

LC 23- OPTIMISATION D'UN PROCÉDÉ CHIMIQUE

6 décembre 2016

Christopher Madec & Christopher Madec

A quoi bon enseigner la géométrie, la physique, la chimie à un garçon qui veut être musicien ? Qu'en retient-il ? Rien
N'ESSAYEZ PAS DE CHERCHER QUI A DIT ÇA

Niveau : CPGE

C'est une nouvelle leçon, qui s'intitulait "Optimisation de synthèses industrielles", qui est pas simple à situer au niveau des compétences ou des choses à y mettre. Pas de commentaire du jury. Les seules choses indiquées dans le programme officiel sur ce chapitre sont dans les programmes PSI/MP :

- **Optimisation d'un procédé chimique** : par modification de la valeur de K , par modification de la valeur du quotient réactionnel. Identifier les paramètres d'influence et leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.
- Approche documentaire : à partir de documents décrivant une unité de synthèse industrielle, analyser les choix industriels, aspects environnementaux inclus.

Ce que je propose ici est une étude documentaire permettant plusieurs choses : - A partir de documents (que j'ai eu du mal à trouver), émettre des hypothèses sur les conditions opératoires à réaliser pour optimiser telle ou telle réaction - Inversement, comprendre les choix opératoires grâce à la théorie. Je proposerai à la fin une optimisation au laboratoire d'un procédé chimique.

Bibliographie

↗ *J'intègre, Chimie PSI-PSI**, **Fosset**

→ Il faut le lire pour cette leçon, l'étude documentaire n'est cependant pas géniale

↗ *Chimie MP-MP*-PT-PT**, **Grecias**

→ Complète le Fosset

↗ *JFLM, JFLM*

→ JFLM JFLM **JFLM!!** *JFLM...*

Prérequis

- Cinétique
- Equilibres chimiques

Expériences

- ☛ Optimisation par méthode Dean-Stark

Table des matières

1	Variance et déplacement d'équilibre	3
1.1	Facteurs d'équilibre et variance	3
1.2	Variance réduite, nombre de degrés de liberté	4
1.3	Applications	4
2	Déplacement ou rupture d'équilibre	5
2.1	Cadre d'étude, définitions	5
2.2	Constante d'équilibre et quotient réactionnel	5
3	Optimisation d'un procédé chimique	5
3.1	Optimisation des paramètres physiques P et T	5
3.1.1	Pression P	5
3.1.2	Température T	7
3.2	Optimisations cinétiques	7
3.3	Optimisation de paramètres chimiques	8
3.3.1	Influence des proportions initiales	8
3.3.2	Influence de l'ajout de constituants	8
3.4	Autres types d'optimisation	9
4	De l'industrie au laboratoire : l'estérification	9

Introduction

Qu'entend-on par procédé chimique ? En chimie, un procédé chimique est une méthode ou un moyen de modifier la composition d'une ou de plusieurs molécules par une ou plusieurs réactions chimiques. En ingénierie, un procédé chimique est une méthode de fabrication employée à l'échelle industrielle dans le but de modifier la composition chimique de produits chimiques (ou de matériaux). Donc, tant dans l'industrie qu'au laboratoire, les objectifs d'un expérimentateur souhaitant synthétiser un produit chimique sont alors de rechercher les conditions expérimentales optimales pour réaliser la réaction : quel état initial du système lui garantit un rendement maximal dans l'état final ? La question posée est à nuancer : certes, on cherche (très) souvent un rendement maximal, mais plein de facteurs sont à prendre en compte pour rendre optimal un procédé chimique :

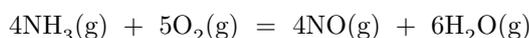
- La recherche d'optimisations cinétiques
- Des optimisations thermodynamiques
- Des optimisations en terme de rendement énergétique/purification/pureté/sélectivité
- Des optimisations environnementales/toxicité/chimie verte ¹
- Sûrement d'autres choses (le domaine est très vaste)

Du coup, quels sont les paramètres sur lesquels on peut jouer pour "optimiser" un procédé chimique ? Quelles valeurs doit-on donner à ces paramètres ? Cette leçon va être axée, entre autres, sur une étude documentaire qui permettra d'émettre des hypothèses, ou d'illustrer une ou plusieurs notions. J'ai choisi la synthèse de l'acide nitrique et de l'ammoniac, mais il est tout à fait possible de choisir un autre procédé ².

Description du procédé d'obtention de l'acide nitrique

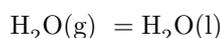
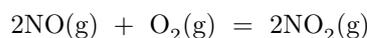
Il s'agit d'un procédé bi-pression (on expliquera plus tard pourquoi il s'appelle ainsi). On peut le subdiviser en plusieurs zones appelées "unités". Dans chaque unité, une réaction principale s'y produit (il y a aussi des réactions secondaires, parfois parasites) :

- Zone 1 : De l'air chaud mélangé avec de l'ammoniac arrive, après passage dans un mélangeur qui permet d'éliminer les impuretés de l'air et ne garder que le dioxygène (je ne sais pas trop comment on fait), dans un réacteur catalytique. Celui-ci contient des plaques de platine-rhodié. La réaction qui s'y produit est la suivante :

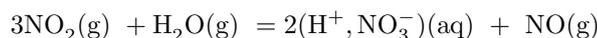


En entrée du réacteur, la température est de 200°C et monte très vite jusqu'à environ 900°C. La pression totale est de 4 bar dans le réacteur.

- Zone 2 : le monoxyde d'azote et l'eau arrivent dans un condenseur. Une pression de 8 bar est appliquée ainsi qu'une température de 110°C. Les réactions sont :



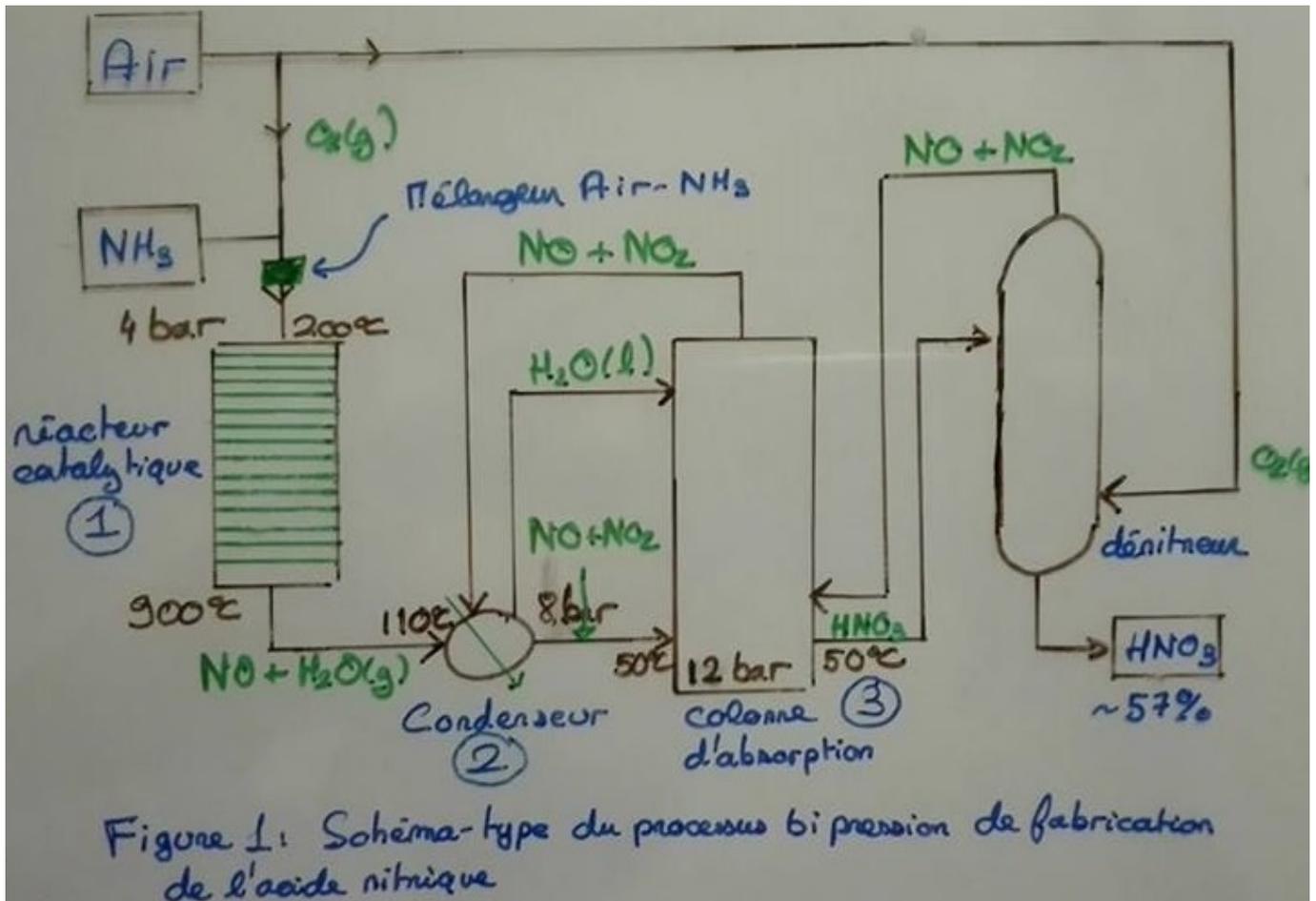
- Zone 3 : le dioxyde d'azote gazeux est comprimé jusqu'à une pression de 12 bar, il est refroidi et envoyé au pied d'une colonne d'absorption. L'eau est injectée en haut de la colonne et circule par des serpentins de refroidissement. La réaction de synthèse observée est :



↓ *C'est cool, vous savez maintenant à peu près comment on produit de l'acide nitrique à partir d'ammoniac et d'air. Mais ce qui nous intéresse, c'est de comprendre les décisions des ingénieurs (et chimistes !) sur les choix de pressions, températures, utilisation ou non de métaux,... Pour mieux comprendre tout ça, il va falloir introduire une notion très importante : les facteurs d'équilibre et la variance.*

1. mokayy

2. Pour cela, prendre le bouquin "Synthèse industrielle", le poser sur la table de la BU Agreg s'il n'y a pas des gateaux ou des bouquins non rangés, l'ouvrir à une page random et utiliser le procédé illustré sur cette page random.



1 Variance et déplacement d'équilibre

Pour toute la suite de cette leçon, on supposera que le système chimique est fermé, et que des équilibres chimiques existent dans ce système.

1.1 Facteurs d'équilibre et variance

Un système physico-chimique quelconque est défini par la connaissance de tous les constituants physico-chimiques présents et par la nature de tous les équilibres physiques (changement d'état) ou chimiques (réactions chimiques) entre eux. On cherche alors les paramètres influençant la position d'un équilibre.

Facteur d'équilibre^a : tout paramètre intensif dont la variation entraîne une évolution du système.

a. On appelle parfois ça paramètre d'influence

Le mot "intensif" vient d'apparaître ici : l'étude de la thermodynamique en prépa applique une distinction entre variables intensives et extensives. Ici, on pourrait très bien rechercher les variables extensives, mais on va préférer utiliser les variables intensives car ces dernières sont indépendantes de la taille du système. Vu que toute variable extensive est associée à une variable intensive (P et V, T et S,...), on peut alors limiter notre étude aux seules variables intensives.

Tous les paramètres intensifs d'un système ne sont pas facteurs d'équilibre : on verra ça par la suite là encore.

Variance : nombre nécessaire et suffisant de paramètres intensifs **indépendants** que l'expérimentateur peut choisir pour fixer totalement l'état d'équilibre d'un système.

Ce nombre noté v est égal aux nombre de paramètres intensifs X du système moins le nombre de relations indépendantes Y les reliant à l'équilibre. Donnons une valeur plus précise à X et Y :

Pour X , il a les paramètres physiques intensifs P et T ainsi que les N constituants physico-chimiques prenant part à des équilibres physiques ou chimiques indépendants déterminant l'équilibre final. Attention, une espèce liquide (ex : $H_2O(l)$) n'est pas le même constituant "physicochimique" que la même espèce sous forme solide ou gazeuse (H_2O

(g)). On considère de plus que tous les composés sont présents en quantité quelconque (réactifs ET produits). On a alors $X = N+2$.

Pour Y, deux relations à l'équilibre :

- Pour chaque phase, la somme des fractions molaires vaut 1. Cet ensemble de relations traduit la loi de conservation de l'élément chimique. (φ relations)
- Les activités sont telles que la loi d'action de masse³ est vérifiée. (k relations)

On a alors $Y = \varphi + k$. Attention, une réaction qui serait une combinaison linéaire d'autres réactions ne doit pas être comptabilisée.

1.2 Variance réduite, nombre de degrés de liberté

Très souvent, l'expérimentateur choisit des conditions de travail particulières sur le système, qui est alors contraint. Les contraintes rajoutent alors r relations supplémentaires indépendantes (ou enlève des degrés de liberté). On peut citer le choix de travailler à pression ou température fixée, ou le choix de mettre initialement des constituants dans des proportions non-quelconques (partir d'un mélange initial défini par exemple) ce qui rajoute une ou plusieurs relations entre leur fraction molaire dans l'état final.

En conclusion :

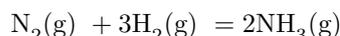
La variance est le **nombre maximal de degrés de liberté** d'un système. La variance réduite est le nombre effectif de degrés de liberté que peut encore fixer l'expérimentateur pour obtenir l'état d'équilibre.

De plus, il n'y a pas de formule "générique" pour le calcul de la variance, il faut dénombrer les équilibres, constituants, phases, contraintes à chaque calcul.

1.3 Applications

Appliquons ce que l'on vient d'introduire à notre procédé chimique :

- Pour l'étape dans la zone 1, il y a 4 constituants, une seule phase (gazeuse), et un équilibre. La variance est alors $v = 4 + 2 - 1 - 1 = 4$. On observe à l'entrée de l'unité que le mélange est constitué de NH_3 et de dioxygène seulement. Il y a alors une relation supplémentaire et la variance réduite est alors de 3. Il y a donc 3 degrés de liberté possibles⁴ pour fixer totalement l'équilibre : par exemple P, T, x_{NH_3} , et x_{NO_2} par exemple. Les industriels jouent sur P, T et x_{NH_3} en pratique (on justifiera le choix de x_{NH_3}).
- Prenons l'exemple de la synthèse de l'ammoniac, pour lequel on part uniquement des réactifs dans des proportions définies.



La variance est alors de $v = 3 + 2 - 1 - 1 = 3 + 1$ relation initiale donc le système est divariant. En fixant P et T, on fixe l'équilibre (et c'est très pratique pour un industriel de fixer P et T, paramètres sur lesquels il peut jouer plus facilement que d'autres!).

↓ *Maintenant que l'on sait comment fixer l'équilibre, il faut savoir comment jouer sur les paramètres que l'on fixe pour savoir de quelle façon ils vont influencer sur cet équilibre et dans quel sens surtout. Cela nécessite de savoir, lors d'une perturbation d'un état d'équilibre, le sens du déplacement d'équilibre et le nouvel état final, ce que nous allons voir juste en dessous.*

3. loi de Guldberg et Waage (1864), c'est pour montrer votre skill intellectuel que vous pouvez dire loi d'action de masse, ou plus simplement constante d'équilibre

4. Le système est alors trivariant ($v=3$). Un système tel que $v=2$ est divariant, monovariant pour $v=1$ et invariant pour $v=0$

2 Déplacement ou rupture d'équilibre

2.1 Cadre d'étude, définitions

On considère la situation suivante : l'équilibre chimique est réalisé, et l'expérimentateur souhaite déplacer cet équilibre vers la droite ou la gauche en agissant sur un des paramètres intensifs suivants : pression, température, fraction molaire d'un des constituants. L'objectif peut être d'augmenter le rendement d'une réaction chimique (non totale bien sûr) en cherchant les conditions qui permettent d'augmenter la quantité de produits et diminuer la quantité de réactifs introduits. L'expérimentateur peut aussi modifier les paramètres afin de provoquer une rupture d'équilibre : un des constituants disparaît alors du mélange.

Déplacement d'équilibre : Pour un système initialement à l'équilibre, on dit qu'il y a déplacement d'équilibre si la modification de l'un des facteurs de l'équilibre, les autres étant fixés, provoque l'évolution du système vers un nouvel état d'équilibre.

Rupture d'équilibre : Au cours du même type d'évolution, si le nouvel état d'équilibre n'est pas composé des mêmes constituants chimiques (apparition/disparition d'un constituant), le système chimique a changé d'état : on parle alors de rupture d'équilibre.

Exemple : Pour l'équilibre $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, le système est monovariant. Si on fixe la pression et que l'on fait varier la température, on va alors provoquer la disparition d'une des phases. On dit alors qu'il y a rupture d'équilibre (ceci se constate bien en regardant le diagramme (P,T) de l'eau : on se place à P fixée, il y a alors une seule température permettant l'équilibre précédent. Si on modifie cette température, l'équilibre est rompu et on se place dans un quadrant où seul un des deux constituants existe!).

2.2 Constante d'équilibre et quotient réactionnel

On se doute bien que le quotient réactionnel, qui caractérise l'état d'avancement d'une réaction. Regardons alors comment un système peut réagir face à une perturbation.

Considérons une perturbation du système par un facteur d'équilibre à température constante. La constante d'équilibre ne change pas mais il y a modification du quotient réactionnel. Il suffit alors de connaître la valeur de Q_r par rapport à K compte tenu de la perturbation :

- Si $Q_r < K \Rightarrow$ le déplacement se fait dans le sens 1 (consommation des réactifs)
- Si $Q_r > K \Rightarrow$ le déplacement se fait dans le sens 2 (consommation des produits)

L'équilibre sera alors atteint lorsque $Q_r = K$.

Considérons maintenant une modification de température. Il y a alors modification de la constante d'équilibre, et la nouvelle valeur de cette constante permet alors de déduire le sens d'évolution.

3 Optimisation d'un procédé chimique

Toute cette partie s'appuiera sur l'optimisation d'une réaction chimique (synthèse de l'ammoniac, incontournable) et d'un autre procédé chimique industriel : le procédé d'obtention de l'acide nitrique expliqué précédemment.

3.1 Optimisation des paramètres physiques P et T

3.1.1 Pression P

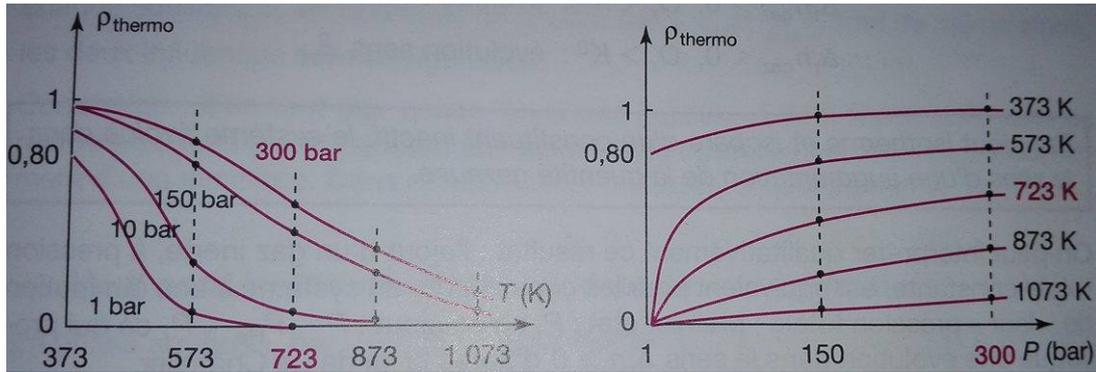
Le tableau ci-dessous indique des conditions opératoires réalisées dans la zone 1 en bas de l'unité.

Ce tableau est à interpréter avec prudence, cependant on remarque assez aisément que si la pression augmente fortement, le seuil de monoxyde d'azote produit diminue. Cela veut dire que la réaction dans l'unité est défavorisée lorsque la pression augmente. Nous expliquerons plus tard le choix des concentrations en ammoniac choisies. On admettra que celles-ci influent en peu sur la composition finale du système sur l'intervalle de variation. Prenons maintenant le cas de la synthèse de l'ammoniac, en visualisant les courbes suivantes donnant le rendement thermodynamique (sans considérations cinétiques) :

On remarque très clairement que lorsque la pression augmente, le rendement de la synthèse augmente.

Table 2: Typical parameter for the catalytic ammonia combustion [EFMA 1995, THIEMANN et al. 1991]

Pressure of NH ₃ combustion	NH ₃ concentration [Vol. %]	Temperature [°C]	yield of NO [%]
1–2 bar	< 13.5	840–850	97–98
3–7 bar	< 11.0	850–900	96–96.5
> 8 bar	< 11.0	900–950	95



Variation du rendement thermodynamique selon les diagrammes isobares et isothermes pour la réaction de formation de l'ammoniac (issu du Grécias)

Essays d'interpréter tous ces résultats : considérons un équilibre homogène gazeux. Ecrivons l'activité d'un gaz :

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = x_i \frac{P_{tot}}{P^\circ} = \frac{n_i}{n_{tot}} \frac{P_{tot}}{P^\circ} \tag{1}$$

On reporte cette formule dans la formule du quotient réactionnel :

$$Q_r = \prod_i \left(\frac{n_i}{n_{tot}} \frac{P_{tot}}{P^\circ} \right)^{\nu_i}$$

Donc, en isolant ce qui ne dépend pas de la pression totale, on a alors :

$$Q_r = P^{\sum \nu_i} \prod_i \left(\frac{n_i}{n_{tot} P^\circ} \right)^{\nu_i} \tag{2}$$

Partons d'un état d'équilibre tel que $Q_r=K$. Notons $\Delta_r n_{gaz} = \sum \nu_i$. Considérons une augmentation de la pression P :

- Si $\Delta_r n_{gaz} > 0$, alors Q_r augmente et devient plus élevé que K. Donc l'équilibre évolue dans le sens indirect, c'est-à-dire dans le sens d'une diminution du nombre de moles gazeuses.
- Si $\Delta_r n_{gaz} < 0$, alors Q_r diminue et devient plus petit que K. Donc l'équilibre évolue dans le sens direct, c'est-à-dire dans le sens d'une diminution du nombre de moles gazeuses.
- Si $\Delta_r n_{gaz} = 0$, alors P n'est pas facteur d'équilibre

En conclusion :

A température constante, une augmentation de la pression totale déplace un équilibre chimique dans le sens de la disparition de quantité de matière en phase gazeuse **Loi de Le Châtelier**

. Reprenons notre procédé d'acide nitrique, on remarque que $\Delta_r n_{gaz} = 1$ pour la zone 1, donc l'équilibre est bien favorisé pour des pressions plus basses. Pour la zone 2, $\Delta_r n_{gaz} = -1$, la pression doit être plus élevée, ce qui est bien le cas. Dans la dernière zone, $\Delta_r n_{gaz} = -2$, l'influence de la pression est d'autant plus grande et la pression est là encore plus élevée.

5. Oui je sais les P,T les Δ_r doivent être droits, mais c'est mon poly et j'ai la flemme de rajouter partout des environnements mathrm

3.1.2 Température T

Reprenons la synthèse de l'ammoniac. Celle-ci est favorisée à basse température. Pour l'étape 1 de l'acide nitrique, la température semble peu élevée en entrée de l'unité, ce qui indique que les expérimentateurs ont préféré une basse température. Remarquons tout de même une augmentation de la température très significative en bas de l'unité.

La loi de Van't Hoff permet d'interpréter ces résultats. Elle relie la variation de la constante d'équilibre avec la température, pour un équilibre chimique (à pression fixée) :

$$\frac{d \ln(K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (3)$$

Une réaction dite **endothermique**⁶ (resp. **exothermique**) absorbe (resp. libère) de la chaleur et $\Delta_r H^\circ > 0$ (resp. $\Delta_r H^\circ < 0$). On en conclut que :

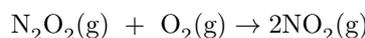
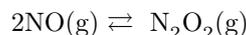
A pression constante, une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique.

Pour la synthèse de l'ammoniac, $\Delta_r H^\circ = -92,38$ kJ/mol à 298 K, donc la réaction est exothermique et il faut opérer préférentiellement à basse température. Pour l'étape 1 de la synthèse, $\Delta_r H^\circ = -908$ kJ/mol à 298 K. Là aussi, cette réaction est favorisée à basse température. Cependant, elle est fortement exothermique, donc il est normal d'observer une augmentation de température au sein de l'unité.

↓ *Cependant, au delà des considérations thermodynamiques, d'autres paramètres cinétiques entrent en compte, les réactions étant souvent défavorisées à température basse. Nous allons voir sur deux exemples comment le critère cinétique influe sur l'optimisation d'un procédé chimique*

3.2 Optimisations cinétiques

Considérons l'étape 2 du procédé bipression. La réaction de formation du dioxyde d'azote est exothermique, donc favorisée à basse température. Mais on peut regarder la cinétique de la réaction :



Le premier équilibre de constante d'équilibre K_1 est rapidement établi et l'acte élémentaire de la deuxième réaction possède la constante de vitesse k_2 . On peut montrer que la loi de vitesse s'écrit alors :

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{RTK_1k_2}{P^\circ} [\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad (4)$$

On a alors une dépendance de la vitesse en $1/T^2 \times e^{-1/T}$. Une étude plus poussée montre que la vitesse est une fonction décroissante de la température dans un grand intervalle de température. Donc là aussi, la réaction est favorisée pour une température plus faible. Attention, l'équilibre n'est pas déplacé ici, la réaction est juste plus rapide, ce qui constitue aussi une optimisation du procédé, l'idéal étant d'avoir une réaction rapide et plutôt quantitative au moindre prix (éviter de devoir chauffer par exemple).

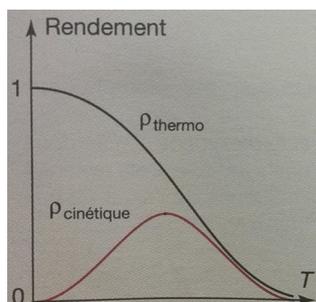
Intéressons nous à la synthèse de l'ammoniac. Celle-ci est favorisée à basse température. Mais, comme le montre le graphique ci-dessous, la vitesse de réaction est quasi-nulle à faible température. Il faut donc un compromis entre les deux, choisir une température intermédiaire.

Une dernière optimisation cinétique est possible : reprenons l'étape 1. Il y a une autre réaction qui peut s'y produire :



Cette réaction parasite est en compétition avec celle que nous avons écrite au départ. L'étude thermodynamique montre que l'oxydation de l'ammoniac mène préférentiellement au diazote, plutôt qu'au monoxyde d'azote. Il faut donc utiliser la cinétique pour empêcher cette réaction. C'est la raison pour laquelle les industriels utilisent des plaques en platine rhodié, un catalyseur sélectif qui accroît considérablement la vitesse de la réaction souhaitée.

⁶ L'endo est une figure de gymnastique s'effectuant à la barre fixe pour les hommes, et aux barres asymétriques pour les femmes. Il s'agit d'un grand tour avant (lune) sur la barre, jambes écartées et corps en fermeture complète. Je vous laisse conclure sur la signification d'endothermique



Variation du rendement thermodynamique et cinétique en fonction de la température pour la réaction de formation de l'ammoniac

3.3 Optimisation de paramètres chimiques

L'optimisation concerne ici l'ajout de constituants actifs (participant à un équilibre chimique) ou inactifs (ne participant pas à un équilibre chimique), ou l'influence des proportions initiales. La règle générale pour l'étude de ces cas est de regarder la variation du quotient réactionnel lors de l'ajout d'un constituant, et à partir de cette variation, regarder comment l'équilibre va se déplacer.

3.3.1 Influence des proportions initiales

Prenons l'exemple de la synthèse de l'ammoniac : On rappelle que le système est trivariant, on peut alors fixer trois facteurs d'équilibre. Considérons P et T constantes, il ne reste qu'un paramètre pour déterminer complètement l'état d'équilibre du système. Industriellement, on cherche à obtenir le plus d'ammoniac possible, donc on va chercher des conditions initiales telles que la fraction molaire en NH_3 est maximale. Ecrivons la constante d'équilibre :

$$K = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^2} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2 \quad (5)$$

Ecrivons maintenant la différentielle logarithmique :

$$\frac{d \ln K}{dK} = 2 \frac{dx_{\text{NH}_3}}{x_{\text{NH}_3}} - \frac{dx_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2}} - 3 \frac{dx_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2}} - 2 \frac{dP}{xP} \quad (6)$$

Or, la température et la pression sont fixées, et l'on recherche une fraction molaire en ammoniac maximale donc $dx_{\text{NH}_3} = 0$. Il reste que :

$$\frac{dx_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2}} + 3 \frac{dx_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2}} = 0 \quad (7)$$

De plus, la somme des fractions molaires étant égale à 1, on obtient :

$$dx_{\text{N}_2} = -dx_{\text{H}_2} \quad (8)$$

En combinant les deux équations précédentes, on obtient alors :

$$x_{\text{H}_2} = 3x_{\text{N}_2} \quad (9)$$

Les proportions initiales à introduire pour maximiser⁷ l'obtention d'ammoniac sont donc les proportions stoechiométriques ! En fixant ce paramètre, on peut connaître l'équilibre chimique.

3.3.2 Influence de l'ajout de constituants

Comme expliqué précédemment, il faut regarder simplement comment évolue le quotient réactionnel. On ne fera pas un détail de toutes les possibilités (ajout d'un constituant en phase gazeuse, liquide, solide, qu'il soit actif ou non). C'est beaucoup trop long, et en soit ce ne sont que des calculs. On va cependant en développer un seul qui va nous aider par la suite : l'ajout actif isotherme d'un soluté en phase aqueuse. Considérons un équilibre en phase aqueuse. Le quotient réactionnel s'écrit donc :

7. On a obtenu un extremum, mais c'est effectivement un maximum en considérant les cas limites

$$Q_r = \prod_i \left(\frac{C_i}{C_i^o} \right)^{\nu_i} \quad (10)$$

On ajoute un constituant i à **volume constant**. Dans ce cas, la concentration du constituant varie, indépendamment des autres concentrations. On peut par exemple appliquer une différentielle logarithmique au quotient réactionnel, soit :

$$\frac{dQ_r}{Q_r} = \nu_i \frac{dC_i}{C_i} \quad (11)$$

Donc si on ajoute un réactif ($\nu_i < 0$), le quotient réactionnel diminue, donc l'évolution se fait dans le sens de la consommation du réactif. De même, si on ajoute un produit, le système évolue dans le sens de la consommation du produit.

L'introduction à **température et volume constants** d'un soluté actif du bilan dans un système réactionnel en équilibre entraîne une évolution du système dans le sens de la consommation de l'espèce introduite

Remarque importante pour la suite : Cela veut dire par exemple (au hasard) que si on retire un produit, d'après la formule (11) le quotient réactionnel diminue donc on évolue dans le sens direct ! C'est d'ailleurs ce qu'on essaiera de faire dans la partie suivante.

3.4 Autres types d'optimisation

Dans un dernier temps, nous allons voir quelques autres optimisations possibles du procédé d'obtention de l'acide nitrique.

Les différentes unités du procédé sont reliées entre elles : en haut de la colonne d'absorption, les oxydes d'azote reviennent dans le condenseur. Cela permet de faire un recyclage des gaz qui n'ont pas encore réagi pour donner de l'acide nitrique, afin d'augmenter au maximum le rendement. **Optimisation en terme de rendement, pureté, sélectivité**

Le dénitreur est placé en bout de chaîne. Vu qu'il y a de l'eau dans le mélange, les oxydes d'azotes peuvent se dissoudre dedans, et ainsi polluer d'une part le mélange produit, et d'autre part peuvent s'échapper ultérieurement du mélange et ainsi polluer l'air. On envoie donc de l'air qui permet de retransformer le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote, de réduire la proportion de ces oxydes (je ne sais pas trop comment ça fonctionne) dans l'eau et de les réinjecter dans les unités précédentes. **Optimisation environnementale (entre autres)**

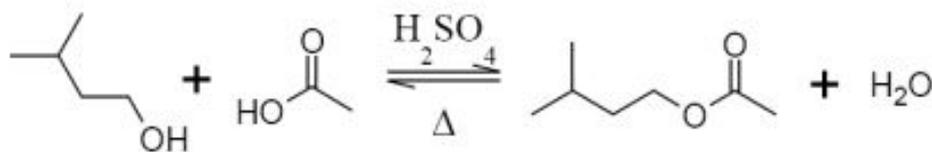
Le tout premier tableau indique la proportion en ammoniac prise pour la réaction. En réalité, on peut effectuer un calcul semblable d'optimisation de la proportion en ammoniac initiale pour avoir le maximum de monoxyde d'azote. On obtient une fraction molaire en ammoniac de 0.15. Cependant, à ce taux, l'ammoniac et l'air forment un mélange explosif ! Il faut donc travailler à une fraction molaire plus faible pour d'une part éviter des zones locales qui pourraient atteindre la limite d'explosivité, mais ne pas descendre trop bas pour quand même favoriser au mieux la réaction. C'est pour cette raison que les fractions en ammoniac sont celles notées dans le tableau (Pour 1-2 bars, il y a peu de danger donc le pourcentage en ammoniac peut être plus élevé). **Optimisation en terme de risques**

4 De l'industrie au laboratoire : l'estérification

⁸ Maintenant que l'on a vu ce que pouvaient donner les optimisations industrielles, allons voir du côté du laboratoire, tout en gardant en tête les optimisations industrielles que l'on souhaite avoir.

On va s'intéresser à une réaction d'estérification. 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. La réaction que l'on considère ici est celle entre l'alcool isoamylique (3-méthylbutan-1-ol) et l'acide éthanoïque :

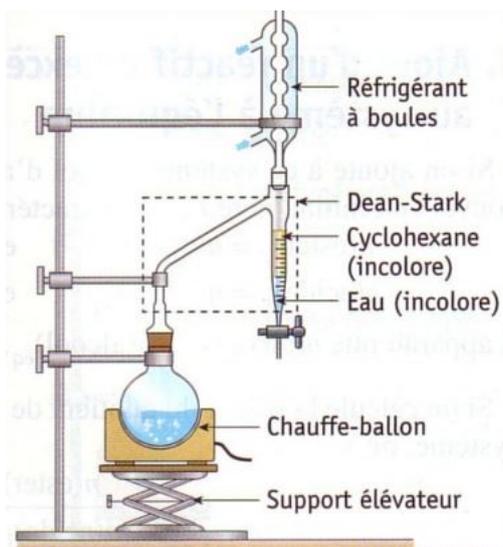
8. La suite est grandement recopiée d'une leçon de l'année dernière - merci Paul Haddad -



Le rendement général de la réaction d'estérification, en partant d'un alcool primaire et d'un acide carboxylique est de 67 % (et moins en partant d'alcools secondaires et tertiaires). Au laboratoire, tout comme dans l'industrie, on va d'une part utiliser préférentiellement des alcools primaires, puis d'autre part chercher à optimiser la réaction :

- Chauffer, mais la réaction est athermique donc T n'est pas un facteur d'équilibre du système. Le chauffage ne permettra que d'améliorer la cinétique, ce qui est quand même souhaitable industriellement
- Se placer en milieu acide, l'acide sulfurique fait alors office de catalyseur, mais là encore pas d'optimisation en terme de rendement
- La pression n'est pas non plus facteur d'équilibre (les phases sont condensées)
- On peut ajouter alors un des réactifs en excès soit éliminer un produit. L'ajout en excès de réactif aurait un coût supplémentaire, ce qui n'est pas idéal pour un industriel⁹.

L'élimination des produits semble alors la solution la plus adaptée, et vu que la réaction d'estérification produit de l'eau, c'est elle que l'on va éliminer.



Synthèse de l'éthanoate d'éthyle

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.

Le nouveau rendement obtenu est alors de 75%, j'espère faire aussi bien (et surtout avoir le temps d'avoir un rendement), ce qui prouve qu'on a bien déplacé l'équilibre! En revenant une dernière fois sur le procédé d'acide nitrique, le condenseur déplace aussi l'équilibre car l'eau formée part de suite dans la colonne d'absorption!

9. Polluer osez, mais rajouter des réactifs en excès, Jamais jamais jamais!

Conclusion

Optimiser un procédé chimique peut se révéler compliqué : il faut prendre en compte énormément de facteurs différents, et les relier ensemble de manière à répondre à un cahier des charges souvent strict : oui, il faut le meilleur rendement, mais par souci énergétique, de temps, économique, environnemental l'optimisation ne sera pas le meilleur rendement mais une combinaison de différents facteurs. L'introduction de paramètres tels que la variance et l'étude des modifications des facteurs d'équilibre sur les systèmes physico-chimiques ont pu mettre en exergue des lois permettant simplement de déplacer l'équilibre. Que ce soit au laboratoire ou dans l'industrie, il faut évidemment comprendre les choix des paramètres, ce que l'on a essayé de faire au travers d'une synthèse dont le procédé semblait *a priori* difficile à comprendre. Une ouverture possible ? Peut-être sur la compréhension des phénomènes catalytiques, comprendre l'effet du platine rhodié sur les réactions par exemple.

Questions, commentaires, questionnement sur pourquoi Karen achète des bouteilles de bière de 15 cl (ouioui),

Je profite de ce petit endroit pour envoyer un message de courage à tout le monde ! Ca me fait vraiment plaisir qu'on soit pas mal soudés pour l'agrégation et j'espère que ça va continuer pour qu'on arrive à tous se motiver pour réussir au mieux cette année difficile !!