2 avril 2017

Thomas Vernaudo & Guillaume Mugnier

Niveau : CPGE

Commentaires préliminaires

Pas de commentaires du jury.

La leçon a changé de nom cette année et s'intitulait auparavant "Optimisation de synthèses industrielles", on peut donc partir du principe que l'accent est maintenant moins mis sur l'aspect industriel.

Les programmes officiels faisant référence à ce chapitre sont ceux de PSI et MP, en fin de partie sur la thermodynamique. Les modifications mentionnées sont d'ordre thermodynamique : modification de la valeur de K ou de celle de Q_r . Les optimisations cinétiques, environnementales et économiques n'ont donc pas l'air d'être les premières concernées, ce qui ne dispense pas de les mentionner.

Le programme conseille une approche documentaire à partir de la description d'une unité de synthèse industrielle. Cette approche n'est pas celle présentée ici (mais a été retenue avec brio par Christopher en décembre, je vous renvoie à son poly si elle vous parle plus). Elle me semble avoir deux défauts majeurs : la difficulté de trouver et reproduire sur transparents un support documentaire, ce qui est réalisable pendant l'année mais beaucoup moins pendant les 4h le jour J, et le manque de manip qu'elle entraîne.

Bibliographie

♣ <i>J'intègre, Chimie PSI-PSI*</i> , Fosset	→ La théorie
♣ <i>JFLM 2, JFLM</i>	→ Méthode Dean-Stark
♣ <i>BUP 879 cahier 1</i>	→ L'équilibre NO_2 / N_2O_4
♣ <i>Des expériences de la famille acide-base</i> , Cachaut-Hereillat	→ Loi de dilution d'Ostwald

Prérequis

- Équilibres chimiques
- Réactions acido-basiques
- Variance et facteurs d'équilibre
- Conductivité et loi de Kohlrausch

Expériences

- ☛ Chauffage du chlorure de cobalt
- ☛ Équilibre NO_2 / N_2O_4 dans une seringue
- ☛ Méthode Dean-Stark
- ☛ Vérification de la loi de dilution d'Ostwald

Table des matières

1	Différentes optimisations : aspects théoriques	2
1.1	Cinétique	2
1.2	Aspect environnementaux et économiques	2
1.3	Thermodynamique	3
2	Modification de K	3
3	Modification de Q_r	4
3.1	Influence de la pression	4
3.2	Influence des quantités de matière	6
3.3	Influence du solvant : loi de dilution d'Ostwald	7

Introduction

Définition de procédé chimique : Méthode pour modifier la composition d'une ou plusieurs molécules, par le biais d'une ou plusieurs réactions chimiques. Dans le domaine de l'ingénierie, une telle méthode est appliquée à une échelle industrielle.

Dans l'industrie comme en laboratoire, une problématique permanente est celle de l'optimisation des procédés effectués. On cherche à optimiser pour réduire les coûts, pour produire plus, plus rapidement, pour réduire l'impact sur l'environnement... Dans cette leçon, nous verrons sur quoi agir pour optimiser un procédé chimique, et comment agir. Après une première partie présentant un tour d'horizon théorique des aspects optimisables d'un procédé, nous nous concentrerons sur l'aspect thermodynamique avec la modification de la constante de réaction K ou du quotient de réaction Q_r .

1 Différentes optimisations : aspects théoriques

1.1 Cinétique

Un premier aspect sur lequel il est possible de jouer pour améliorer un procédé chimique est la vitesse des réactions qui le composent. Cette vitesse peut être améliorée par principalement deux moyens :

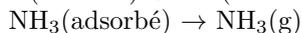
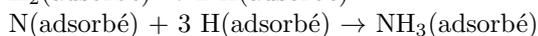
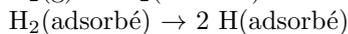
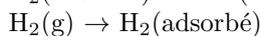
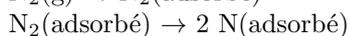
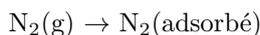
- Se placer à haute température. En effet, dans une loi de vitesse du type $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$ le coefficient k dépend de la température, cette dépendance étant donnée par la loi d'Arrhénius :

$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

où E_a est l'énergie d'activation de la réaction. Lorsque la gamme de température considérée ne dépasse pas la centaine de degrés, on peut considérer que l'énergie d'activation ne dépend pas de la température et cette loi peut se simplifier en :

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

- Utiliser des catalyseurs, c'est-à-dire des espèces favorisant la réaction par leur présence, mais qui ne sont pas consommées dans le bilan global. Leur rôle est important : près de 80% des procédés chimiques industriels font intervenir des catalyseurs. Par exemple, la synthèse de NH_3 à partir de H_2 et N_2 gazeux est catalysée par le fer solide (procédé Haber) : les molécules gazeuses sont adsorbées sur la surface du fer, avant de se séparer en H et N, qui se recombinent en NH_3 avant de se désorber :



Les catalyseurs n'étant pas consommés, leur utilisation ne souffre quasiment d'aucune contrepartie (certains sont tout de même toxiques et nécessitent des précautions d'utilisation). Se placer à haute température, en revanche, a un coût financier, ce qui nous mène subtilement à notre second point.

1.2 Aspect environnementaux et économiques

On ne va pas entrer dans les détails ici, mais il est important de mentionner que toute modification envisagée pour un procédé passe par une étape de validation économique (on vérifie que le coût des produits, de l'électricité, du travail mécanique, etc... envisagé est bien amorti par le gain en rendement ou en temps) et écologique. En particulier, les procédés industriels sont particulièrement concernés par certains des douze principes de la chimie verte :

- L'économie d'atomes, autrement dit la mise en oeuvre de procédés incorporant dans le produit final un maximum des matériaux entrant dans le processus.
- La recherche de méthodes employant et produisant aussi peu que possible de produits toxiques pour l'homme et l'environnement.

- Préférer les matières premières naturelles renouvelables plutôt que les produits fossiles comme réactifs.
- L'utilisation de catalyseurs, vue plus haut.
- La recherche de sécurité : éviter les substances susceptibles de causer émanations dangereuses, explosions et incendies.
- L'économie d'énergie : préférer réaliser les synthèses à température et pression ambiantes.

1.3 Thermodynamique

Le coeur du sujet, d'après le programme.

On considère la situation suivante : à l'équilibre chimique, l'expérimentateur souhaite jouer sur une grandeur (température, pression, fractions molaires) pour déplacer l'équilibre dans le sens qui l'intéresse (le sens direct dans la suite, pour simplifier) ou provoquer une rupture d'équilibre.

Déplacement d'équilibre : Évolution du système vers un nouvel état d'équilibre composé des mêmes constituants chimiques.

Rupture d'équilibre : Il y a apparition ou disparition de constituants chimique entre l'ancien équilibre et le nouveau.

À l'équilibre, les activités des composants vérifient la relation :

$$K = \frac{\prod_i a_{B_i}^{\nu_i}}{\prod_j a_{A_j}^{\nu_j}}$$

où les B_i sont les produits et les A_j les réactifs, et les $\nu_{i,j}$ leurs coefficients stoechiométriques. K est la constante d'équilibre caractéristique de la réaction, et est tabulée. Lorsque l'on modifie un paramètre qui influe sur la valeur de K ou d'une ou plusieurs des activités chimiques des constituants, la nouvelle constitution du système définit le *quotient de réaction* :

$$Q_r = \frac{\prod_i a_{B_i}^{\nu_i}}{\prod_j a_{A_j}^{\nu_j}}$$

et l'évolution du système va se faire de manière à ce que le quotient réactionnel tende à nouveau vers K pour former le nouvel équilibre. On peut ainsi prévoir le sens du déplacement causé par la perturbation :

- Si $Q_r < K$, le déplacement se fait dans le sens direct (Q_r doit augmenter, donc consommation des réactifs et formation des produits)
- Si $Q_r > K$, le déplacement se fait dans le sens indirect (Q_r doit diminuer, donc formation des réactifs et consommation des produits)

↓ Dans la suite, on va se pencher plus en détail et avec exemples sur différentes optimisations thermodynamiques : la modification de K et de Q_r dans le but de déplacer une réaction dans le sens direct.

2 Modification de K

On va chercher dans cette partie, dans le but de déplacer une réaction dans le sens direct, à augmenter la constante d'équilibre K de cette réaction.

Cette constante d'équilibre ne dépend que d'une grandeur : la **température**. La dépendance de K en la température est donnée par la loi suivante :

Loi de Van't Hoff :

$$\frac{d(\ln(K))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Le signe de $\Delta_r H^0$ varie selon la nature de la réaction : pour une réaction **endothermique**, donc qui absorbe de la chaleur, $\Delta_r H^0 > 0$, et pour une réaction **exothermique** $\Delta_r H^0 < 0$.

Ainsi, si la réaction considérée est endothermique, on obtiendra un meilleur rendement à haute température, et si la réaction considérée est exothermique, on obtiendra un meilleur rendement à basse température.

Remarque

Pour certaines réactions, dites athermiques, l'équilibre ainsi que K ne dépendent pas de T ; la température n'est alors pas un paramètre d'optimisation.

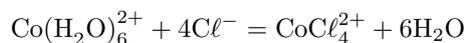
Illustrons tout ceci avec un équilibre simple $A = B$ dans lequel B est peu présent à température ambiante, et rendu visiblement présent par chauffage grâce à sa couleur particulière.

Chauffage du chlorure de cobalt

Dans deux tubes à essais (dont un témoin), mettre 3 mL d'une solution de chlorure de cobalt presque saturée. La solution est rose.

Chauffer au bain-marie (s'y prendre éventuellement à l'avance) : la solution devient violacée, du fait de la présence de CoCl_4^{2-} bleu. Comme le changement de couleur n'est pas super ouf si on ne chauffe pas fort et longtemps, il est important d'avoir gardé le tube témoin pour savoir ce qu'est du rose.

L'équation de la réaction est :



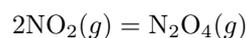
Plonger le tube dans un bain de glace, il reprend rapidement une couleur rose. On montre ainsi que le phénomène est tout à fait réversible, et qu'il ne correspond pas à l'amélioration d'une cinétique de réaction mais bien au déplacement de l'équilibre par action sur K .

Attention : Le chlorure de cobalt est un CMR : le dire et prendre les mesures de sécurité expérimentales associées (gants, lunettes, hotte).

3 Modification de Q_r

3.1 Influence de la pression

Un paramètre sur lequel on peut jouer pour diminuer Q_r est la pression, à partir du moment où l'équilibre fait intervenir des espèces en phase gazeuse. À titre d'exemple, on va s'intéresser à l'équilibre entre le dioxyde d'azote gazeux et le tétraoxyde d'azote gazeux, d'équation :

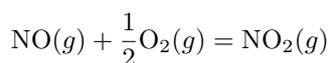
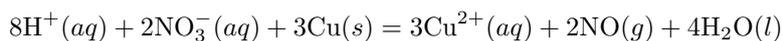


Équilibre gazeux NO_2 / N_2O_4

(BUP 879 page 1173)

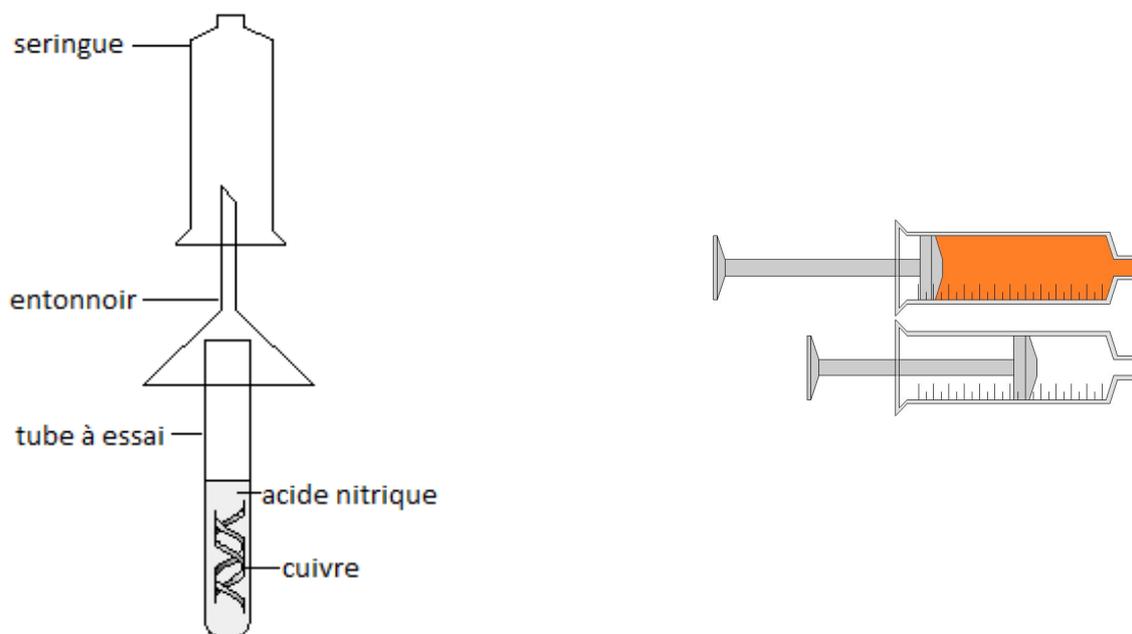
NO_2 gazeux (dioxyde d'azote) est un gaz de couleur rousse, tandis que N_2O_4 (tétraoxyde d'azote) est un gaz incolore.

On a produit en préparation du NO_2 par oxydation d'acide nitrique sur du cuivre, qui produit du monoxyde d'azote s'oxydant immédiatement au contact de l'air :



et on l'a placé dans une seringue transparente.

Lors de la présentation, on augmente brutalement la pression dans la seringue. Durant quelques dixièmes de seconde, la couleur rousse se fait plus nette puisque le gaz responsable de cette couleur est plus concentré ; mais presque immédiatement, le gaz s'éclaircit, preuve que le NO_2 a été consommé et transformé en N_2O_4 , ce qui caractérise un déplacement de la réaction dans le sens direct. L'expérience est plus visuelle si effectuée sur fond blanc.



Là encore, montrer que l'opération est réversible en diminuant brutalement la pression dans la seringue (l'aspect "brutal" est là pour qu'on puisse considérer la transformation adiabatique).

Les deux gaz mis en jeu ainsi que l'acide nitrique utilisé pour leur préparation sont toxiques, la préparation doit donc se faire sous hotte, avec gants, blouse et lunettes. Il faut faire attention à ne pas ouvrir accidentellement la seringue lors de la présentation ; ce ne serait probablement pas dangereux mais certainement mal vu.

Pour expliquer ces observations, on exprime le quotient de réaction. L'activité d'un gaz est :

$$a_i = \frac{P_i}{P_0} = x_i \frac{P_{tot}}{P_0} = \frac{n_i}{n_{tot}} \frac{P_{tot}}{P_0}$$

que l'on reporte dans Q_r :

$$Q_r = \frac{P_0 n_{tot} n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_{\text{NO}_2} P}$$

Ainsi l'augmentation brutale de P , avant toute modification des quantités de matière, a diminué Q_r et donc déplacé l'équilibre dans le sens direct.

De manière générale, et avec une démonstration généralisant ce qui vient d'être fait à un équilibre quelconque, l'influence de la pression sur un équilibre est décrit par la loi de modération de Le Châtelier :

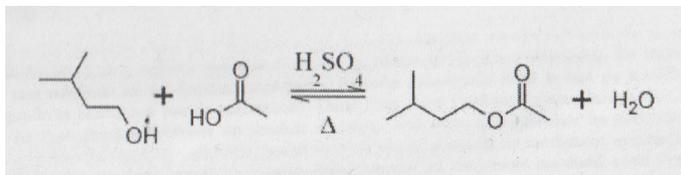
Loi de Le Châtelier :

À température constante, une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens correspondant à la disparition de quantité de matière en phase gazeuse.

Il s'agit d'une loi de modération, dans le sens où l'effet d'une augmentation de pression a pour effet de diminuer cette même pression, en raréfiant le gaz.

3.2 Influence des quantités de matière

On s'intéresse à une estérification, la formation d'éthanoate d'isoamyle à partir d'acide éthanoïque et de 3-méthylbutanol, avec comme produit secondaire de l'eau :



Le rendement de cette réaction est typiquement de 67%. Comment l'améliorer en déplaçant l'équilibre dans le sens direct ?

- La réaction est athermique, donc chauffer ne modifiera pas K . On le fait tout de même pour des raisons cinétiques.
- Il n'y a pas de composants en phase gazeuse, la pression n'a donc aucune influence.
- On utilise de l'acide sulfurique comme catalyseur, mais là encore cela n'améliore pas le rendement.

La dernière solution pour diminuer Q_r est de jouer sur les concentrations au cours de la réaction, en ajoutant des réactifs (solution peu adoptée en pratique puisqu'elle a un coût !) ou en retirant des produits. En effet, pour un équilibre en phase aqueuse,

$$Q_r = \prod_i \left(\frac{C_i}{C_0} \right)^{\nu_i}$$

ainsi, lors de l'ajout ou du retrait d'un constituant,

$$\frac{d(Q_r)}{Q_r} = \nu_i \frac{d(C_i)}{C_i}$$

Q_r diminue lors de l'ajout d'un réactif ou du retrait d'un produit

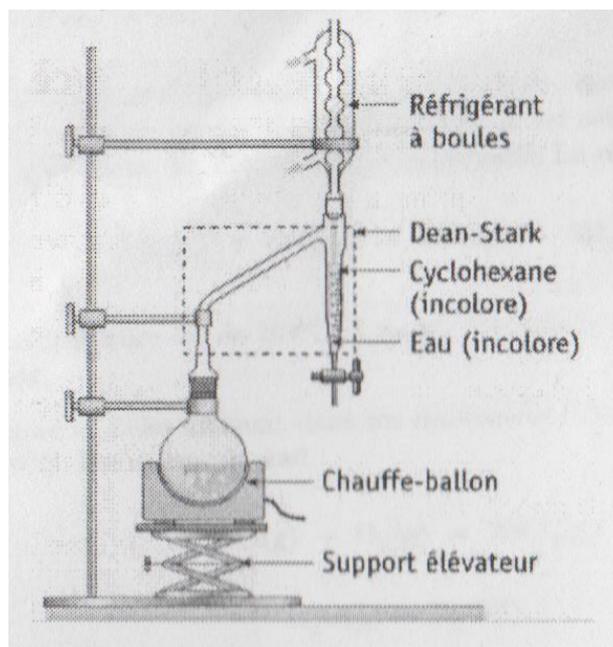
Ici, on choisit de retirer l'eau (sans blague) par méthode Dean-Stark.

Méthode Dean-Stark (JFLM 2 page 86)

À réaliser en préparation au moins une heure avant d'en parler, on se contente durant la préparation d'expliquer le concept et de mesurer le rendement.

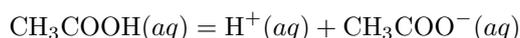
Le ballon contient initialement 11,0 mL de 3-méthylbutanol (0,1 mol/L), 6,0 mL d'acide éthanoïque (0,1 mol/L), quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (catalyseur) et 15 mL de cyclohexane. Le tout chauffe à reflux pendant environ 1h, et l'eau produite s'évapore du fait du chauffage avant d'aller se recondenser dans la partie droite. Plus lourde que le cyclohexane, l'eau prend la place de celui-ci, qui va maintenir constante la quantité de solvant dans le ballon.

Pour mesurer le rendement : on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décantier, on récupère la phase organique dans un erlenmeyer, on y ajoute 20 mL de solution saturée de NaHCO_3 et on agite (neutralisation de l'acide restant). On sépare les deux phases à l'aide d'une ampoule à décantier. On sèche la phase organique obtenue sur sulfate de sodium anhydre, on filtre par gravité, et on évapore le cyclohexane sous pression réduite dans un ballon taré. On peut enfin peser et calculer le rendement (la masse molaire de l'éthanoate d'isoamyle est $M = 130,2$ g/mol). On attend presque 75%.



3.3 Influence du solvant : loi de dilution d'Ostwald

Pour finir, on s'intéresse à l'influence du solvant sur un équilibre acido-basique, celui entre l'acide éthanoïque et l'ion éthanoate :



Loi de dilution d'Ostwald :

L'ajout de solvant déplace l'équilibre dans le sens de la dissociation de l'acide

Vérification de la loi de dilution d'Ostwald (Cachau-Herreillat page 141)

On mesure la conductivité de trois solutions d'acide éthanoïque (si le temps est short, on peut n'en faire que deux, c'est encore moins quantitatif dans ce cas) de concentrations 0,1 0,01 et 0,001 mol/L et on en déduit le taux de dissociation $\alpha = \frac{[A^-]}{[AH]_0}$ de l'acide éthanoïque dans chacune des trois solutions par la formule :

$$\sigma = C' \alpha \Lambda_0$$

où C' est la concentration exprimée en mol/m³, et $\Lambda_0 = 39.08$ (provient des conductivités ioniques).

Dans un tableau, répertorier rapidement α en fonction de C_0 et constater que la loi de dilution d'Ostwald est vérifiée.

Conclusion

On a vu à travers cette leçon l'effet de modifications thermodynamiques telles que la modification de K - par la température - ou de Q_r - par la pression ou les quantités de matières - qui déplacent l'équilibre chimique du système dans le sens qui nous intéresse. Cet aspect reste à mettre en rapport avec les autres évoqués (cinétique, environnemental, économique) pour obtenir une optimisation prenant en compte tous ces aspects, et qui ne se résumera pas simplement à la recherche du meilleur rendement.

Dans une société de plus en plus préoccupée par la sauvegarde de l'environnement, certains procédés sont voués à évoluer ou être remplacés par d'autres accordant une place plus importante à l'aspect écologique. Il en est ainsi par exemple de la production d'énergie, pour laquelle la combustion d'hydrogène est étudiée comme alternative intéressante aux énergies fossiles : l'ordre de grandeur d'énergie produite est le même, mais la source est une matière première renouvelable.

Notes, entraînement à compter jusqu'à 113