

LC24 – OPTIMISATION D’UN PROCÉDÉ CHIMIQUE

4 juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

Niveau : CPGE PSI

Extraits du programme

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.

Bibliographie

- ✦ *J’intègre PSI-PSI** Fosset, Baudin, Lahitète
- ✦ *Chimie industrielle* Perrin, Scharff
- ✦ *Chimie CAPES*
- ✦ https://fr.wikipedia.org/wiki/Procédé_Haber

- Chapitre 5
- Synthèse de l’ammoniac, chiffres
- Porteu-de Buchère**
- Procédé haber-Bosch

Prérequis

- Cinétique chimique
- Équilibre thermodynamique
- Sens d’évolutions d’un système

Expériences

- ✦ Influence de la température sur l’équilibre de deux complexes cuivrés
- ✦ Estérification au Dean Stack

Table des matières

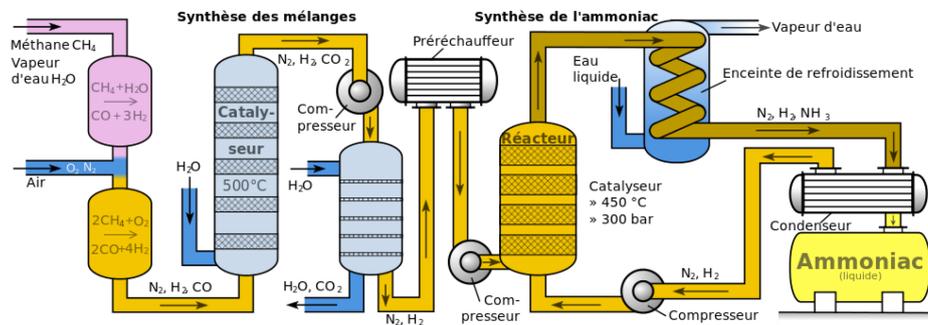
1 Optimisation de la cinétique	2
1.1 Augmentation de la température	2
1.2 Catalyse	3
2 Cadre théorique thermodynamique	4
2.1 Paramètres d’équilibre	4
2.2 Variance	5
3 Déplacement d’équilibre	5
3.1 Rappels théoriques	5
3.2 Augmenter K	6
3.3 Diminuer Q	7
3.4 Expérience de modification de Q	7

Introduction

Lorsqu'on veut produire une certaine espèce chimique, il est naturel de s'intéresser à améliorer le plus possible les étapes de production afin de la rentabiliser au maximum. C'est ce qu'on appelle **optimiser** une procédé chimique. Cette leçon a pour objectif de donner quelques pistes sur comment un procédé industriel peut être optimisé et quels sont les paramètres de contrôle.

Cette leçon sera illustrée à travers le procédé industriel de la synthèse de l'ammoniac. L'ammoniac est une des molécules les plus produites au monde (environ 100 mégatonnes par an), et son processus de synthèse a été développé par Haber et Bosch au début du XXe siècle. L'ammoniac est la molécule de base pour les synthèses d'engrais (nitrates, urée) et constitue donc un enjeu économique et écologique majeur.

Derrière cette réaction *a priori* simple, $N_2 (g) + 3H_2 (g) = 2NH_3 (g)$, se cache un procédé industriel complexe avec de nombreux paramètres à ajuster afin d'optimiser le procédé. Ces choix industriels vont agir sur des aspects très différents voire incompatibles du procédé, à savoir son rendement, la pureté du produit, le temps, le coût financier et énergétique, les matières premières ou encore l'impact environnemental.



Certains de ces choix vont être discutés dans cette leçon, en abordant dans un premier temps l'aspect cinétique de certaines réactions, puis en s'intéressant au cadre thermodynamique dans lequel ces réactions s'incrivent et enfin en discutant des paramètres à ajuster pour déplacer un équilibre.

On commence avec optimisation assez intuitive : gotta go fast!

1 Optimisation de la cinétique

1.1 Augmentation de la température

Dans le cours sur la cinétique d'une réaction, on a vu que sa vitesse pouvait s'écrire sous la forme $v = kf(\{[A_i]\})$ avec k la constante de vitesse de la réaction et f une fonction dépendant de la concentration des espèces A_i intervenant dans la réaction.

Pour augmenter la vitesse de réaction, il suffirait d'augmenter k . Or k peut être exprimée en fonction de la température grâce à la loi semi-empirique d'Arrhénius :

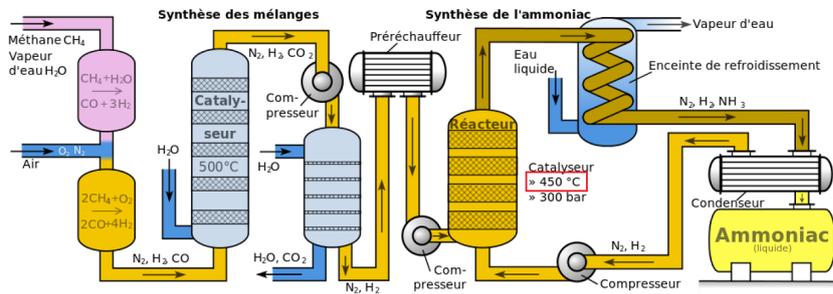
$$k = A \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_A}{RT}\right) \quad (1)$$

On voit donc que si on augmente T , on augmente k donc on accélère la réaction. Cela se comprend facilement on se disant qu'augmenter T c'est avoir une agitation thermique des molécules plus forte donc plus de collisions par seconde donc la réaction se fait plus vite.

À titre d'ordre de grandeur, pour une énergie d'activation de 100 kJ/mol, augmenter T de 10°C revient à doubler k et donc doubler la vitesse de la réaction!!

Pour la synthèse de NH₃

Le réacteur est porté à 450°C. On comprend cependant qu'il y a un compromis entre augmenter T pour accélérer la réaction et le coût énergétique que cela implique. Il y a également des raisons thermodynamiques qui seront abordées plus tard.



Si on ne peut pas chauffer indéfiniment, on peut toujours accélérer la réaction par catalyse.

1.2 Catalyse

Un **catalyseur** est une espèce chimique qui augmente la vitesse de la réaction sans apparaître dans l'équation-bilan. Il existe plusieurs types de catalyse :

- Catalyse *homogène*

Les réactifs et le catalyseur sont dans la même phase. C'est le cas par exemple de la catalyse avec les ions Cobalt. Ils sont dissouts dans la solution.

Exemple : eau oxygénée et quelques gouttes de solution de sel de Mohr (Fe²⁺ et Fe³⁺)

- Catalyse *hétérogène*

Les réactifs ne sont pas dans la même phase que le catalyseur. C'est le cas de la catalyse courante au fil de platine.

Exemple : eau oxygénée et platine solide

Plus la surface de contact est grande, plus la catalyse est efficace. Cela permet de facilement récupérer le catalyseur, cependant c'est généralement moins efficace que la catalyse homogène.

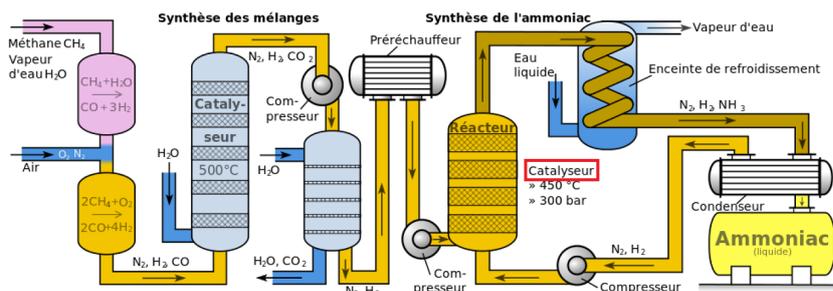
- Catalyse *enzymatique*

C'est une enzyme qui catalyse la réaction.

Exemple : eau oxygénée et rondelle de navet (enzyme : catalase)

Pour la synthèse de NH₃

On catalyse la réaction en la faisant à la surface de fer α (au total il y en a 4 épaisseurs dans le réacteur). C'est donc une catalyse hétérogène.



Optimiser la cinétique de la réaction c'est bien, mais il faut aussi prendre en compte son aspect thermodynamique. Pour cela, il nous faut définir un cadre théorique.

2 Cadre théorique thermodynamique

Comme on l'a déjà vu, la modification de la cinétique ne permet pas d'améliorer le rendement. Même la présence d'un catalyseur ne peut pas déplacer un équilibre. Nous allons dans cette partie montrer que des méthodes existent pour déplacer l'équilibre et tirer un maximum de produit de nos réactifs.

2.1 Paramètres d'équilibre

La première étape est de se poser la question des paramètres pertinents. En effet certains paramètres, comme le volume de la cuve réactionnel¹, sont sans influence, alors que d'autres comme la pression et la température ont une réelle influence sur la thermodynamique du système.

Définition : On nomme **paramètre d'équilibre** une grandeur intensive dont la modification entraîne une modification de l'état d'avancement à l'équilibre.

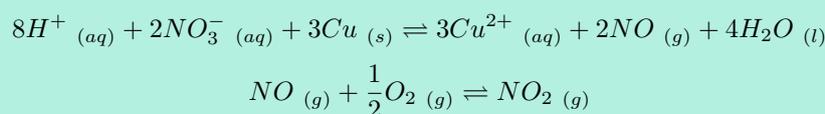


Seringue de NO₂/N₂O₄ OPTIONNEL

▲ BUP 2005, 99, 879(1), 1173-1179, p.111

☉ ▲ <https://youtu.be/L6GfhqoCz8Y>

Sous hotte dans un cristalliseur contenant un peu d'eau, déposer des copeaux de cuivre ($\simeq 5\text{g}$). Placer un entonnoir à l'envers au-dessus pour confiner le cuivre. A l'aide d'une pipette Pasteur, introduire (par la tubulure de l'entonnoir) de l'acide nitrique concentré (16mol/L).



On remplit 3-4 seringues de NO_{2(g)}. On atteint alors un équilibre entre NO_{2(g)} (gaz roux) et N₂O_{4(g)} (gaz incolore).

• Influence de la température :

On trempe la seringue dans de l'eau froide, puis dans de l'eau chaude. La seringue "froide" s'éclaircit (mais pas énormément), la seringue "chaude" est visiblement plus foncée. Comme la réaction de dismutation est exothermique, l'équilibre va se déplacer vers le réactif quand la température croît, d'où l'augmentation de la pression partielle en N₂O₄ dans la seringue.

• Influence de la pression :

On enfonce rapidement le piston pour augmenter la pression du gaz à T constante. On observe tout d'abord une coloration plus foncée car la concentration en dioxyde d'azote augmente rapidement. En attendant un peu on atteint un nouvel équilibre et le gaz est moins coloré.

Pour le NH₃ :

Les paramètres d'équilibres sont aussi T et P, température et pression totales. S'ajoute cependant les pressions partielles des trois gaz en présence : p_{N_2} , p_{H_2} et p_{NH_3} .

Fixer les paramètres d'équilibre permet de modifier l'équilibre du système, mais l'existence de la réaction chimique fait qu'on ne peut pas tous les fixer indépendamment. C'est par exemple ce qui fait qu'on ne peut pas avoir de mélange eau glace à autre chose que 0°C à température ambiante.

1. ou bien la couleur des cheveux de l'expérimentatriceur.

2.2 Variance

Définition : On nomme **Variance** d'un système le nombre de paramètres intensifs que l'on doit fixer pour déterminer entièrement l'état d'équilibre du système. On peut aussi le voir comme le nombre de paramètres intensifs indépendants.

Calcul : Si on nomme X le nombre de paramètres intensifs décrivant le système et Y le nombre d'équations les reliant, on a $v = X - Y$. Il y a des méthodes de calcul et des formules, mais ici nous passerons par une détermination *a la mano fratré*.

Pour le NH_3 :

Il y a, comme on l'a vu, 5 paramètres d'équilibre. Le nombre de relations qui sont imposées par les équations physico-chimiques est de 2, à savoir la relation d'équilibre chimique et la somme des pressions partielles. Ainsi on a $v = 3$. **CEPENDANT**^a si on ajoute la condition de quantités stoechiométriques au début de l'expérience, on ajoute une équation et la variance tombe à $v = 2$.

Étant donné que les paramètres sur lesquels nous pouvons facilement influencer sont la pression et la température, on a pile ce qu'il nous faut comme variance!

a. *insert "attention nouvelle règle" meme here*

Rupture d'équilibre : Il est bon de noter que si l'on fixe trop de paramètres intensif, plus que permis par la variance, on rompt l'équilibre. On se retrouve alors avec un seul côté de l'équation, comme dans le cas de la fonte de l'eau. En effet le cas de l'eau est à variance de 1. La pression est fixée par l'atmosphère, et on fixe aussi la température par l'ambiante. Alors on sort de l'équilibre et on a plus que de l'eau liquide à la fin².

Petite remarque : Il est dur de fixer des pressions partielles, les ruptures d'équilibres ont préférentiellement lieu pour les systèmes à basse variance.

Idéalement pour optimiser le rendement on voudrait se placer en rupture d'équilibre, comme avec l'eau, mais ici c'est trop compliqué, mais on peut faire d'autres choses plus simples : déplacer l'équilibre.

3 Déplacement d'équilibre

Les méthodes de déplacement d'équilibre sont une optimisation des paramètres afin de déplacer l'équilibre vers les produits soit en modifiant la constante d'équilibre du système à la hausse, soit en modifiant son quotient réactionnel à la baisse.

3.1 Rappels théoriques

Définition : quotient réactionnel Il s'agit de $Q = \prod (a_i)^{\nu_i}$ avec a_i l'activité du composé i et ν_i son coefficient stoechiométrique (algébrique).

Définition : Constante de réaction Il s'agit de K^o . C'est une valeur tabulée qui dépend des conditions expérimentales.

Sens d'évolution : Le sens d'évolution d'une réaction chimique est directe si $Q < K^o$, et inversement. C'est Q qui change jusqu'à atteindre K^o . Il est à noter que l'information thermodynamique (K^o et Q) ne donne aucune information sur la cinétique de la réaction.

Pour optimiser le rendement on peut donc déplacer Q et le tirer vers le bas au plus possible. La méthode la plus simple pour cela est de retirer les produits au fur et à mesure de leur formation. On peut aussi trouver les conditions expérimentales qui maximisent K^o .

2. Sauf si on a une clim d'enfer chez soi

3.2 Augmenter K

Loi de Van't Hoff : La constante d'équilibre K^o dépend de la température selon la loi suivante, avec $\Delta_r H^o$ l'enthalpie standard de la réaction :

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

Si la réaction est endothermique ($\Delta_r H^o > 0$), l'augmentation de la température entraîne une augmentation de K^o .

Influence de la température sur l'équilibre entre deux complexes de cuivre

▲ Porteu-de Buchère, p.69-71

⊖ 5mn

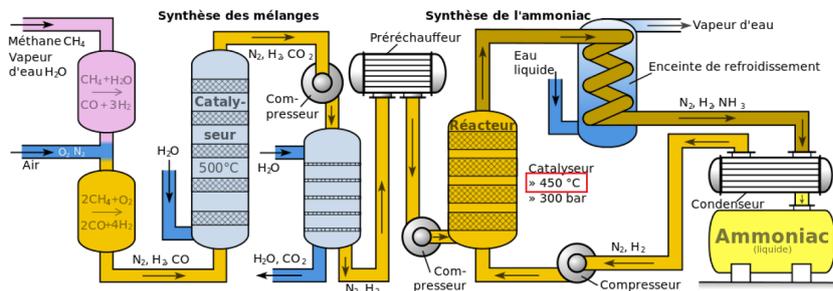
- Dans un bécher, dissoudre 1 g de sulfate de cuivre pentahydraté dans 20 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium. La solution prend une couleur vert pomme, caractéristique de l'ion $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.
- Dans un second bécher, dissoudre 1 g de sulfate de cuivre pentahydraté dans 20 mL d'eau distillée. La solution prend une couleur bleue, caractéristique de l'ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.
- Remplir un tube à essai de chacune des solutions (témoins). Mélanger le reste des deux solutions et répartir dans trois tubes à essais. Plonger l'un d'eux dans un bain glacé, il devient plus bleu. Plonger l'autre dans de l'eau bouillante, il devient plus vert.

La réaction $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4\text{Cl}^- = [\text{CuCl}_4]^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$ est endothermique. L'augmentation de la température favorise donc la formation de $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ (vert), en accord avec l'observation.

Cas du NH_3

La synthèse de l'ammoniac est une réaction exothermique, la constante d'équilibre est d'autant plus grande que la température est basse. Pourtant on se place à 400°C, et pas à l'ambiante !

Il y a en fait compétition entre la thermodynamique et la cinétique (cf partie 1). La température choisie par les industriels (400°C) est un compromis entre les deux. Ordres de grandeur : $K^o \sim 10^5$ à 25°C, $K^o \sim 10^{-6}$ à 400°C.



On voit donc que la cinétique et la thermodynamique sont en contradiction. À 400°C il nous faut donc jouer sur Q pour le diminuer autant que possible !

3.3 Diminuer Q

Exprimons Q en fonction des paramètres du système.

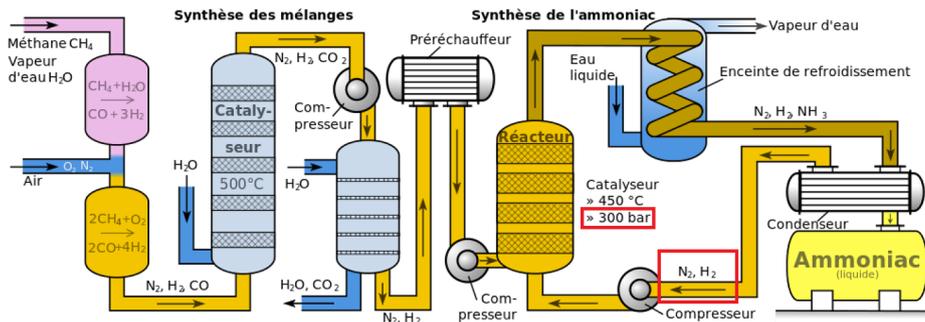
$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2 P^{o2}}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 P^{o2}}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3 P^2} \quad (3)$$

On voit que deux possibilités s'offrent à nous. La première est d'augmenter la pression autant que possible. C'est évidemment une solution coûteuse et dangereuse, puisque le H_2 sous pression a une fâcheuse tendance à exploser. Cela explique la présence d'une pression de 300 bars dans le réacteur. Parler de la loi de le Châtelier.

On a de plus que $x_i = n_i/n_{\text{tot}}$, on peut donc réécrire Q comme suit :

$$Q = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 P^{o2}}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3 P^2} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 n_{\text{tot}}^2 P^{o2}}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3 P^2} \quad (4)$$

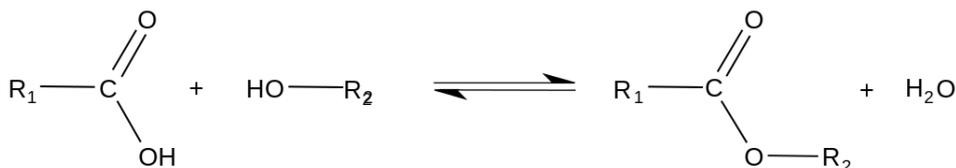
L'ajout d'un composé inactif en gardant tous les autres paramètres constants augmente n_{tot} , donc Q , ce qui n'est pas intéressant pour nous. En revanche, retirer l'ammoniac au cours de la synthèse fait baisser à la fois n_{NH_3} et n_{tot} . En pratique, comme l'ammoniac n'est pas directement séparable des réactifs, tous les gaz en sortie du réacteur sont emmenés dans un condenseur. L'ammoniac y est liquéfié par augmentation de la pression, tandis que le dihydrogène et le diazote (qui se liquéfient à une pression plus élevée que l'ammoniac) sont réinjectés dans le réacteur.



3.4 Expérience de modification de Q

On s'intéresse à une réaction d'estérification en milieu acide, qui forme de l'eau en sous-produit. Le principe de l'appareil Dean-Stark est d'éliminer progressivement l'eau du milieu réactionnel afin de déplacer entièrement l'équilibre.

Dans le ballon, l'eau et le cyclohexane s'évaporent, se condensent dans la colonne réfrigérante, et tombent dans le collecteur latéral (voir Figure 2). Comme l'eau est plus dense que le cyclohexane, elle tombe au fond et ne retourne pas dans le ballon. Ainsi, on obtient un rendement théorique de 100% (jamais atteint en pratique à cause des pertes lors de l'extraction, séchage et évaporation).



Estérification avec un appareil Dean-Stark

⚡ poly de TP

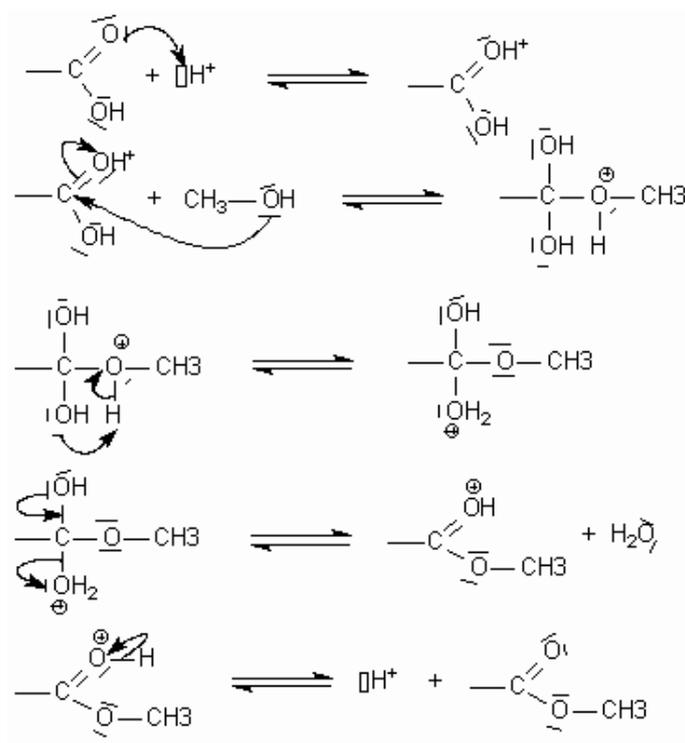
⌚ 1h+15mn

- Assembler l'appareil Dean-Stark avec un ballon tricol de 100 mL et remplir le collecteur latéral de cyclohexane.
- Introduire dans le ballon 11.0 mL de 3-méthylbutan-1-ol pur, 6.0 mL d'acide éthanoïque pur et 15 mL de cyclohexane. Ajouter goutte à goutte 1 mL d'acide sulfurique concentré. Mettre à reflux à 130°C pendant environ 45 min.
- Lorsque le niveau d'eau dans le collecteur n'évolue plus (~ 2 mL), arrêter le reflux et verser le brut dans un erlenmeyer. Ajouter 20 mL d'une solution saturée de NaHCO_3 et agiter et séparer les deux phases avec une ampoule à décanter.
- Sécher la phase organique sur NaSO_3 anhydre, filtrer sur coton et évaporer le solvant sous pression réduite (230 mbar, 40°C) dans un ballon taré. Peser le produit et déduire le rendement. On attend $\sim 75\%$.

Conclusion

Dans ce cours on s'est focalisé sur deux aspects de l'optimisation d'un procédé chimique : l'aspect cinétique et l'aspect thermodynamique. Mais il faut garder à l'esprit qu'il y a d'autres choses à optimiser en pratique : les coûts économiques/énergétiques, la minimisation des risques (là dans la synthèse de l'ammoniac on pourrait encore augmenter la pression pour augmenter le rendement, mais c'est très énergivore et potentiellement dangereux), ou encore l'impact environnemental. Par exemple sur le schéma de la synthèse, on voit qu'à un moment il y a rejet de CO_2 : ce CO_2 va en pratique être collecté et réutilisé pour la synthèse de l'urée.

Annexe :



Commentaires

Expérience 1 : Les solutions de complexe peuvent être préparées à l'avance. On a changé les proportions pour avoir des solutions bien colorées et en quantité suffisante. Le changement de couleur dans le bain de glace n'est pas très visible, il faut laisser tremper longtemps.

Loi de Van't Hoff : On a choisi de ne pas faire la démonstration parce qu'elle apparaît déjà dans les chapitres précédents de thermodynamique. **Influence de la pression sur Q :** On peut faire une démonstration théorique en faisant apparaître un terme en $P \sum \nu_i$, mais on trouvait que c'était un peu lourd pour pas grand-chose.

Ajout/retrait d'un constituant : On peut discuter dans cette partie du caractère actif ou inactif du composé ajouté, de l'effet d'ion commun et de la loi de Oswald (augmentation du taux de dissociation d'un acide lorsqu'il est dilué) avec éventuellement une expérience qualitative pour l'illustrer (voir les leçons des années précédentes).

Expérience 2 : Bien sûr, toute la synthèse doit être faite en préparation. Il faut décider quoi montrer pendant la leçon, et surtout voir si on a le temps de le faire. **La phase d'évaporation est longue**, donc il faut probablement avoir un produit déjà évaporé sur le côté pour faire le rendement. Il se peut que le milieu réactionnel brunisse en fin de reflux, ce n'est pas très grave mais il doit y avoir une réaction parasite qui se passe (mais laquelle ?). En principe il faudrait aussi caractériser le produit (CCM ou IR), parce que ça n'a pas vraiment de sens de calculer un rendement sans savoir si la synthèse est réussie... En niveau 0, on peut faire sentir le bouchon du ballon au jury pour voir que c'est bien de l'ester de banane.

Autres : On peut ajouter une partie sur l'influence de la composition initiale, et montrer que le rendement est maximal lorsqu'on est en proportion stoechiométrique (voir le cours de thermochimie).