

LC24 – Optimisation d'un procédé chimique

11 juin 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : CPGE

Bibliographie

✍ ,

→

Prérequis

- Loi d'Arrhénius
- Enthalpie standard de formation
- Évolution d'un système chimique

Expériences

- ☞ Équilibre $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$, Vidéo
- ☞ Dilution de l'acide éthanoïque
- ☞ Complexation du cuivre

Table des matières

1	Grandeurs pertinentes pour optimiser une réaction	2
1.1	Rappels	3
1.2	Variance et déplacement d'équilibre	3
2	Optimisation thermodynamique	3
2.1	Influence de la pression	3
2.2	Influence de la quantité de constituants	4
2.2.1	Ajout d'un constituant inactif	4
2.2.2	Ajout d'un composé actif	5
2.3	Influence de la température	5
3	Optimisation cinétique	6
3.1	Loi d'Arrhénius	6
3.2	Catalyseurs	6
4	Questions et commentaires	7
4.1	Questions	7
4.2	Commentaires	7

Introduction

Une problématique de la chimie industrielle est la synthèse efficace d'un composé chimique. Il faut trouver la méthode la plus rentable pour former un produit. Il est donc nécessaire d'optimiser les procédés chimiques selon l'objectif que l'on se donne. On peut également vouloir optimiser dans un objectif de chimie verte. Illustrons cela avec le procédé Haber-Bosch de la synthèse de l'ammoniac.

L'ammoniac est un des composés les plus synthétisés au monde (137 000 tonnes en 2012). Il est utilisé comme réfrigérant, pour la synthèse des engrais et comme solvant.

La réaction admet comme équation bilan :

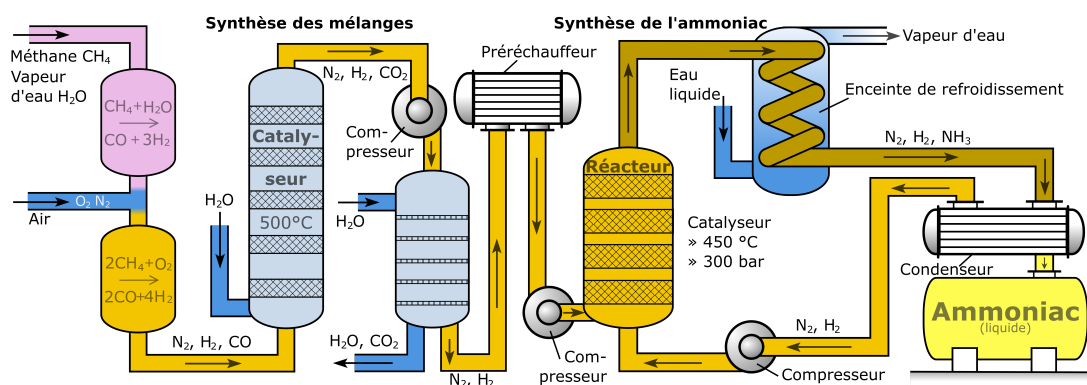


Fig. 1 : Procédé de Haber-Bosch

On a illustré en Figure 1 le procédé en entier, nous on va s'intéresser à la synthèse de l'ammoniac en particulier, représentée Figure 2. On va chercher à comprendre les méthodes mises en œuvre pour optimiser la synthèse.

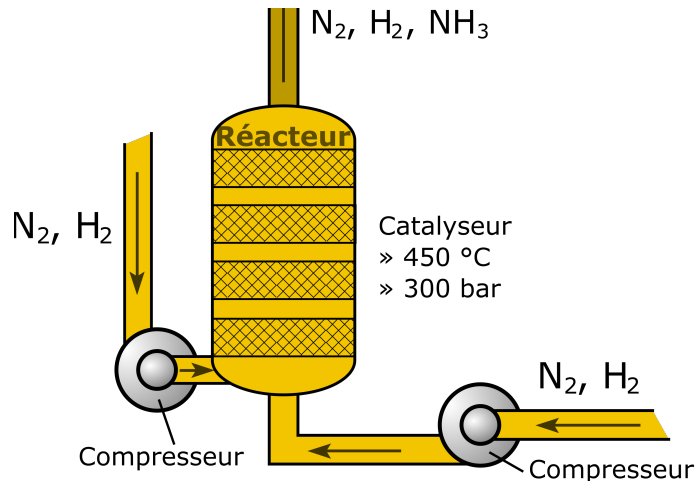


Fig. 2 : Partie étudiée du procédé Haber-Bosch

↓ Dans un premier temps, on s'intéresse aux aspects thermodynamiques de la formation de l'ammoniac.

1 Grandeurs pertinentes pour optimiser une réaction

1.1 Rappels

Soit une réaction chimique $0 = \sum_i \nu_i A_i$. On définit le quotient de réaction :

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (1.1)$$

Ou on a noté a_i l'activité du constituant i et ν_i son coefficient stoechiométrique algébrique.

Dans le cas de l'ammoniac, on a :

$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2 (P^\circ)^2}{(P_{\text{H}_2})^3 P_{\text{N}_2}} \quad (1.2)$$

À l'équilibre thermodynamique, le quotient de réaction est égal à la constante de réaction $K^\circ(T)$.

Pour quantifier l'évolution d'un système on s'intéresse à l'enthalpie libre de la réaction. En effet, on sait que :

$$dG = \Delta_r G d\xi < 0 \quad (1.3)$$

Avec $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q}{K^\circ} \right)$.

Une évolution dans le sens direct est décrite par $d\xi > 0$ ce qui est équivalent à $\Delta_r G < 0$ soit $Q < K^\circ$.

1.2 Variance et déplacement d'équilibre

On définit la variance comme le nombre de paramètres intensifs indépendant que l'on peut fixer dans un équilibre chimique. On a $v = X - Y$ où X est le nombre de paramètres intensifs indépendants et Y le nombre de relation les reliant.

Pour la calculer on peut utiliser la formule suivante :

$$v = \underbrace{c}_{\text{composés}} - \underbrace{r}_{\text{éq. chimiques indépendants}} + \underbrace{c}_{P \text{ et } T} - \underbrace{k}_{\text{contraintes}} - \underbrace{\phi}_{\text{phases}} \quad (1.4)$$

Si $v \leq 1$ alors en modifier un facteur d'équilibre provoque une rupture d'équilibre : on obtient un nouveau système ou l'un des constituants a disparu par exemple.

Si $v \geq 2$ alors en modifiant un facteur d'équilibre, on déplace l'équilibre.

C'est dans ce deuxième cas que l'on veut travailler ici. On va chercher à modifier les paramètres intensifs pour optimiser la synthèse, notamment en essayant de maximiser le rendement.

Dans le cas de la synthèse de l'ammoniac la variance vaut :

$$v = 3 - 1 + 2 - 0 - 1 = 3 \quad (1.5)$$

Dans l'industrie on impose que les réactifs soient introduits en quantité stoechiométriques, ceci impose une contrainte et on a donc une variance réduite de 2.

Pour nous, on a à priori accès aux paramètres suivants : P, T, n_i avec n_i les quantités de matières initiales des constituants.

2 Optimisation thermodynamique

On va chercher à optimiser la formation d'ammoniac en jouant sur les paramètres de la réaction. Toutes les modifications des paramètres vont entraîner un déplacement d'équilibre (qui peut être nul) selon le *principe de Le Chatelier* : Toute modification des paramètres déplace l'équilibre dans le sens qui s'oppose à la modification initiale.

2.1 Influence de la pression

Le principe de Le Chatelier devient alors : si on augmente la pression, le système va évoluer pour faire diminuer sa pression et donc consommer des molécules de gaz.

Équilibre $\text{NO}_2(\text{g})$ et $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$

On a un mélange de $\text{NO}_2(\text{g})$ et $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ dans une seringue fermée à l'extrémité. Seul $\text{NO}_2(\text{g})$ est coloré, en brun. L'équilibre est le suivant :



Quand on augmente rapidement la pression on observe que la couleur devient plus foncée (car on augmente la concentration). Puis l'équilibre se déplace et on observe que la seringue se décolore. Il se passe le phénomène inverse à la décompression. Il faut faire cete manip devant un écran blanc. Le lien est en biblio.

L'équilibre se déplace dans cette expérience dans le sens directe quand P augmente. En effet si on écrit le quotient de réaction :

$$Q = \frac{P_{N_2O_4} P^\circ}{P_{NO_2}^2} = \frac{x_{ceN_2O_4} P^\circ}{x_{NO_2}^2 P}, \quad (2.2)$$

Q diminue quand la pression augmente, donc $\Delta_r G$ diminue et l'équilibre est déplacé dans le sens direct. Pour l'ammoniac, le quotient de réaction s'écrit :

$$Q = \frac{P_{NH_3}^2 P^\circ}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} = \frac{x_{NH_3}^2 P^\circ}{x_{H_2}^3 x_{N_2} P^2}. \quad (2.3)$$

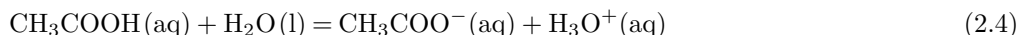
On est donc dans un cas similaire, augmenter la pression favorise la production d'ammoniac, d'où la pression de plus de 300 bar dans le procédé Haber-Bosch.

2.2 Influence de la quantité de constituants

2.2.1 Ajout d'un constituant inactif

On peut se demander comment peut évoluer notre système si on ajoute des constituants ne participant pas à la réaction, comment cela va-t-il modifier Q et donc déplacer l'équilibre ?

On va étudier la dissociation de l'acide éthanóïque dans l'eau :



La concentration initiale en acide éthanóïque est C . On définit le taux de dissociation de l'acide comme :

$$\alpha = \frac{C - [CH_3COOH(t)]}{C}; \alpha_{eq} = \frac{C - [CH_3COOH(eq)]}{C} \quad (2.5)$$

On a :

$$Q = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]C^\circ} = \frac{1}{V} \frac{n(CH_3COO^-)n(H_3O^+)}{n(CH_3COOH)C^\circ} \quad (2.6)$$

Ainsi plus le volume est important, plus Q sera faible et ainsi l'équilibre sera déplacé dans le sens direct. Ceci s'appelle la *loi de dilution d'Oswald* (plus un acide faible est dilué, plus il est dissocié).

On peut réécrire Q en fonction de α :

$$Q = \frac{C}{C^\circ} \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (2.7)$$

Et de même :

$$K_a = \frac{C}{C^\circ} \frac{\alpha_{eq}^2}{1 - \alpha_{eq}} \quad (2.8)$$

On peut mesurer α_{eq} expérimentalement par conductimétrie. Pour cela on étalonne le conductimètre afin d'avoir une valeur absolue de conductivité. La loi de Kohlrausch nous donne :

$$\sigma = [CH_3COO^-]\lambda^\circ(CH_3COO^-) + [H_3O^+]\lambda^\circ(H_3O^+) = \alpha_{eq}C(\lambda^\circ(CH_3COO^-) + \lambda^\circ(H_3O^+)) \quad (2.9)$$

Ainsi pour chaque concentration C on peut connaître α_{eq} . On pose $R_e = \frac{1 - \alpha_{eq}}{\alpha_{eq}^2}$ et on a :

$$pR = pC - pK_a \quad (2.10)$$

L'ordonnée à l'origine nous donne le pK_a et on vérifie également la loi de dilution.

Dans le cas de l'ammoniac un raisonnement similaire nous montre qu'il ne faut pas mettre de gaz inerte, juste les deux réactifs purs.

On peut donc se demander dans quelle proportion les réactifs doivent ils être introduits ?

2.2.2 Ajout d'un composé actif

Il faut fixer la grandeur que l'on veut optimiser, dans le cas de l'ammoniac on veut maximiser la fraction molaire en produit x_{NH_3} pour pouvoir séparer l'ammoniac. Le quotient de réaction s'écrit

$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2 P^{\circ 2}}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 P^{\circ 2}}{x_{\text{H}_2}^3 x_{\text{N}_2} P^2}. \quad (2.11)$$

Établissons un tableau d'avancement, avec ξ l'avancement molaire, a la quantité initiale de H_2 . On a fixé à 1 mol la quantité initiale de N_2 car ce qui compte c'est la proportion des réactifs :

$\text{N}_2(\text{g})$	+	$3\text{H}_2(\text{g})$	=	$\text{NH}_3(\text{g})$	$n_{\text{not,g}}$
1		a		0	$1 + a$
$1 - \xi$		$a - 3\xi$		2ξ	$1 + a - 2\xi$

Tab. 1 : Tableau d'avancement de la réaction de synthèse de l'ammoniac

À l'équilibre, $Q_{\text{eq}} = K^\circ$ donc

$$K^\circ = \frac{4\xi_{\text{eq}}^2 (A + a - 2\xi_{\text{eq}})^2}{(a - 3\xi_{\text{eq}})^3 (1 - \xi_{\text{eq}})} \quad (2.12)$$

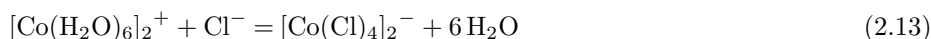
On en déduit ξ_{eq} en fonction de K et de a . On en déduit alors $x_{\text{NH}_3, \text{eq}}$ en fonction de K et de a . Connaissant K on peut tracer $x_{\text{NH}_3, \text{eq}}$ en fonction de a , on observe un maximum pour $a = 3$. Cela correspond aux proportions stoechiométriques qu'emploie le procédé Haber-Bosch. C'est cette contrainte qui faisait tomber la variance à 2.

2.3 Influence de la température

La Température est un autre paramètre de contrôle, qu'elle est son influence ? Q ne dépend pas de la température, où est donc son rôle ?

☛ Complexation du Cobalt

L'équation de la réaction est



Dans un erlenmeyer de 100 ml on introduit :

- 10 ml d'eau distillée
- 40 ml d'acétone
- 1.19 g de chlorure de Cobalt hexahydraté . Attention c'est un CMR.

On répartit dans trois tubes à essai, on en plonge un dans de la glace, un dans un bain chaud à 70°C .

On a alors déplacé l'équilibre : $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2^+$ est bleu et $[\text{Co}(\text{Cl})_4]_2^-$ est rose. La réaction est endothermique, $\Delta H^\circ = 92.7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

En utilisant la relation de Gibbs-Helmoltz, on peut trouver la loi de Van't Hoff (la démonstration est page 120 du Fosset PCSI) :

$$\frac{d}{dT} \ln(K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (2.14)$$

Quand on augmente la température, on distingue alors deux cas selon si la réaction est endo ou exothermique :

Endothermique $\Delta_r H^\circ > 0$ donc K° augmente avec T , on favorise le sens direct

Exothermique $\Delta_r H^\circ < 0$ donc K° diminue avec T , on favorise le sens indirect

Pour la synthèse de l'ammoniac, $\Delta H^\circ = -92.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 25°C . La réaction est exothermique, favorisée à basse température.

↓ *Cependant baisser la température n'est pas une bonne solution pour la synthèse de l'ammoniac. C'est un problème de cinétique.*

3 Optimisation cinétique

Pour l'instant nous avons mis de côté tout un aspect des réactions chimiques : en effet il est possible qu'une réaction soit favorable thermodynamiquement mais qu'elle se fasse *extrêmement lentement*. Par exemple le verre est un "liquide figé" hors équilibre.

3.1 Loi d'Arrhénius

Or si vous vous souvenez de vos cours de première, vous aviez vu que la température était un facteur très important dans la cinétique d'une réaction. En chauffant, on améliore la cinétique d'une réaction. Si la réaction admet un ordre et en notant k sa constante de vitesse, ce principe est résumé par la loi d'Arrhénius :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.1)$$

On a noté E_a l'énergie d'activation, A est un facteur préexponentiel qui ne nous intéresse généralement pas. On a généralement $E_a \simeq 100 \text{ kJ/mol}$. Dans ce cas là on peut se donner une idée de l'influence de la température si on passe de 20°C à 30°C :

$$\frac{k_2}{k_1} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right) \simeq 4 \quad (3.2)$$

La constante de vitesse de la réaction est multipliée par 4 !

3.2 Catalyseurs

Un catalyseur est une espèce qui n'apparaît pas dans le bilan mais qui accélère la réaction. Un catalyseur ne déplace pas l'équilibre, il accélère seulement la réaction.

Dans le vivant la catalyse enzymatique est primordiale, dans les pots d'échappement des catalyseurs permettent d'oxyder le monoxyde de carbone et de limiter la nocivité des gaz d'échappement en général.

On illustre ça avec une petite manip des plus quali

Dismutation de l'eau oxygénée

On met de l'eau oxygénée dans 4 tubes à essais

froid sans catalyseur	froid avec catalyseur
chaud sans catalyseur	chaud avec catalyseur

Tab. 2 : Les différents tubes à essais

On montre que la présence d'un catalyseur permet de voir la réaction se faire et que la température est un facteur cinétique.

Conclusion

(carte mentale de Lulu)

Nous avons vu que pour optimiser un procédé chimique il faut ajuster soigneusement tous les paramètres à notre disposition. D'un point de vue thermodynamique, il nous faut soit augmenter K° soit diminuer Q . D'un point de vue cinétique, augmenter la température est toujours une bonne chose et l'utilisation d'un catalyseur accélère la réaction. Au final, il faut surtout choisir ce que l'on veut optimiser. Veut-on un rendement maximal ou une réaction se faisant très rapidement ? On finit souvent par faire des compromis, et on favorise généralement la cinétique.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

-

4.2 Commentaires

-