

## Compte – rendu de leçon de chimie

# LC24 : Optimisation de synthèse industrielle

Nicolas NIO

Cette leçon est du niveau 2<sup>ème</sup> année de prépa, explicitement au programme des PC (au moins).

Je considère comme pré-requis toute la thermodynamique, notamment ce qui traite des déplacements d'équilibre.

Entre crochets j'ai indiqués des notes de fin apportant des précisions qui me paraissent importantes

## Plan suivi :

### *Intro*

Différence entre synthèse en laboratoire et dans le milieu industriel, où il y a d'autres contraintes.

**Lancer la manip du biodiesel!**

## **I - Stratégie d'optimisation**

### **1) Ce que l'on veut**

Minimiser coûts de production (réactifs utilisés et dépenses énergétiques).

Minimiser le temps de production

Avoir le meilleur rendement possible -> définir le rendement !

Respecter les critères de chimie durable (cf le TP ad hoc avec les 12 commandements...)

### **2) Paramètres**

Définition de la variance **[1]**

Conditions opératoires :

- Température : discuter thermo, cinétique et catalyse enzymatique parfois.

**Dire qu'elle joue sur  $K^{\circ}$  !**

- Pression : ici uniquement pour les systèmes gazeux, mais elle joue aussi sur les solides, par exemple le diamant ou les variétés allotropiques du fer (changement de compacité donc de volume...)

**Dire qu'elle joue sur  $Q_r$**

-> on rappelle le principe de modération de Le Chatelier

- ajout d'un réactif ou enlèvement d'un produit **[2]**

- cinétique : homogène, hétérogène...

### **3) Exemple de réaction : l'estérification [3]**

La réaction est connue mais pas encore le mécanisme si on considère que cette leçon est en début d'année !!

On présente la réaction (fameuse) de la formation d'ester de banane **[4]**, plusieurs fois vue en TP :

a) présentation

- limitation du rendement à 67% pour un alcool primaire
- athermique, pas de pression qui joue

b) utilisation d'un Dean-Stark

sur transparent...

bien insister sur les points importants : on enlève l'eau avec l'hétéroazéotrope eau/cyclohexane, on catalyse par l'acide.

Caractérisation de l'ester obtenu par réfractométrie.

## II – Synthèse du biodiesel [5]

### 1) Présentation

Sur transparent... équation + montage

### 2) Discussion

On discute de l'intérêt de l'utilisation des différents produits :

-huile végétale : au cœur de la synthèse, c'est ce qui est intéressant. On peut aussi utiliser de l'huile usagée. Dire qu'elle vient des végétaux -> « renouvelable »

- méthanol : toxique (!! ) mais peu cher !

De plus, les esters méthyliques sont plus avantageux que les autres (moins visqueux/plus volatils)

- chauffage pour améliorer la cinétique

- soude : catalyser ; attention à une réaction parasite : la saponification !

Arrêter le chauffage, sortir les produits...

### 3) avantages (cette partie peut se recouper avec la précédente comme je l'ai fait ici)

NB : le biodiesel est déjà présent dans les carburants (« B5 » -> 5% de biodiesel)

« biodiesel » est souvent un terme utilisé par les industriels pour désigner du carburant avec seulement une fraction de biocarburant... -\_-''

## III – Synthèse de l'ammoniac [6] [7]

### 1) Présentation

- Formule, équation d'obtention

- enjeux/utilisation :

Former l'acide nitrique pour les explosifs et les engrais notamment, ainsi que le nylon.

Former les sels d'ammonium et l'urée

- procédé Haber-Bosch (mis en place de 1909 à 1913)

Ce procédé a été désigné par le magazine Nature comme l'invention la plus importante du XXème siècle

### 2) Caractéristiques

Calcul de la variance : tri-variant

Enthalpie de réaction.

Tracé du rendement en fonction de la température sur Chimigéné ; allure du rendement réel.

Influence de la pression.

Dernier paramètre : la composition initiale [8]

### 3) Réalisation industrielle

Tracé des graphes sur Chimigéné (réseaux de courbes : rendement(T) pour différentes pressions, et inversement)

Température et pression dans le réacteur

N<sub>2</sub> est directement de l'air [9], H<sub>2</sub> tiré du gaz naturel.

Avec ce plan on est plutôt pas mal niveau timing !

### Bibliographie utilisée :

J'ai utilisé trois livres pour cette leçon :

Le « Tec&Doc » PC/PC\* de Pierre Gréacias, qui traite bien cette leçon dans son ensemble (chapitre 6)

Le « Chimie Industrielle » Perrin et Scharff, éditions MASSON (livre assez vieux) pas mal d'indications sur la synthèse industrielle de l'ammoniac, et plein d'autres.

Le « Chimie expérimentale 2 (chimie minérale) » Barbe, Le Maréchal pour les protocoles de la banane et du biodiesel, avec des commentaires sur les différentes manipulations.

[1] utiliser plutôt la formule générale  $v = X - Y$

X le nb de paramètres intensifs

Y le nb de relations entre ces paramètres ((et la phase intervient car dans chaque phase la somme des fractions molaires est égale à 1...))

[2] **ATTENTION** : c'est un terrain glissant, pour le cas des gaz il y a un double effet si l'ajout se fait à pression constante qui doit être discuté, par exemple sur l'ammoniac.

Très bien traité dans le T&D, mais est-ce que ça vaut le coup de s'attarder dessus ?...

[3] cf Barbe

[4] cf sujets de TP sur le déplacement d'équilibre.

[5] cf Barbe

Cette manip est assez longue, et facilement « ratable »... Je déconseille de la faire le jour J.

Quelques précautions à prendre :

- la soude est difficilement soluble dans le méthanol, il faut la laisser un peu de temps chauffer et sous agitation pour qu'elle se dissolve.

-> **ATTENTION** : Il faut lancer la manip directement après, ne pas laisser la solution dans l'ampoule de coulée sinon la soude se solidifie et bloque le robinet...

- après le chauffage, il faut mettre les deux phases dans une ampoule à décanter, il peut y avoir des émulsions formées.

- En faisant cette manip on obtient 2 phases : biodiesel au dessus, glycérol en dessous. Nous avons obtenu quelque chose qui ressemblait à de la mousse (jaune pale) qu'on a pris pour une émulsion.

Finalement c'est le biodiesel...

On nous a dit que c'était peut-être parce qu'on avait utilisé de l'huile d'olive, je conseille de prendre plutôt du colza comme dans le protocole...

[6] la partie théorique est assez bien traitée dans le T&D

[7] Le Perrin donne beaucoup de détails, mais essentiellement sur les conditions opératoires...  
Il paraît peu faisable de présenter tout le procédé !

[8] dans le T&D le calcul est fait en écrivant que le quotient de réaction est égale à la constante, on fait une différentiation log. donc le terme en  $K^\circ$  et celui en  $dP/P$  s'en vont une fois température et pression fixées. A ce moment on veut la configuration pour laquelle la fraction molaire en  $\text{NH}_3$  est maximale (d'où la dérivée nulle). A ce moment il manque l'argument «  $x_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{NH}_3} = 1$  » donc en différenciant si  $dx_{\text{NH}_3}$  est nul, les deux autres sont opposés et on retombe sur les proportions stoechiométriques

[9] Utiliser de l'air peut induire des réactions parasites ( $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2$ ...) et déplacer la réaction dans le sens indirect (cf T&D) mais ça coûterait plus cher d'extraire le  $\text{N}_2$  de l'air...

## Questions et remarques du correcteur :

Détailler comment on retrouve les proportions stoechiométriques (cf remarque 8)

Qu'est-ce qu'implique 20% de rendement réel pour l'ammoniac ?

-> Plusieurs passages dans le réacteur !

Comment récupérer les différents éléments à la fin ?

-> en refroidissant,  $\text{NH}_3$  devient liquide ! On le **stocke sous forme liquide** (dans les faits on le transforme directement sur les sites de productions), les réactifs sont réutilisés.

Comment on calcule le rendement thermo ? (Notamment avec le logiciel)

-> On calcule  $K^\circ(T)$ , on en déduit le rendement...

Détailler l'expression de la variance (cf remarque 1)

Dans le Dean-Starck, qu'est-ce qui s'évapore ? Diagramme binaire ?

-> vapeur eau/cyclohexane à la température de l'azéotrope.

Rendement pour une estérification avec un alcool primaire ?

-> rendement empirique

Sur le montage du biodiesel : par de réfrigérant droit ! Au moins un réfrigérant à boules !