

LC 25 : OPTIMISATION D'UN PROCÉDÉ CHIMIQUE

17 juin 2019

Julien Pollet & Alexandre Klein

Niveau : L2 ou CPGE deuxième année

Commentaires du jury

Bibliographie

♣ *JFLM*

♣ *BUP 879*

♣ *Chimie industrielle*

→ Dean Stark

→ Equilibre NO_2/N_2O_4

→ Synthèse du cyclohexane

Pré-requis

- Constante d'équilibre et quotient réactionnel
- Evolution d'un procédé chimique
- Relation de Van't Hoff, d'Arrhénius
- Solubilité

Table des matières

1	Optimisation théorique d'un procédé chimique	2
1.1	Facteur d'équilibre et variance	2
1.2	Déplacement d'équilibre (voir leçon année précédente pour cette partie	2
1.2.1	Jouer sur Q_r	2
1.2.2	Jouer sur K	2
1.3	Rupture d'équilibre	2
2	Application en laboratoire : le montage Dean Stark	2
2.1	Esterification de Fischer	2
2.2	Amélioration du rendement : montage Dean Stark	3
2.3	Considération cinétique	3
3	Application industrielle : synthèse du Cyclohexane	3
3.1	Pourquoi s'y intéresser ?	3
3.2	Synthèse du cyclohexane	3
3.3	Choix d'optimisation	3
4	Conclusion	4

Introduction

1 Optimisation théorique d'un procédé chimique

1.1 Facteur d'équilibre et variance

Définitions :

Facteur d'équilibre : tout paramètre intensif dont la variation entraîne une évolution du système. Facteurs physiques (P, T) et facteurs chimiques (x_i, P_i)

Variance : nombre de paramètres intensifs qu'on peut faire varier indépendamment sans qu'il y ait rupture d'équilibre.

Calcul de variance :

- Dénombrer les variables intensives qui sont facteurs d'équilibres du système : X
- Dénombrer les relations liant les différents facteurs d'équilibre du système : Y

Variance $v = X - Y$

- Nombre de paramètres fixés par l'expérimentateur : Z

Degré de liberté $ddl = v - Z = X - Y - Z$

Exemple : synthèse de l'ammoniac en phase gaz

- $P_{N_2}, P_{H_2}, P_{NH_3}, P, T : X = 5$
- K , Loi de Dalton : $P = \sum_i P_i : Y = 2$

$v = 5 - 2 = 3$, le système est trivariant, on est libre de fixer P et T , on aura alors $ddl = 1$ donc l'expérimentateur peut faire varier une des pressions partielles pour modifier l'équilibre.

1.2 Déplacement d'équilibre (voir leçon année précédente pour cette partie)

1.2.1 Jouer sur Q_r

Cette partie est illustrée par la dimérisation de $N_2O_{4(g)}$ (expérience).

1.2.2 Jouer sur K

Cette partie est illustrée par l'équilibre de complexation à différentes températures entre $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ et $[Cu(Cl)_4]^{2-}$ (expérience).

1.3 Rupture d'équilibre

Cette partie est illustrée par la solubilité d'un solide ionique quelconque, NaCl par exemple.

2 Application en laboratoire : le montage Dean Stark

2.1 Esterification de Fischer

Réaction d'un alcool et d'un acide carboxylique pour former un ester (et de l'eau). Rendement classique : $r_I = 65\%$, $r_{II} = 60\%$, $r_{III} = 5\%$ (suivant la classe de l'alcool)

- réaction athermique : $\Delta_r H^\circ = 0$
- catalyse acide
- la synthèse se fait sous chauffage

2.2 Amélioration du rendement : montage Dean Stark

Impossible de jouer sur T pour modifier K donc le rendement. Donc, on joue sur Q_r . On utilise un montage Dean Stark pour retirer l'eau du milieu réactionnel (produit dans cette réaction) pour déplacer l'équilibre dans le sens de la formation des produits donc de l'ester. Le montage Dean Stark utilise la non miscibilité du cyclohexane et de l'eau sous forme liquide (mélange hétéroazéotrope).

Remarque : Je vous conseille de ne pas trop chauffer le dean stark pour ne pas évaporer les réactifs, dans ce cas il faut calorifier le montage pour que les vapeurs se recondense bien dans le réfrigérant.

2.3 Considération cinétique

Deux raisons justifient le chauffage :

- Pouvoir améliorer le rendement grâce au Dean Stark
- A température ambiante, la réaction d'estérification a une cinétique extrêmement lente (sur quelques dizaines de jours). Or grâce à la loi d'Arrhénius, on sait que chauffer le milieu réactionnel permet d'accélérer cette cinétique. On doit donc porter le mélange à une centaine de degrés environ pour avoir une synthèse faisable en un temps raisonnable en laboratoire.

3 Application industrielle : synthèse du Cyclohexane

3.1 Pourquoi s'y intéresser ?

- Solvant organique largement utilisé lors des synthèses (comme la synthèse précédente)
- 95% du cyclohexane est utilisé pour la synthèse des polyamides notamment le nylon 6 et nylon 66. Importance capitale pour un industriel d'optimiser sa production.

3.2 Synthèse du cyclohexane

Principalement par hydrogénation du benzène. Une petite fraction est extraite du pétrole (qui en contient 0.1% à 1%) mais difficile à réaliser et pur qu'à seulement 85%.

Catalyseurs utilisés sont les catalyseurs classiques d'une hydrogénation i.e. Nickel de Raney, Platine, Palladium. (catalyse hétérogène) MAIS ces catalyseurs ne doivent pas favoriser l'isomérisation du cyclohexane et méthylcyclopentane, très favorisée thermodynamiquement.

De plus, on sait que :

$$\Delta_r H_{300K}^o = -206 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{500K}^o = -285 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{300K}^o = -98 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{500K}^o = -22 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Il s'agit d'une réaction très exothermique, donc on se doute qu'il va falloir abaisser la température pour la favoriser thermodynamiquement. On peut avoir une estimation de cette différence de constante d'équilibre en considérant la forme intégrée de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{K_{500}^o}{K_{300K}^o} = 1.7 \cdot 10^{-15} \quad (1)$$

La réaction est beaucoup plus favorable à température ambiante qu'à 200 degrés, sachant qu'il commence à rester des traces de benzène au dessus de 500K. Cependant, la cinétique est d'ordre 0 par rapport au benzène, donc la seule manière d'accélérer la réaction est donc de jouer sur la constante de vitesse de part la loi d'Arrhénius. Il faut donc trouver un compromis entre produire VITE et produire BEAUCOUP.

3.3 Choix d'optimisation

Dans l'industrie, le premier défi d'un chimiste est donc de trouver un compromis entre thermodynamique et cinétique, l'objectif étant de produire le plus possible en le moins de temps possible. Mais il y a beaucoup plus de facteurs à optimiser, notamment :

- la pureté du produit : le cyclohexane doit être pur à 99.8% pour pouvoir être utilisé pour la synthèse du Nylon 6 et 66 et doit contenir moins de 1 ppm de soufre, 200 ppm de méthylcyclopentane et moins de 500 ppm de benzène

- les déchets (récupération des produits légers)
- les coûts financiers

4 Conclusion

Dans cette leçon nous avons tout d'abord défini les notions de variance et d'équilibre qui nous permette d'expliquer l'optimisation de procédé chimique. Puis nous avons illustré comment déplacer un équilibre qualitativement sur des exemples simples puis quantitativement avec le montage de dean stark et l'esterification de fisher. Enfin il est important de souligner que si le programme de MP se concentre sur l'optimisation du rendement dans l'industrie une multitude d'autres paramètres sont à optimiser, ce qu'on peut observer avec l'exemple de la synthèse du cyclohexane.