

LC24 - Optimisation d'un procédé chimique (CPGE)

Cléments (COLLÉAUX et DE LA SALLE)

18 juin 2020

Niveau : CPGE

Bibliographie

- Chachau-Heirillat → Dilution d'OSTWALD
- Chimie Tout-en-un PSI, J'intègre → le cours
- Porteu-de Buchère → complexes du cuivre

Prérequis

- Cinétique homogène
- Exothermique/endothémique

Expériences



Programme

Table des matières

Table des matières	1
1 Aspects cinétiques	4
1.1 Augmentation de la température	4
1.2 Utilisation d'un catalyseur	4
2 Aspects thermodynamiques	5
2.1 Rappels de thermodynamique	5
2.2 Variance	6
3 Déplacement d'un équilibre	6
3.1 Augmentation de K°	6
3.2 Diminution de Q	8

Caractérisation de l'état intensif d'un système en équilibre : nombre de degrés de liberté (variance) d'un système à l'équilibre.

Optimisation d'un procédé chimique :
- par modification de la valeur de K° ;
- par modification de la valeur du quotient réactionnel.

Reconnaître si une variable intensive est ou non un paramètre d'influence d'un équilibre chimique. Recenser les variables intensives pertinentes de description du système à l'équilibre pour en déduire le nombre de degrés de liberté de celui-ci.

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.

FIGURE 1 – Programme MP / PT

Introduction

La chimie industrielle tient une grande place dans notre société actuelle en synthétisant des molécules utilisées dans de nombreux domaines (métallurgie, agriculture, pharmacie...) comme en témoigne le chiffre d'affaires de la chimie industrielle française : 75 milliards d'euros en 2015.

Au fil du temps, cette chimie industrielle a développé des **procédés chimiques** de plus en plus élaborés pour synthétiser les molécules ciblées.

Définition : Procédé chimique

Un **procédé chimique** est une méthode de fabrication employée à l'échelle industrielle dans le but de modifier la composition chimique de substances ou de matériaux.

Le terme "à l'échelle industrielle" est important car cela implique des quantités gigantesques (on peut citer la production mondiale annuelle d'ammoniac qui dépasse la centaine de millions de tonnes) qui imposent des contraintes au procédé. Pour produire de telles quantités, le procédé doit être le plus rapide, économe en énergie, avoir un bon rendement, avoir un produit pur... On parle alors d'**optimisation**.

Définition : Optimisation

L'**optimisation d'un procédé** est la démarche consistant à rendre optimal le fonctionnement du procédé au vu des paramètres à prendre en jeu (coût, rendement, rapidité, environnement,...).

Le but de ce cours est de comprendre cette problématique et d'y apporter des éléments de réponse à travers la compréhension des outils disponibles pour cette optimisation (sur les plans cinétique et thermodynamique). Pour faciliter cette étude, nous nous intéresserons à la synthèse de l'ammoniac :

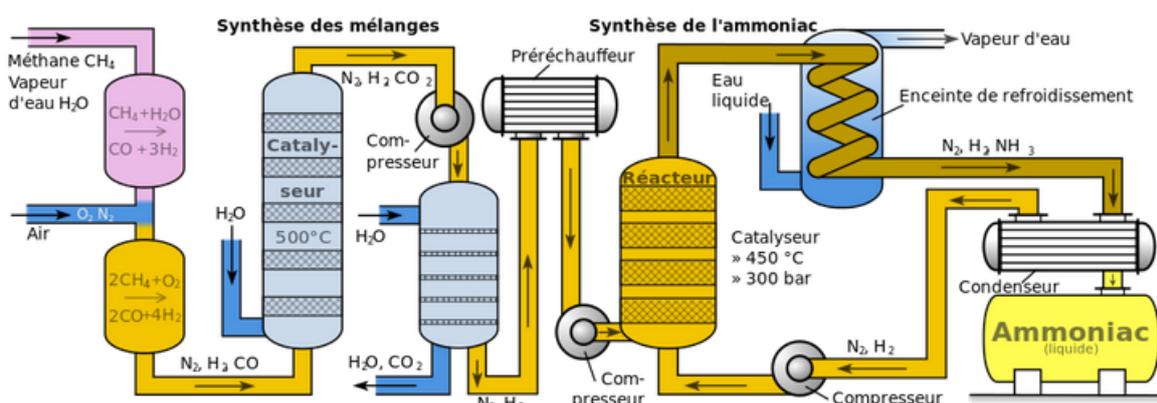
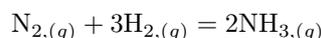


FIGURE 2 – Procédé Haber-Bosch de production de l'ammoniac - On se concentre sur la partie droite où est réalisée la synthèse de l'ammoniac.

On commence par une forme d'optimisation assez intuitive : accélérer la réaction pour qu'elle se déroule en des temps acceptables

1 Aspects cinétiques

↗ LC21

↗ LC07

1.1 Augmentation de la température

↗ LC21

Comme on l'a vu dans une leçon précédente (↗ LC21) la vitesse d'une réaction est augmentée par une augmentation de la température, ce qu'on peut voir par la loi d'Arrhénius :

$$k(T) = A \exp -\frac{E_a}{RT}$$

avec

- k la constante de vitesse de la réaction
- E_a l'énergie d'activation de la réaction ($\simeq 100$ kJ/mol)
- A le facteur pré-exponentiel

, (>0 car on passe sous silence les cas chelous de $E_a < 0$ et 100 kJ/mol) et (je le répète, ce nom est nul) tous deux indépendants de T sur les échelles de température considérées.

Ainsi, en augmentant la température lors de la réaction de synthèse de l'ammoniac, on augmente la vitesse de la réaction, ce qui était le but recherché.

OdG

Un OdG simple pour comprendre la loi d'Arrhénius c'est que, en moyenne, passer de 20°C à 30°C permet de multiplier par 2 la constante de vitesse de la réaction et donc la vitesse même de la réaction !

Et pour NH_3 ?

Comme on peut le voir sur le schéma, le réacteur où sont mis en contact le diazote et le dioxygène est effectivement porté à une température de 400° . Mais du coup pourquoi pas plus ? Au-delà du fait que chauffer a un coût, il y a une raison plus physique que nous verrons plus tard.

| *En revanche, le schéma fait mention d'un catalyseur. Keskece que ça ?*

1.2 Utilisation d'un catalyseur

↗ LC07

Définition : Catalyseur

Un **catalyseur** est une espèce chimique qui n'a pour but que d'accélérer une réaction chimique sans apparaître dans le bilan global. En particulier, un catalyseur ne déplace pas l'équilibre.

Si on veut des exemples, on peut citer la catalyse enzymatique dans le corps humain ou de la catalyse dans les pots d'échappement (pots catalytiques).

Et pour NH₃ ?

Le procédé Haber-Bosch utilise un catalyseur de Fer α contenant de l'hydroxyde de potassium. Ce catalyseur permet d'accélérer la réaction à température constante

On vient de voir qu'on peut aisément jouer sur la vitesse de la réaction ! Mais on comprend bien que ça sert à rien si la réaction ne produit qu'une infime quantité de produit. Pour optimiser le rendement de la réaction il faut s'intéresser à des considérations thermodynamiques.

2 Aspects thermodynamiques

➤ *J'intègre, p.107*

2.1 Rappels de thermodynamique

Soit une réaction chimique $\sum_i \nu_i A_i = 0$. On définit pour cette réaction son quotient réactionnel Q :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad \implies \quad Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

avec

- ν_i le coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce i
- a_i l'activité de l'espèce i

$$Q = \frac{\prod_{i,\text{produits}} a_{A_i}^{\nu_i}}{\prod_{i,\text{réactifs}} a_{A_i}^{\nu_i}}$$

$$\Delta_r G \, d\xi \leq 0 \quad \text{avec} \quad \Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^\circ(T)}$$

Ainsi, pour notre réaction, on a :

$$\begin{aligned} Q &= \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3} \\ Q &= \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{N}_2}} p^{\circ 2} \\ Q &= \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{N}_2}} n_{\text{tot}}^2 \left(\frac{p^\circ}{p} \right)^2 \end{aligned}$$

où n_{tot} désigne le nombre *total* de moles dans notre système, comprenant les espèces spectatrices. La deuxième expression fait intervenir les pressions partielles en les trois gaz qui seront importantes dans la suite.

Lorsque le système chimique est laissé libre d'évoluer, il va évoluer dans le sens (direct ou indirect s'entend) qui va l'amener à un état d'équilibre (mais sans forcément l'atteindre, discussion sur une potentielle rupture d'équilibre ➤ *J'intègre, p.162*)

On rappelle que l'état d'équilibre, désigné par $(_{\text{eq}})$, est défini comme $Q_{(\text{eq})} = K^\circ$ avec K° la constante d'équilibre de la réaction étudiée. Il s'agit de la loi de Guuldberg et Waage, dite loi d'action de masse.

Si on revient à notre système, en supposant qu'il y ait assez de réactifs / produit pour atteindre un équilibre et que le système soit laissé libre d'évoluer, il y a une discussion à faire selon la valeur initiale du quotient réactionnel Q_{ini}

- $Q_{\text{ini}} < K^\circ$: la réaction va donc se faire dans le sens direct (création de l'ammoniac), ce qui augmente Q jusqu'à avoir $Q = K^\circ$
- $Q_{\text{ini}} > K^\circ$: la réaction va donc se faire dans le sens indirect (consommation de l'ammoniac), ce qui diminue Q jusqu'à avoir $Q = K^\circ$

Nous verrons dans la troisième partie comment cette condition d'équilibre peut être utilisée pour optimiser le procédé. Mais pour l'instant revenons sur l'expression "système laissé libre d'évoluer".

2.2 Variance

On rappelle la définition de la variance V :

Définition : Variance

La variance V est définie comme le nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut fixer pour définir entièrement l'état d'équilibre du système.

$$V = X - Y$$

- X le nombre de paramètres intensifs décrivant le système
- Y le nombre de relations indépendantes liant ces paramètres

En particulier, une variance nulle signifie que le système est dans un état fixé et ne peut pas évoluer.

Et pour le NH_3 ?

Le système est défini par la pression, la température et les trois pressions partielles donc 5 paramètres : $X = 5$ ($p, T, p_{\text{NH}_3}, p_{\text{H}_2}, p_{\text{H}_2}$). Il existe deux relations qui sont la relation d'équilibre et la somme des pressions partielles : $Y = 2$. La variance vaut alors 3 et le système peut évoluer comme bon lui semble. En introduisant les réactifs en proportions stoechiométriques, on gagne une relation sur leurs pressions partielles, ce qui descend la variance à 2.

Le système est donc libre d'évoluer et nous avons vu ses conditions d'évolution. Comment peut-on alors utiliser cette condition pour optimiser le procédé ?

3 Déplacement d'un équilibre

Rappel très rapide de la condition d'évolution

3.1 Augmentation de K°

Optimisation de la température

On a déjà vu que la température avait une influence sur la cinétique d'une réaction : dans 99.99% des cas, il faut chauffer pour accélérer la réaction... Mais alors pourquoi ne pas dépasser les 400°C dans le

cas de la synthèse de l'ammoniac ?

En fait on observe que la température joue aussi un rôle sur la position de l'équilibre.

Expérience : Influence de la température sur la position d'un équilibre

🔗 Porteu-de-buchère p.69-71

⌚ 5 min

- Dans un bécher, dissoudre 1g de sulfate de cuivre pentahydraté dans 20mL 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 1g de sulfate de cuivre pentahydraté dans 20mL 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 mélange 50/50 eau/glace, il devient plus bleu. Plonger l'autre dans de l'eau bouillante, il devient plus vert.

Cette dépendance est caractérisée par la **loi de VAN'T HOFF** :

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

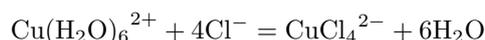
avec

- K° la constante d'équilibre
- $\Delta_r H^\circ$ l'enthalpie standard de réaction (ici $\Delta_r H^\circ = -46,19 \text{ kJ/mol}$)

Il s'agit en réalité d'une loi de modération :

- Une réaction qui produit de la chaleur est plus efficace à basse température (exothermique $\Delta_r H^\circ < 0$)
- Une réaction qui consomme de la chaleur est plus efficace à haute température (endothermique $\Delta_r H^\circ > 0$)

La réaction étudiée est endothermique :



Donc une augmentation de la température favorise l'apparition du produit CuCl_4^{2-} . Au contraire, une diminution de T conduit à plus de réactif $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

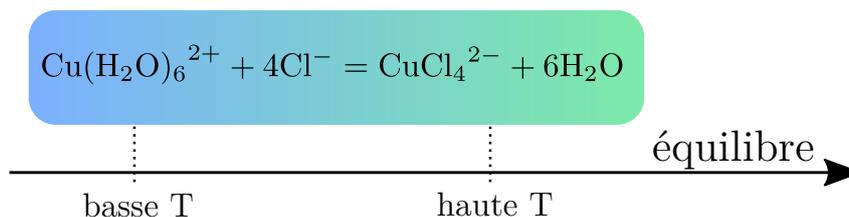


FIGURE 3.1 – Pour insérer des équations LaTeX directement sur Inkscape : <https://github.com/seebk/LaTeXText>

Dans le cas de l'ammoniac, la réaction de synthèse du composé est exothermique... Donc si on chauffe trop, on aura un rendement tout pourri! Il faut donc trouver un compromis entre cinétique et thermodynamique.

OG

- $K^\circ(25^\circ\text{C}) = 10^5$
- $K^\circ(400^\circ\text{C}) = 10^{-6}$!

Principe de LE CHÂTELIER

Une variation de la température sera compensée par une évolution du système dans le sens opposé à cette variation. C'est le principe de modération de LE CHÂTELIER.

3.2 Diminution de Q

Optimisation de la pression

Mais pour repousser l'équilibre, on peut aussi choisir de diminuer le quotient réactionnel. Reprenons l'exemple de l'ammoniac :

$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2 P^{\circ 2}}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 n_{\text{tot}}^2 P^{\circ 2}}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3 P^2}$$

Donc une augmentation de la pression (sans modification des pressions partielles!) entraîne une diminution de Q et donc déplace l'équilibre dans le sens direct. Ceci justifie que le réacteur de la synthèse soit placé sous très haute pression de 300 bars!

Principe de LE CHÂTELIER

La synthèse de l'ammoniac consomme du gaz (donc diminue la pression). Il faut donc augmenter celle-ci pour pousser la réaction. On peut le voir dans l'autre sens : une variation de la pression sera compensée par une évolution du système dans le sens opposé à cette variation. C'est le principe de modération de LE CHÂTELIER.

Définition : Principe de modération de LE CHÂTELIER

D'après le **principe de modération de LE CHÂTELIER**, une augmentation de pression déplace l'équilibre de la réaction dans le sens qui consomme des molécules de gaz (diminue la pression).

Ajout ou retrait d'un constituant inactif

De même, on peut jouer sur d'autres paramètres pour diminuer la valeur de Q :

$$Q = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 n_{\text{tot}}^2 P^{\circ 2}}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3 P^2}$$

Donc on voit que l'ajout d'un composé inactif (à **pression constante**) va seulement avoir pour effet d'augmenter n_{tot} donc Q . Il vaut mieux donc faire la réaction dans un milieu privé du dioxygène de l'air par exemple.

Expérience : Effet de la dilution sur l'équilibre d'une réaction

↗ Cachau-Heirillat p.141

⊖ 5 min

On étudie l'équilibre acido-basique de l'acide éthanoïque :



Le quotient réactionnel s'écrit comme

$$Q = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]c^\circ} = \frac{1}{V} \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} n_{\text{H}^+}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}} c^\circ}$$

Donc avec des quantités de matière initiales égales, on peut obtenir un meilleur rendement en diluant la solution.

On détermine le taux de dissociation $\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}$ par mesure conductimétrique

$$\sigma = (\lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}} + \lambda_{\text{H}^+})[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 \alpha$$

Il faut donc étalonner le conductimètre pour mesurer la conductivité absolue!
Évidemment on s'assure d'être à l'équilibre avant de prendre la mesure.

Encore LE CHÂTELIER

Une dilution pousse la réaction dans le sens de création de soluté! Donc une création de soluté est composée par un déplacement dans le sens qui diminue la concentration (indirect) et réciproquement.

Ajout ou retrait d'un constituant actif

Reprenons l'exemple de l'ammoniac :

$$Q = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 n_{\text{tot}}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \frac{P^{\circ 2}}{P^2} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 (n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2})^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \frac{P^{\circ 2}}{P^2}$$

À pression constante, étudions l'influence d'ajout de H_2 :

$$\frac{\partial Q}{\partial n_{\text{H}_2}} < 0 \Leftrightarrow 3n_{\text{NH}_3} + 3n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} > 0$$

Cette condition étant toujours vérifiée, l'ajout de H_2 déplacera toujours l'équilibre vers la droite... Par contre on ne peut pas en dire autant pour N_2 :

$$\frac{\partial Q}{\partial n_{\text{N}_2}} < 0 \Leftrightarrow 2n_{\text{N}_2} < n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} \Leftrightarrow x_{\text{N}_2} < \frac{1}{2}$$

Ainsi, on distingue deux cas :

$x_{\text{N}_2} < \frac{1}{2}$ S'il n'y a pas trop de N_2 , alors l'ajout de ce réactif déplace l'équilibre dans le bon sens...

$x_{\text{N}_2} > \frac{1}{2}$ Mais dès que plus de la moitié des réactifs est du diazote, son ajout va déplacer l'équilibre dans le mauvais sens! Pour avoir le meilleur rendement, il faudra donc veiller à avoir toujours $x_{\text{N}_2} = \frac{1}{2}$ dans le réacteur.

Si on retire le produit NH_3 , on va diminuer à la fois n_{NH_3} et n_{tot} donc cela a pour conséquence de diminuer Q et de tirer l'équilibre dans le sens direct.

DEAN-STARK

Cette dernière remarque constitue le principe du DEAN-STARK : on retire petit au fur et à mesure l'eau formé au cours d'une estérification.

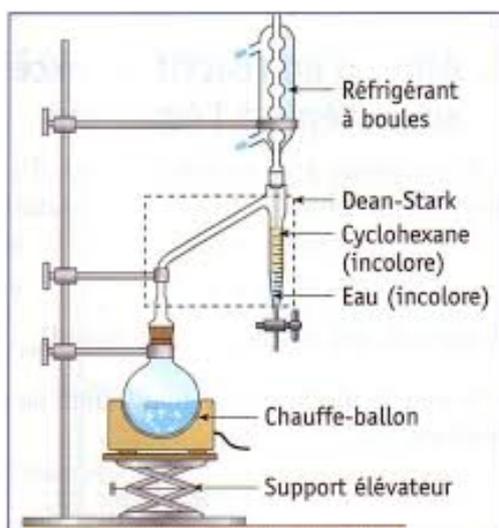


FIGURE 3.2 – Schéma du montage de l'appareil de DEAN-STARK

Questions

- Existe-t-il seulement des situations d'évolution et d'équilibre ? - Comment fabrique-t-on l'ammoniac industriellement ? - Quelles sont les conditions expérimentales ? - A quoi ressemblent les réacteurs industriels pour fabriquer l'ammoniac ? - Dans un système ouvert, quelles sont les grandeurs intéressantes du point de vue de l'optimisation ?

Pourquoi met-on du sel d'ammonium dans le milieu lorsqu'on veut repasser en milieu basique (exp hydrométallurgie) ? Questions sur le Dean Stark : hétéroazéotrope ; fonctionnement du dispositif ; dans quelles conditions utilise-t-on le même type de procédé mais avec excès d'eau ? Diagrammes d'Ellingham : définition ; exemple de CO/C/CO₂ à tracer Mécanismes d'estérification avec acide carboxylique et alcool Pourquoi l'anhydride d'acide est-il plus réactif que l'acide carboxylique ? Quelle fonction est moins réactive que l'acide carboxylique ? Cycle catalytique : quel programme ? Le formalisme de Green est-il au programme ? Expliquer la configuration électronique du Rhodium.

Pourquoi le complexe du cuivre est-il bleu ? Vous connaissez quoi comme environnements de ligands ? C'est quoi la levée de dégénérescence dont vous parlez ? Là vous nous expliquez avec la théorie du champ cristallin mais c'est pas au programme (là j'ai été super surpris, je pensais vraiment que pour nos réponses on pouvait aller aussi loin qu'on voulait), vous pouvez nous expliquer la même chose avec des OM ? Du coup c'est liant ou antiliant ces niveaux ?

Pour les activités, vous connaissez quoi comme autre modèle ? Comment vous modifiez dans le cas où vous prenez plus une solution diluée mais un mélange ? Pour les solides c'est possible d'avoir des activités différentes de 1 ? Coefficient d'activité si solution concentrées

Dans le cas d'une dissolution, il se passe quoi pour le $\Delta_r G$ quand tout le solide est consommé ? Là vous nous avez fait un pr

Vous nous avez parlé de la synthèse de NH₃, on en fait quoi ensuite ? Et NH₃ les étudiants, ils savent quoidessus ? Vous dite à-dire ? (j'ai précisé que c'était une base de Brønsted puis que c'était aussi un de Lewis) Vous pouvez nous donner la structure de Le

je vous donne un système Fe(II)/Fe(III) en concentrations égales, et je vous dis qu'il est rapide sur mon électrode, vous pouvez me tracer la courbe i/E ? Ça augmente vraiment indéfiniment ? Ok, le palier dont vous me parlez, vous pouvez l'expliquer en quelques mots ?

Vous nous avez aussi rapidement dit qu'il fallait faire attention aux aspects cinétiques pour le choix de la température, c'est-à-dire ? Ça va donc toujours plus vite quand on chauffe ? C'est quoi la loi d'Arrhénius ? C'est quoi cette énergie d'activation ? Sur votre schéma, c'est quoi les axes ? Ça représente quoi la coordonnée réactionnelle ? Et l'énergie d'activation c'est toujours celle que vous avez dessiné là ?