

LC28 : Optimisation d'un Processus de Synthèse Industrielle

Gauthier Rousseau, Diane Micard

1^{er} février 2014

Bibliographie :

- Dulaurens, Durupthy Physique- Chimie TS
- *400 Manipulations de Chimie organique commentées*
JP Bayle
- *Dossier technique de l'ingénieur : Procédés Chimiques*
j5860
- JFLM 2

Prérequis :

- Estérification : Lycée
- Polymères Lycée
- Nucléophilie
- cinétique
- thermodynamique des équilibres chimiques

Table des matières

1	I. OPTIMISATION DE LA RÉACTION D'ESTÉRIFICATION	2
1.1	Rendement d'un protocole non optimisé	2
1.2	Étude comparative de protocoles <i>Activité p494 Dulaurens</i>	3
1.3	Déplacement d'équilibre par élimination d'eau	3
2	II. ÉTUDE D'UN PROCÉDÉ INDUSTRIEL	4
2.1	Mécanisme	4
2.2	Description de l'installation	5
2.3	Points optimisés	5
2.4	Stockage de la résine	5
3	III. COPOLYMÉRISATION	6
3.1	Principe	6
3.2	Produits utilisés en industrie	6
4	AGIR EN FONCTIONNAIRE ÉTHIQUE ET RESPONSABLE	7
4.1	Responsabiliser	7
4.1.1	sécurité	7
4.1.2	solidarité	7
4.1.3	citoyenneté	7
4.2	Transmettre la vocation scientifique	7

INTRODUCTION

Au Lycée ou en classe préparatoire, il est obligatoire de réaliser des TP, durant lesquels sont synthétisés différents produits. Souvent ces produits sont des produits effectivement synthétisés dans l'industrie mais les protocoles opératoires sont eux optimisés pour produire de faibles quantités. Pourtant on fait quand même attention dans ces protocoles à l'environnement et au gaspillage. L'industrialisation de la chimie a nécessité l'optimisation de tous les protocoles de réaction, et cette optimisation est d'autant plus importante que les quantités sortant des usines sont grandes. En effet les pressions économiques de rentabilité du produit de la réaction et les normes de développement durables font qu'il est aujourd'hui nécessaire de pouvoir synthétiser un produit avec les contraintes suivantes :

- Faible coût de production
- Bon rendement horaire
- limitation des sous produits
- Faible coût énergétique

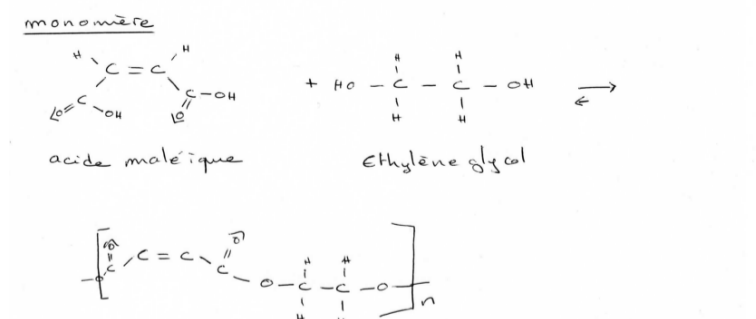
Nous allons, au cours de cette leçon, étudier quelques éléments qui permettent l'optimisation des processus de synthèses industrielles. Pour cela, nous nous appuierons sur l'industrie des polymères et plus précisément la synthèse des polyesters insaturés. En France, la production avoisine les 80kt par an et le marché des polyesters insaturés représente 34 % du marché mondial autant dire que les polyesters sont un des piliers de l'économie européenne. Les polyesters sont principalement utilisés dans le bâtiment, l'automobile et la construction navale (résines pour les coques, accastillage ...). L'un de leur intérêt est la possibilité de stockage sous forme de résine que l'on pourra durcir à l'aide d'agents réticulant. Ces polymères permettent

ainsi la fabrication d'objets moulés à la chaîne entraînant une baisse des coûts de production de ces objets initialement faits main.

Dans cette séquence nous réutiliserons les acquis de Lycée sur les polymères en apportant les connaissances de réactivité en chimie organique vues en classe préparatoire.

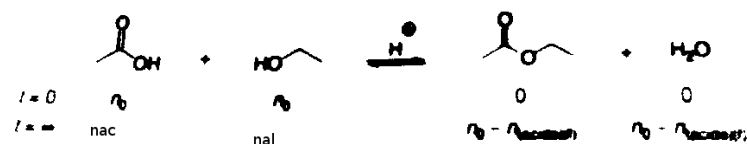
Manip : réalisation d'un polyester (tube à essai)

Commençons par s'intéresser à une réaction d'estérification simple avant de regarder le cas des polymères.



1 I. OPTIMISATION DE LA RÉACTION D'ESTÉRIFICATION

1.1 Rendement d'un protocole non optimisé



Rendement Manip : Mesure de la constante de réaction d'une réaction d'estérification : Synthèse de l'éthanoate d'éthyle

Protocole :

- introduire les réactifs dans un milieu mélange (équimolaire)
- ajouter de l'acide (catalyseur)
- chauffer à reflux pendant une heure
- titrer à froid un prélèvement par de la soude en présence de phénolphtaléine. On dose alors le catalyseur et l'acide carboxylique restant, il faut donc penser à retirer la quantité de catalyseur introduite.

Hypothèses :

- On suppose que le volume au moment du prélèvement est la somme des volumes introduits.
- On assimile les activités des composants aux concentrations.

On a alors :

$$\begin{aligned}
 n_{\text{ester}}^f &= n_{\text{eau}}^f = n_{\text{acide}}^0 - n_{\text{acide}}^f \\
 n_{\text{acide}}^f &= n_{\text{acidesolution}}^f - n_{\text{catalyseur}}^0 \\
 K &= \frac{n_{\text{ester}}^f n_{\text{eau}}^f}{n_{\text{alcool}}^f n_{\text{acide}}^f} = \frac{(n_{\text{ester}}^f)^2}{(n_{\text{acide}}^f)^2}
 \end{aligned}$$

Valeurs expérimentales : Détermination de la quantité d'acide sulfurique introduite par dosage (titrage d'un prélèvement de 0,5mL d'acide sulfurique dilué dans 10mL d'eau :

$$\begin{aligned}
 C_{\text{HO}} &= 1 \text{ mol.L}^{-1} \\
 V_{\text{eq}} &= 18.20 \pm 0.03 \text{ mL} \\
 n_{\text{acide}} &= 18.20 \pm 0.03 \text{ mmol}
 \end{aligned}$$

Détermination de l'état final de la réaction par dosage par la même solution de soude

$$\begin{aligned}
 V_{eq2} &= 17.30 \pm 0.03 \text{ mL} \\
 n_{titrage} &= 17.30 \pm 0.03 \text{ mmol pour } 5 \text{ mL} \\
 n_{acidesolution}^f &= n_{titrage} \frac{V_{tot}}{5 \text{ mL}} \\
 &= 0.070 \text{ mol} \pm 0.001 \\
 n_{acide}^f &= 0.052 \text{ mol} \pm 0.001 \\
 n_{ester}^f &= 0.119 \text{ mol} \pm 0.001 \\
 rdt &= 69.5\%
 \end{aligned}$$

Cette expérience montre que la réaction d'estérification n'est pas totale : le rendement n'est donc pas optimal. Comparons alors d'autres protocoles pour voir quels facteurs permettent de jouer sur le rendement horaire, le rendement thermodynamique et le rendement monétaire.

1.2 Étude comparative de protocoles *Activité p494 Dulaurens*

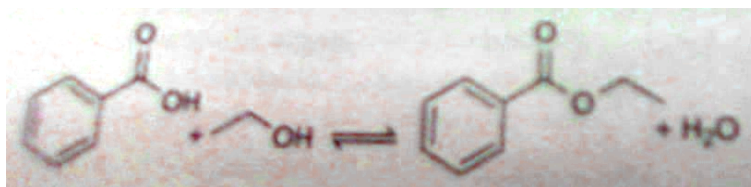


FIGURE 1 – Réaction d'estérification de l'arôme de groseille

Voici quelques protocoles permettant la comparaison de différents effets sur le rendement. Dans toutes les expériences la quantité d'acide carboxylique et le temps de réaction sont les mêmes.

Manip	1	2	3	4	5	6
T	70	70	70	25	70	70
Solvant	ethanol	Toluene	ethanol	ethanol	ethanol	ethanol
agitation	oui	oui	non	oui	oui	oui
catalyseur	H_2SO_4	APTS	Nafion	H_2SO_4	APTS	Nafion
rdt (%)	60	20	55	10	65	70

On remarque alors quatre paramètres se dégager :

- le solvant : Dans le cas où le solvant est le toluène, l'éthanol n'est pas en large excès, l'équilibre thermodynamique est moins déplacé dans le sens de la formation de l'ester le rendement thermodynamique est diminué.
- l'agitation : elle permet une homogénéisation de la solution et assure ainsi une bonne mise en contact des réactifs : on joue ici sur la cinétique de la réaction
- le chauffage : En chimie il joue plusieurs rôles : il influence la cinétique de réaction en modifiant la constante de vitesse selon la loi d'Arrhénius. Mais il peut aussi influencer la thermodynamique en modifiant la constante d'équilibre. Dans le cas d'une réaction d'estérification, souvent athermique, ce levier n'est pas présent. L'influence de la température est donc purement cinétique ici → amélioration du rendement horaire.
- le catalyseur : son action est réduite à une influence cinétique. On remarque l'influence assez spectaculaire du catalyseur sur le rendement horaire : le rendement peut varier de 10%.

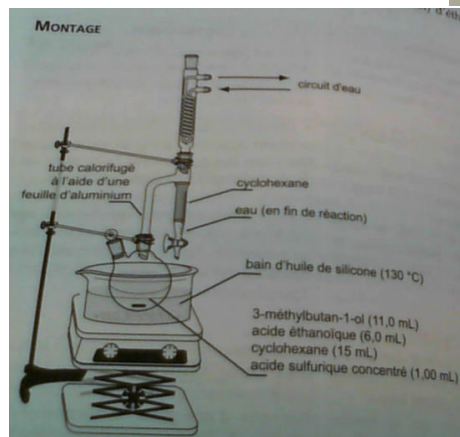
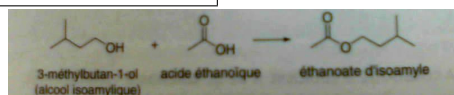
Rendement coût horaire Au vu du tableau précédent nous remarquons que le meilleur rendement horaire est obtenu en utilisant un solvant-réactif (éthanol), un chauffage à 70 degrés (pas plus sinon on vaporise l'éthanol) et un catalyseur à base de Nafion. Le Nafion, très pratique car il a l'avantage de rester solide tout au long de la manipulation (il est donc facile à récupérer et à séparer des produits), mais il reste un produit cher (106 euros/500mg) comparé à l'acide sulfurique (5.2euros/250g). L'industriel devra donc ici faire un choix de protocole en fonction de ses attentes.

1.3 Déplacement d'équilibre par élimination d'eau

Le déplacement d'équilibre utilisé dans le protocole précédent n'est pas toujours favorable, c'est par exemple le cas si le réactif en question coûte très cher. On a alors recours à un Dean Stark qui permet une rupture d'équilibre : le montage

permet l'extraction d'un des produit du mélange réactionnel empêchant ainsi l'équilibre de se produire.

manip : Dean stark, Synthèse de éthanoate d'isoamyle



principe : L'eau, produit de la réaction, s'évapore par chauffage, elle est recondensée par le réfrigérant et retombe dans le Dean Stark rempli de cyclohexane. L'eau étant plus dense que le cyclohexane, elle tombe au fond du Dean Stark où elle se retrouve piégée. Un volume égal à celui nouvellement occupé par l'eau déborde du Dean Stark pour retourner dans le milieu réactionnel qui fonctionne ainsi à volume constant. En réalité la vapeur qui se recondense n'est pas constituée que d'eau : il s'agit d'un hétéroazeotrope eau/cyclohexane.

Rendement On peut mesurer le rendement de deux façons :

- la première revient à mesurer le volume d'eau formé. En effet la quantité d'eau formée est comme précédemment égale à la quantité d'ester formé. Cependant cette méthode n'est pas très précise. Tout d'abord parce que d'autres produits que l'eau peuvent se trouver dans la phase aqueuse et deuxièmement parce que l'ester contenu dans le ballon n'est pas pur : il beigne dans un solvant. Pour calculer le rendement de la synthèse il faut considérer le rendement des étapes de purification.
- la deuxième façon de faire sera donc de peser le produit fini après les différentes étapes de purification.

Les étapes de la purification sont une décantation après lavage à l'eau distillée qui permet de séparer les réactifs (phase aqueuse) de l'ester en solution dans le cyclohexane et d'une évaporation du solvant cyclohexane.

Valeurs expérimentales :

$$\begin{aligned}
 m_{\text{ballonvide}} &= 91.872 \pm 0.001g \\
 m_{\text{Ballon+produit}} &= 101.94 \pm 0.001g \\
 m_{\text{produit}} &= 10.068g \\
 M_{C_7H_{14}O_2} &= 130.2g\text{mol}^{-1} \\
 n_{\text{ester}} &= 0.077mol \\
 rdt &= 77\%
 \end{aligned}$$

Inconvénients pour une synthèse industrielle Ce système demande de travailler avec une quantité importante de solvant ce qui n'est pas très bon pour l'environnement (nocif) ni même rentable! Nous verrons dans une deuxième partie quelles solutions industrielles ont été trouvées.

2 II. ÉTUDE D'UN PROCÉDÉ INDUSTRIEL

2.1 Mécanisme

voir figure 2

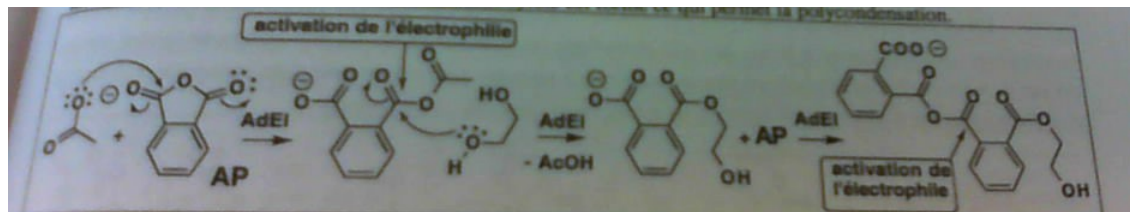


FIGURE 2 – mécanisme de polyesterification

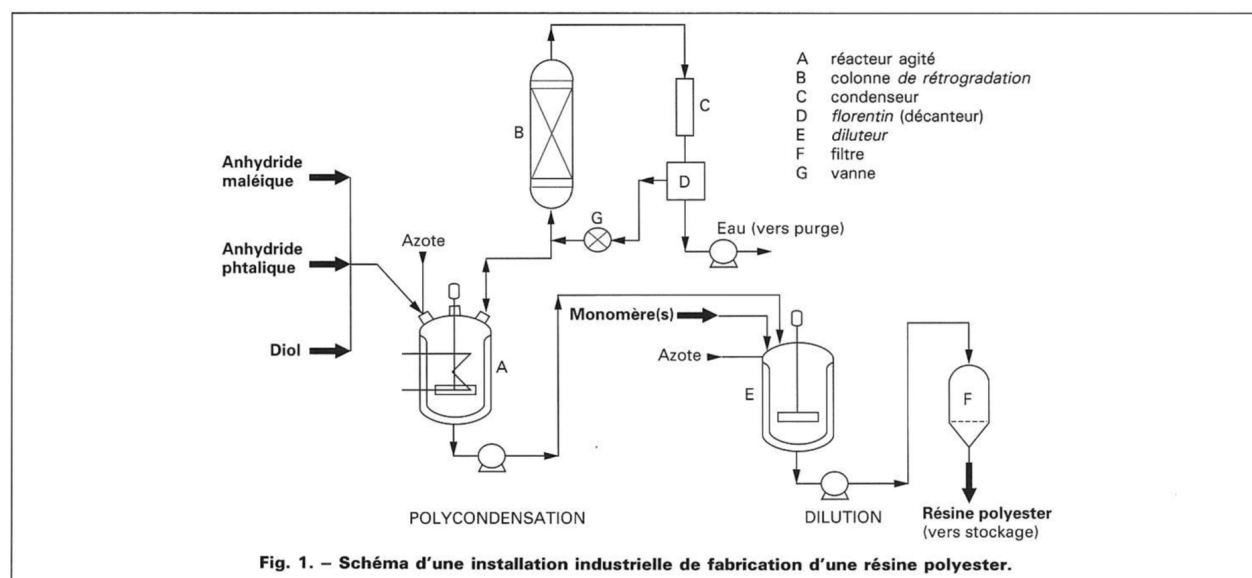


FIGURE 3 – Installation industrielle

2.2 Description de l'installation

Description : Dans un réacteur agité on chauffe sous atmosphère inerte en excès de diol. La vapeur, composée d'eau et de diol est traitée par les compartiments B,C,D,G. L'eau est extraite et le diol est reversé dans le réacteur. Cette partie de l'installation est donc équivalente au Dean Stark :

- la colonne de rétrogradation B est équivalente à la colonne de vigreux
- Le condenseur C est l'équivalent du réfrigérant
- et le florentin représente la partie du Dean Stark qui récupère l'eau.

Le polymère est ensuite extrait du réacteur pour être introduit dans le réacteur E où il va être dilué par un monomère (souvent du styrène) pour former la résine qui pourra être stockée. On ajoute enfin en F des inhibiteurs de réaction qui permettent d'éviter la réticulation non contrôlée du polymère. On donne au diluant le nom de monomère car il va permettre la réticulation radicalaire de la résine dans l'étape de durcissement. La résine ainsi obtenue est formée de chaînes linéaires de polyesters insaturés, cette résine est thermoplastique.

Manip : Faire fondre le polymère synthétisé en introduction

2.3 Points optimisés

Déplacement d'équilibre Ici le déplacement d'équilibre est double : le diol est introduit en excès et un système de Dean Stark permet l'évacuation de l'eau produit de réaction. L'atmosphère N_2 anhydre permet d'augmenter la pression de saturation de la vapeur d'eau et donc de mieux l'extraire du milieu, elle permet aussi de ne pas apporter d'eau au milieu.

Cinétique Ici la cinétique n'est augmentée que par chauffage. Il est cependant possible d'améliorer cette cinétique en utilisant des catalyseurs.

En effet, comme nous l'avons vu précédemment les catalyseurs acides sont souvent utilisés dans les réactions d'estérification.

2.4 Stockage de la résine

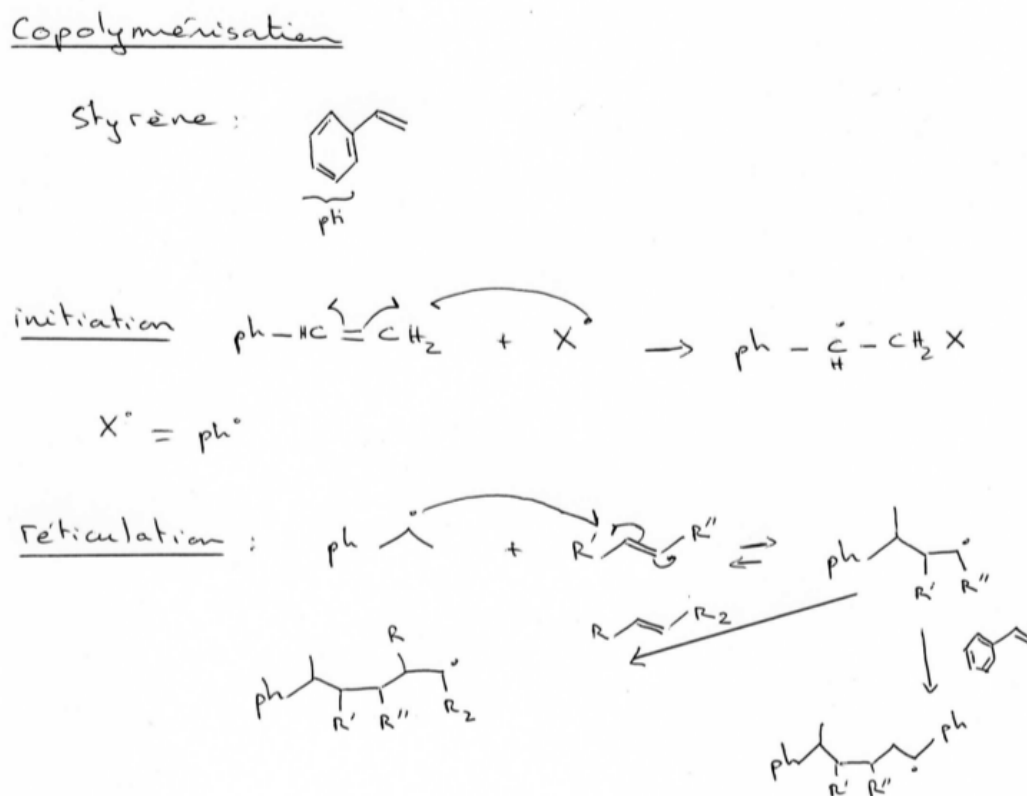
La résine est diluée dans le monomère à laquelle on ajoute des inhibiteurs pour stopper la réaction. Ces inhibiteurs sont :

- absorbeur UV pour éviter la formation de radicaux
- antioxydants pour éviter l'oxydation par O_2
- stabilisants divers

3 III. COPOLYMÉRISATION

3.1 Principe

Principe Industriel Nous avons désormais une résine thermoplastique assez fluide, ce que nous voulons c'est obtenir une surface solide comme la coque d'un bateau. Il va donc falloir donner une structure 3D au polymère. Pour se faire, le constructeur ajoute à la résine un durcisseur dont nous détaillerons la nature plus tard. Le moule de la coque est recouvert de fibre de verre puis le tout est imprégné du mélange résine-durcisseur. Au bout de quelques heures, la résine est sèche et la coque a durci prête à être démoulée.



Principe chimique Le durcisseur est un mélange de plusieurs composants que l'on peut classer en deux catégories : des initiateurs de radicaux et des accélérateurs de décomposition.

Les initiateurs de radicaux permettent la polymérisation radicalaire du styrène et des insaturations du polyester. Les chaînes linéaires de polyester vont alors être réticulées selon le mécanisme de la figure 3.1

Le problème de ce type de construction industrielle est que la température des ateliers est souvent comprise entre 15 et 23 degrés or il n'existe pas d'initiateur de radicaux se décomposant bien dans cette gamme de température. L'idée de mettre le moule dans un four semble un peu difficile à mettre en place étant donné la taille du moule. La solution est donc d'utiliser des accélérateurs de décomposition des radicaux. Ils sont spécifiques au radical employé.

La plus grande difficulté dans l'élaboration du polymère durci, appelé Gel Coat dans le cas des coques de bateau, est de gérer les proportions des différents produits. En effet si la réaction est trop rapide la résine va prendre en masse avant que l'industriel n'ait pu la déposer dans le moule. Si au contraire la réaction est trop lente le rendement horaire de production va diminuer et des risques de coulée de résine vers le fond du moule sont à craindre.

3.2 Produits utilisés en industrie

Les initiateurs de radicaux utilisés en industrie sont des peroxydes organiques du type peroxyde de benzoyle. Les accélérateurs sont eux habituellement des sels métalliques, des amines tertiaires ou des dérivés soufrés.

CONCLUSION

Au cours de cette séquence nous avons vu et utilisé deux leviers d'optimisation de processus chimiques : l'amélioration de la cinétique de la réaction par utilisation d'un chauffage, d'agitation, et de catalyseur et le déplacement d'équilibre via la mise en excès d'un des réactifs ou l'utilisation d'un Dean stark. Mais nous aurions pu voir d'autres méthodes : nous avons fait le choix de chercher à optimiser une réaction chimique à partir de réactifs fixés mais nous aurions pu aussi optimisé le processus en changeant les réactifs de manière à augmenter la réactivité. Nous aurions aussi pu changer la manière de chauffer : en ce moment le chauffage par microonde est de plus en plus utilisé. Il y a donc de nombreux moyen d'améliorer les rendements mais ce n'est pas toujours ce qui est voulu : les directives européenne prennent de plus en plus en compte les considérations environnementales, et la chimie verte est de plus en plus prise en compte et reconnue. Maintenant que nous avons vu la partie optimisation des rendements, une séquence sur l'optimisation verte des protocoles pourrait être mise en place afin de compléter ce discours sur la chimie industrielle.

4 AGIR EN FONCTIONNAIRE ÉTHIQUE ET RESPONSABLE

4.1 Responsabiliser

L'essence même du métier de professeur est de former des citoyens responsables et capables de comprendre au mieux le monde dans lequel ils évoluent afin de pouvoir exercer pleinement leur citoyenneté. Pour réaliser cette mission d'éducation, le professeur dispose de ses heures de cours et de TP avec ses élèves. Même si au premier abord les situations rencontrées en classe semblent bien loin de la vie en dehors de l'établissement, sensibiliser les élèves à la sécurité, à la solidarité est une manière de les responsabiliser. Cependant comment réaliser ces concepts dans une salle de classe ? C'est ce que nous allons voir maintenant en commençant par l'aspect sécurité.

4.1.1 sécurité

- Blouse et lunette : → utilisation d'acide concentré comme catalyseur
- Se protéger soi-même mais aussi prendre en compte les autres : les protéger lors de déplacement de produit (bouchons fermés)
- protéger les futurs utilisateurs en signalant par exemple un bain d'huile de chauffage dans lequel de l'eau serait tombée par accident. Les élèves doivent prendre la responsabilité de leurs erreurs pour protéger les suivants.
- Attention à l'odeur en chimie : l'estérification est souvent utilisée pour la préparation d'arômes comme c'est le cas pour l'arôme de Banane que nous avons synthétisé dans le Dean Stark. Les élèves ne doivent pas pour autant respirer profondément les vapeurs de leur produits il faut les responsabiliser face aux risques des solvants utilisés en chimie organique.

4.1.2 solidarité

La sécurité dans un laboratoire étant très importante il est primordial que les élèves développent un comportement d'entraide plutôt que de compétition qui pourrait engendrer des négligences. Et il est du devoir du professeur de permettre ce climat en permettant par exemple aux différents binômes de coopérer sur un protocole.

- les expériences mises en place dans I relèvent de protocoles simples. Inciter les élèves à trouver en quoi ils sont optimisés et à en discuter entre eux et à se réexpliquer les protocoles jusqu'à chaque élève du groupe puisse exposer les idées du groupe . Developpe l'échange.

4.1.3 citoyenneté

Cette discussion autour des protocoles peut aussi servir d'éveil du sens critique. La partie II industrielle leur permet aussi de mieux comprendre les enjeux de l'industrie chimique, trop souvent diabolisée, leur apportant un éclairage nouveau sur la question industrielle. Rappeler aussi le développement durable

4.2 Transmettre la vocation scientifique

- laisser les élèves proposer les protocoles permettant de vérifier les différents paramètres permettant d'optimiser les estérifications → un pas vers l'autonomie.
- insister sur les techniques d'investigations
- présenter lors des portes ouvertes des montages de chimie organique et les comparer sur des posters à ce qu'il se fait dans l'industrie pour montrer que la chimie réalisée en classe n'est pas désincarnée.
- présenter des échantillons odorants
- ouverture sur une conférence d'un industriel de la chimie des polyesters