

LC28 : OPTIMISATION D'UN PROCESSUS DE SYNTHÈSE INDUSTRIELLE

BUP 904 (transesterification)

Le **maréchal Orga** (transesterification)

Grécias chimie générale (ammoniac. Chapitre Déplacement d'équilibre)

Biblio conseillée par Armelle pour l'ammoniac: le **nouveau T&D de PSI** (avec des simulations numériques à faire sur 'chimieG' (ou un logiciel dont le nom ressemble à ça...))

Biblio évoquée par Antoine pour l'ammoniac: **un livre de chez Dunod (même édition que les BFR) de chimie (ou de thermo chimie..)**

Corrigé par M Masson.

QUESTIONS :

Mécanisme de la transesterification ?
→ trop facile !

Pourquoi a-t-on addition puis élimination plutôt que substitution ?
→ explication à l'aide des OM... je n'ai pas trop compris. Cela a (si j'ai un peu compris) à voir avec le fait que C=O a une orbitale pi* plus basse que la sigma* de la liaison C-O (qui est juste à côté) donc c'est plus facile de peupler la pi* de la C=O que la sigma* de la C-O (qui engendrerait alors une addition)

Parce que je n'arrivai pas à répondre à la question :
Que se passe-t'il quand on casse une liaison ?
Qu'est-ce que l'indice de liaison ?

Pourquoi l'ester obtenu avec le MeOH est plus volatil que avec le EtOH ?

→ vient des interactions entre molécules moins fortes. Ici les interactions de Keesom et de Debye ne sont pas modifiées, mais celle de London croissent avec la taille de la molécule d'où plus d'interaction entre les molécules d « ester avec EtOH ».

A quoi sert le réfrigérant dans la synthèse du biocarburant? Pourquoi ne chauffe-t-on qu'à 60°C (au lieu de Teb(solvant) = 65°C) ?

→ mystère... Peut être parce que sinon on aurait trop d'évaporation du MeOH par le trou qui sert à mettre le thermomètre ? Si vous avez une idée de réponse, faites tourner ;)

Pourquoi delta-r-H° de la transesterification est proche de 0 ?

→ car on casse autant que l'on forme de liaisons C-O.

Pourquoi le chauffage accélère la réaction ?
→ loi d'Arrhénius

Que représente le A dans la loi d'Arrhénius
→ efficacité des chocs (fréquence des chocs efficaces)

Quels types de réactions sont ralenties pas une augmentation de la température ?
→ celles qui sont catalysées par des enzymes

Car ?
→ ces enzymes se dénaturent avec la température (avec T elles explorent plus de conformations et n'ont plus la forme requise)

Dans le calcul des proportions optimum pour l'ammoniac, qu'est-ce qui est fixé ?

→ T et P
Où interviennent-ils dans les calculs ?
→ P explicitement dans Qeq, T car K° dépend de T.

Variance de Gibbs toujours vraie ?

→ si T et P sont ajustables oui (c'est le « 2 »)

Dans l'équilibre de l'ammoniac : quelle est l'influence d'un ajout de N₂, en partant d'un état d'équilibre (démonstration)?

→ on calcule l'affinité chimique après déplacement d'équilibre : $A = A_{eq} + dA$, avec $A_{eq} = 0$ car équilibre. Puis $A_{dksi} > 0 \dots$

LEÇON:

Ma partie I est dépourvue de manip, ce qui la rend dure à suivre (comprendre un peu chiant..). M Masson a conseillé de l'illustrer avec des **synthèses d'esterification** : en préparation en faire plusieurs en variant les paramètres (T, catalyse, proportion des réactifs...).

Je vous indique ce que j'ai présenté + une proposition de remplacement

ATTENTION : dans la synthèse du biocarburant, il faut bien boucher l'ampoule de coulée !!! (ce que je n'ai pas fait → pas de produits :()

Après l'intro (= blabla la chimie est partout) : lancer la manip de transesterification qui doit tourner 1/2h

I Stratégie d'optimisation (présenté)

1) Que cherche t'on a optimiser ?

On veut obtenir le produit : de quantité suffisante + de qualité suffisante.

2) Avec quelles contraintes ?

→ Economiques :

- cout de la matière : les réactifs doivent être « peu chers »
- cout de fonctionnement : protocole économe (en énergie par ex) + réactions rapides (pour amortir le coût des installations)

→ Ecologiques : substances non polluantes

→ De sécurité : substances non toxiques

3) Quels moyens d'action

Choix des substances (réactifs/catalyseur/solvant)

Choix des conditions expérimentales (T,P)

I Stratégie d'optimisation : démarche d'investigation (remplacement)

1) Que cherche t'on à faire

Cf 1) et 2) et 3) ci dessus :

- * on veut bcp de produit
- * tout en respectant certaines contraintes
- * pour ça on peut jouer sur T,P ...

2) Exemple d'une esterification

On présente les résultats des expériences faites en préparation (garder le dispositif expérimental de la dernière pour le montrer) .

On visualise l'avancement de la réaction par la quantité d'eau qui a été évacuée par le Dean Stark (manip simple : pas de lavage/extraction...)

On en déduit ici l'influence de T, catalyseur, ...

NB : est ce que ce serait possible d'essayer sans évacuer l'eau par le Dean Stark? → plus dur de voir l'état d'avancement..

3) Analyse / généralisation

* Augmenter T → augmenter la vitesse car loi d'Arrhénius [contres exemples : si catalyse enzymatique] → pas d'effet sur l'état d'équilibre car ici $\Delta_r H^\circ$ proche de 0 (car autant de liaisons coupées que de liaisons formées).

De façon générale : loi de LeChatelier

* catalyse → proposition de mécanisme ?

* ajout/ retrait de réactif → loi de LeChatelier

II Synthèse d'un biocarburant (BUP 904 + maréchal orga)

A faire à un moment: mettre le liquidide réactionnel dans une ampoule à décanter. Plus tard faire le lavage + caractérisation CCM (qui ne marche pas sans lampe UV, avec peu être !)

1) Protocole

Transparent avec l'équation + le dispositif.

T= 60°, P= Patm

2) Discussion du protocole

a) Choix des réactifs

- l'huile : on en discute pas car c'est l'intérêt d'un

biocarburant , il faut partir de ça.

- la catalyse : il ne faut pas mettre trop de NaOH pour éviter une saponification.

- MeOH : toxique mais pas cher + plus rapide que EtOH + ester obtenu plus volatil et moins visqueux (mieux)

- MeOH en excès : comme ça pas de solvant

b) Choix de T et P

Pas de gaz donc P ne change pas l'État d'Eq.

$\Delta_r H^\circ$ proche de 0 donc T ne change pas l'État d'Eq.

Donc on chauffe pour la cinétique [pourquoi ne pas chauffer à reflux ?]

III Synthèse de l'ammoniac (tout ça dans le Grécias)

1) Présentation

Gros enjeux

Equation de réaction

2) Choix des conditions exp

variance = 3 donc on peut choisir T,P + les proportions initiales.

a) les proportions ? Calcul dans le grécias → proportions stoechiométriques sont les mieux

b) T ? Pour la thermodynamique il faut T petit, pour la cinétique il faut T grand : compromis.

c) on diminue la quantité de gaz : on peut donc augmenter la pression (LeChatelier)

3) Réalisation industrielle

Cf Grécias. Partie très pauvre : il faudrait trouver une source avec un exemple de schéma de réacteur (Cf sources d'Armelle et Antoine)