

## LC24 : Optimisation de synthèse industrielle

Niveau : CPGE

Prérequis : Thermodynamique chimique

Notion de variance

Principe de Le Chatelier

Diagrammes binaires liquide vapeur

Notion de catalyse

Bibliographie : Préparation CAPES, Belin [1]

Grécias, chimie PC-PC\*, Tec&Doc [2]

Barbe, Le Maréchal, chimie expérimentale 2 (chimie minérale) [3]

Perrin, Scharff, chimie industrielle, Masson [4]

BUP 904 [5]

Introduction : retour sur la catalyse avec l'expérience de l'eau oxygénée sur le cylindre de platine. Bien prendre de l'eau oxygénée à 10 volumes et pas celle de la bouteille directement (30% = 110 volumes, la réaction est dans ce cas beaucoup trop violente). Illustration de la catalyse hétérogène.

Légende : en noir, ce dont j'ai parlé

en bleu, ce que je n'ai pas eu le temps d'aborder

en vert, des remarques

A Qu'est ce qu'on cherche à optimiser ?

Les coûts (matières premières, énergie)

La simplicité de mise en œuvre

Le coût environnemental (polluant, énergie, recyclage par exemple pour les catalyseurs qui ne sont pas consommés durant une réaction)

La sécurité, les nuisances (risques d'explosion, de bruit)

La minimisation des temps de production

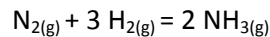
La maximisation des rendements

Ces paramètres d'optimisation concernent tous les secteurs aussi bien de la chimie lourde (pétrole, engrais) que celle de la chimie fine (cosmétique, pharmacie).

On peut parler des 12 critères de chimie verte introduits par Anastas et Warner en 1998

## B Synthèse de l'ammoniac

### a) Enjeux historiques [1] [4]



Le procédé Haber Bosch (1913) a été élu 'procédé industriel le plus important du XXème siècle' par le magazine Nature en 1995. Cela est dû à l'importance prise par l'ammoniac dans le quotidien au siècle dernier, que ce soit pour la fabrication d'engrais (qui permet de nourrir une part importante de la population humaine) ou dans une moindre mesure, pour la production d'armes (en particulier d'explosifs) notamment durant la Première Guerre Mondiale.

Les deux scientifiques allemands à l'origine du procédé ont reçu le prix Nobel de chimie, en 1918 pour Haber et en 1931 pour Bosch, preuve de l'importance économique du procédé.

On peut agrémenter cette partie historique par des anecdotes, la page Wikipédia sur 'Histoire du procédé Haber Bosch' est extrêmement fournie et passionnante.

### b) Choix des paramètres (P, T, réactifs) [1] [2]

Rappel : définition de la variance

Ici, le système est trivariant :  $v = X - Y = 5 - 2 = 3$

Avec X le nombre de paramètres intensifs et Y le nombre de relations entre ces paramètres. Ainsi, l'opérateur peut choisir de fixer trois paramètres : la pression P, la température T et la fraction molaire de diazote  $x_{\text{N}_2}$  par exemple.

Optimisation : (cf transparents pour la démo)

On doit donc avoir  $x_{\text{H}_2} = 3x_{\text{N}_2}$  à l'équilibre, ce qui impose de partir des proportions stœchiométriques à l'état initial.

Influence de la température : Ici la réaction est favorisée à basse température puisqu'elle est exothermique :  $\Delta_r H^\circ = -92.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Ce qu'on retrouve avec la loi de Van't Hoff :

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

Néanmoins, on constate expérimentalement un problème cinétique : à basse température la réaction est beaucoup trop lente, la vitesse de réaction est quasi nulle. Cela nécessite de trouver un compromis : on travaille à 450°C avec un catalyseur (fer dispersé par des oxydes de potassium  $\text{K}_2\text{O}$  et d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Le rendement, de l'ordre de 0.2, est peu satisfaisant, ce qui explique le recyclage des réactifs qui n'ont pas été utilisés durant la réaction. En contrepartie, la réaction ne dure environ qu'une minute alors qu'elle durerait plusieurs heures à température ambiante mais avec un rendement proche de 1 (cf transparent pour les courbes de rendement en fonction de la température de réaction).

Influence de la pression :

$$Q_r = \frac{P_{NH_3}^2 (P^\circ)^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = \frac{x_{NH_3}^2 (P^\circ)^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3 P^2}$$

Rappel : loi de modération de Le Chatelier

Ici, il n'y a que des gaz donc si on écrit la réaction  $\sum_i \nu_i A_i = 0$ , on a  $\sum_i \nu_i = 2 - 4 = -2$

Ainsi, une augmentation de pression déplace la réaction dans le sens direct et on choisit une pression de travail de 250 bar.

Schéma récapitulatif de la réaction (cf transparent)

### C Déplacement de l'équilibre d'une réaction [3]

On travaille ici sur la synthèse de l'arôme de banane qui correspond à une réaction d'estérification (cf transparent).

On a vu que pour déplacer un équilibre, on peut jouer sur la température et la pression. Or ici, la réaction a lieu en phase liquide donc la pression n'est pas un paramètre pertinent. Il en va de même pour la température puisque la réaction est athermique. On va donc chercher à mettre en défaut l'un des produits (l'eau) en le vaporisant. On utilise l'hétéroazéotrope eau/cyclohexane, avec une température caractéristique de 70°C. On présente alors le montage avec le tube décanteur de Dean Stark (cf transparent).

On insiste sur le rôle du collecteur latéral qui recueille les vapeurs qui se condensent sur le réfrigérant. L'eau, non miscible avec le cyclohexane et plus dense que ce dernier, remplit la partie inférieure du collecteur. Ce collecteur de Dean Stark est initialement rempli de cyclohexane pour deux raisons : d'une part, il permet de travailler à volume quasi constant puisque le trop plein de cyclohexane retourne dans le ballon bicol, et d'autre part, il permet de ne pas être à court de cyclohexane. En effet, l'hétéroazéotrope a une composition de 8.5% d'eau, ce qui signifie que les vapeurs sont principalement constituées de cyclohexane.

Cette réaction peut être présentée durant la leçon, en prenant bien garde de la lancer dès le début et d'augmenter la température du chauffe ballon si nécessaire pour faciliter la vaporisation afin d'obtenir quelques mL d'eau dans le tube décanteur avant la fin de la leçon (on est censé obtenir 1.8 mL = 0.1 mol d'eau lorsque la réaction est achevée).

### D Synthèse d'un biocarburant

#### a) Enjeux

Trouver un substitut plus vert au pétrole : la combustion du biocarburant rejette dans l'atmosphère le dioxyde de carbone que la plante a absorbé durant sa croissance par photosynthèse. Ainsi, on n'accroît pas la quantité de gaz à effet de serre présent dans l'atmosphère, contrairement aux carburants classiques. De plus, les biocarburants ne contiennent pas de composés soufrés qui sont à l'origine des pluies acides.

L'indépendance énergétique : les pays européens, dont la France, sont excédentaires en biocarburant grâce à leurs grandes surfaces agricoles. Ces ressources permettent de s'affranchir des

prix hasardeux du pétrole et des enjeux politiques liés à l'extraction (fracturation hydraulique pour les gaz de schistes) ou l'importation des hydrocarbures (situation des pays producteurs).

Le biocarburant le plus courant en France est le bioéthanol, notamment dans le SP95-E10 (10% de bioéthanol), adapté à tous les moteurs à essence récents (à partir de 2000) et le E85 (85% d'éthanol et 15% de SP95) qui nécessite un moteur spécial.

Le bioéthanol est issu du sucre des plantes (déchets végétaux en général) et a la même formule chimique que de l'éthanol normal.

#### b) La réaction de transestérification [3] [5]

On va s'intéresser à un autre biocarburant issu du recyclage : le biodiesel.

Le biodiesel est produit à partir des graisses animales impropres à la consommation et récupérées dans les boucheries. On peut aussi en produire à partir d'huile de cuisson usagée, comme dans l'expérience réalisée en préparation.

En France, le biodiesel est déjà présent dans le gasoil normal, à hauteur de 7% maximum (B7) et ne nécessite pas de modification des moteurs.

La réaction de transestérification consiste à faire réagir de l'huile végétale, assimilée à des triglycérides ( $C_{57}H_{104}O_6$ ), avec du méthanol pour obtenir des esters méthyliques (le biodiesel) et du glycérol pouvant être valorisé dans l'industrie cosmétique (cf transparent).

Une attention particulière doit être apportée à l'utilisation du méthanol, qui est un produit hautement toxique et qui peut rendre aveugle, mais qui a l'avantage d'être un produit courant de la chimie et donc peu cher. On réalisera ainsi la réaction sous hotte.

On pourrait remplacer le méthanol par de l'éthanol, qui est inoffensif. Néanmoins, la réaction est beaucoup plus longue avec de l'éthanol (plusieurs heures au lieu d'une heure) et les esters éthyliques sont plus visqueux que les esters méthyliques, donc moins avantageux industriellement (ce qui explique pourquoi c'est le méthanol qui est utilisé industriellement).

Comme dans la réaction précédente, la transestérification est athermique et se produit en phase liquide. Néanmoins, on chauffe l'huile pour diminuer sa viscosité et faciliter la réaction. On prendra garde à ne pas trop la chauffer car la température d'ébullition du méthanol est de 65°C. Cela explique également la présence d'une ampoule de coulée avec le méthanol à l'intérieur : l'introduction d'une grande quantité de méthanol provoquerait sa vaporisation ( vapeurs toxiques et risque de surpression) et limiterait la réaction. C'est pour cela qu'on réalise un goutte-à-goutte.

Un chauffage excessif pourrait également conduire à une saponification en raison de la présence des ions  $HO^-$ , ce que l'on cherche à éviter.

Comme nous n'avons pas eu le temps de bien laisser décanter la réaction en préparation, nous n'avons pas pu récupérer tout le biodiesel et calculer un rendement pertinent : nous nous sommes contentés de récupérer le biodiesel surnageant au dessus du glycérol.

Le rendement empirique attendu pour cette réaction est de l'ordre de 0.75

Cette réaction semble plus risquée à effectuer pendant la leçon, d'une part à cause du méthanol et d'autre part à cause du temps de réaction, surtout si on cherche à faire décanter les produits pour récupérer le biodiesel.

On pourrait caractériser le biodiesel récupéré à l'aide d'une CCM éluee avec un mélange pentane/diéthyléther.

Expérience lancée avant le début de la leçon : on a placé dans deux piluliers du biodiesel issu de notre réaction et on a plongé l'un d'eux dans de la glace. Le biodiesel froid est beaucoup plus visqueux que le biodiesel à température ambiante.

On revient alors sur le E85 : si on n'utilise pas de E100 en France, c'est parce que les biocarburants résistent mal au froid. Les 15% de SP95 dans le E85 permettent d'améliorer les caractéristiques du bioéthanol. Dans certains pays, comme le Brésil, l'utilisation du E100 ne pose pas de problèmes.

Recommandations d'un constructeur automobile (notice de voiture) : il est impossible de démarrer un moteur avec un réservoir rempli de E85 s'il fait moins de  $-10^{\circ}\text{C}$  et s'il fait moins de  $10^{\circ}\text{C}$  avec un réservoir rempli de E100.

Comme pour le procédé Haber Bosch, il existe de nombreuses informations, souvent très bien documentées, sur internet mais assez peu dans les livres classiques de chimie. Néanmoins, comme ce sont deux procédés industriels qui peuvent servir dans plusieurs leçons, il peut sembler judicieux d'y consacrer un peu de temps.

Le nombre de transparents est un peu trop important, mais il permet d'avoir du temps en réserve si la réaction d'estérification ne marche pas comme prévu ou pour parler d'applications industrielles.

Questions : Quel est le nom officiel du glycérol ?

Quels sont les catalyseurs utilisés durant les différentes réactions ?

Comment évolue  $K^{\circ}$  avec la température lors d'une réaction athermique ?

Quelle est la température dans le ballon bicol pendant la réaction d'estérification ?

Comment définit-on le  $Q_r$  dans le cas de la réaction d'estérification ?

Cette réaction d'estérification fait-elle appel à un solvant ?

Quelle est la réaction chimique liée à la photosynthèse ?

Optimisation des proportions initiales

L'équilibre est atteint, la constante d'équilibre est vérifiée

$$K^{\circ} = \frac{P_{\text{NH}_2}^2 (P^{\circ})^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 (P^{\circ})^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3 P^2} \quad x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3}}$$

Par différenciation logarithmique à P et T fixées

$$d \ln K^{\circ} = 0 = 2 \frac{d x_{\text{NH}_3}}{x_{\text{NH}_3}} - \frac{d x_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2}} - 3 \frac{d x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2}}$$

Car on veut un rendement maximum en ammoniac

Comme  $d x_{\text{NH}_3} = 0$ , on a  $\frac{d x_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2}} + 3 \frac{d x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2}} = 0$

De plus, dans la phase gazeuse  $x_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{NH}_3} = 1$

D'où  $d x_{\text{N}_2} + d x_{\text{H}_2} + d x_{\text{NH}_3} = 0$

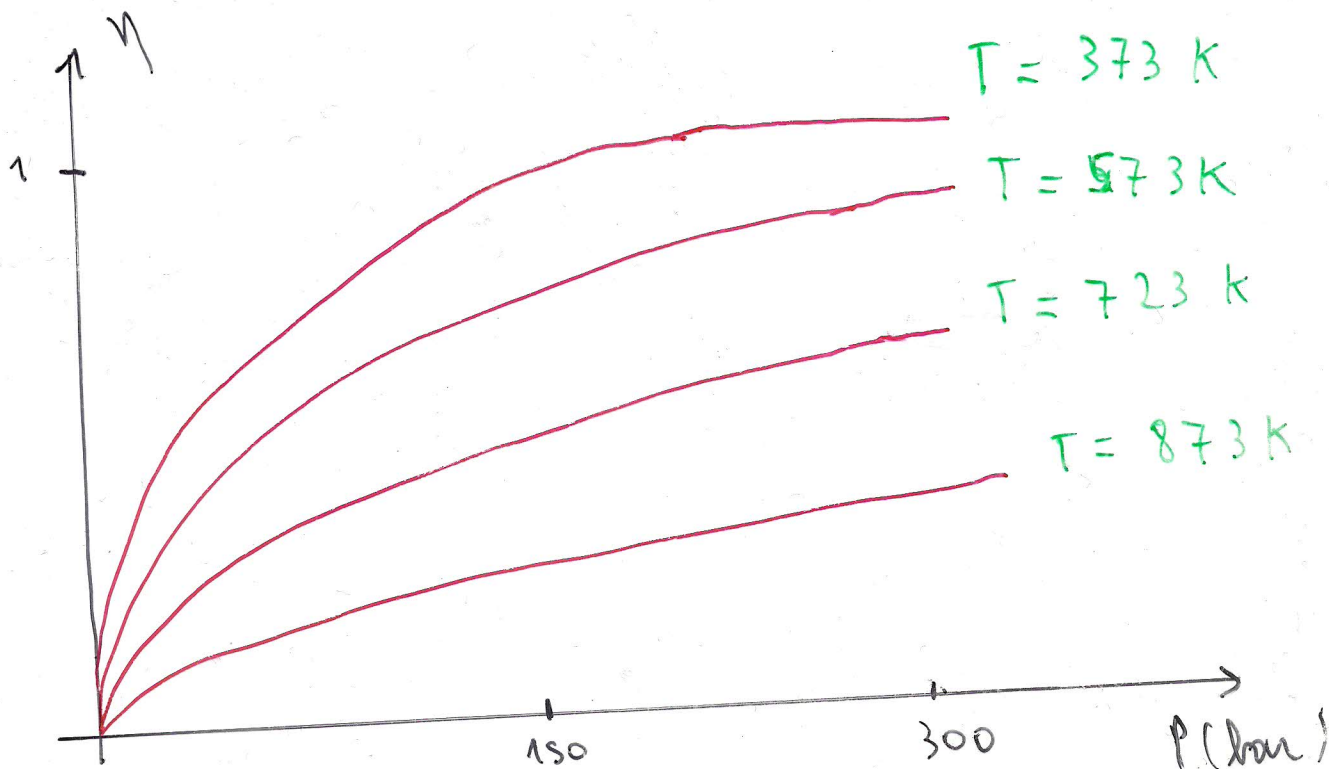
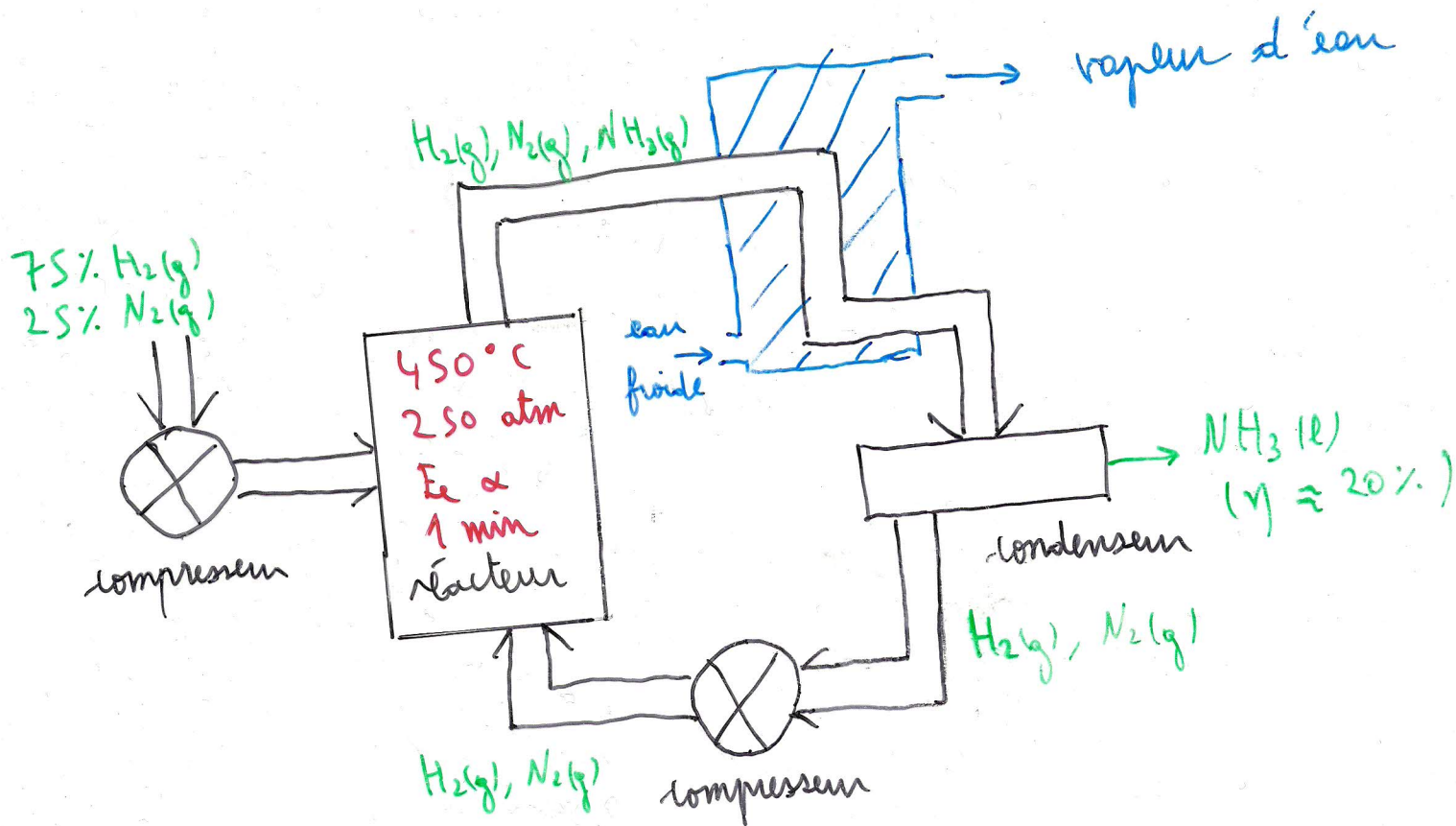
$$\text{et} \quad \frac{d x_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2}} - 3 \frac{d x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2}} = 0$$

$$\text{Donc} \quad d x_{\text{N}_2} \left( \frac{1}{x_{\text{N}_2}} - \frac{3}{x_{\text{H}_2}} \right) = 0$$

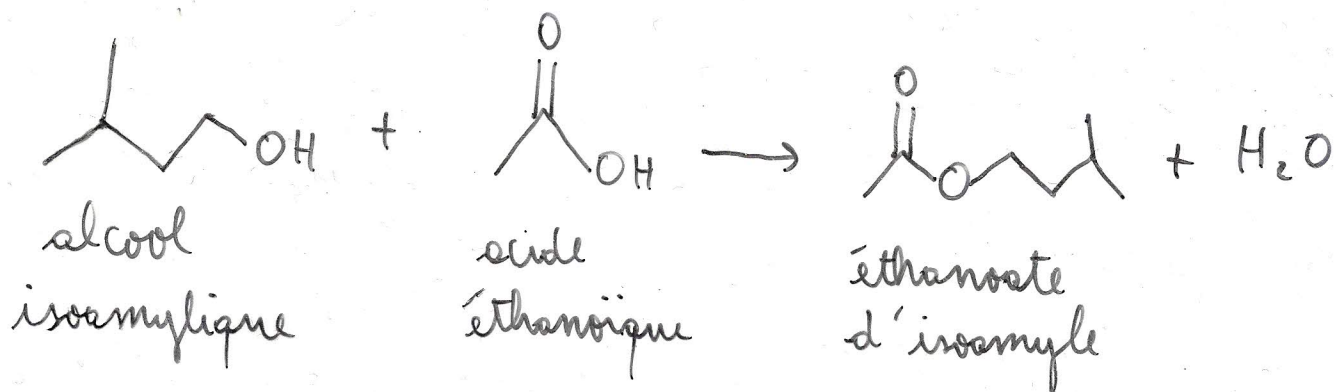
On doit donc avoir  $x_{\text{H}_2} = 3 x_{\text{N}_2}$  à l'équilibre,  
ce qui implique de partir des proportions  
stoechiométriques

Cette proportion est utilisée dans l'industrie

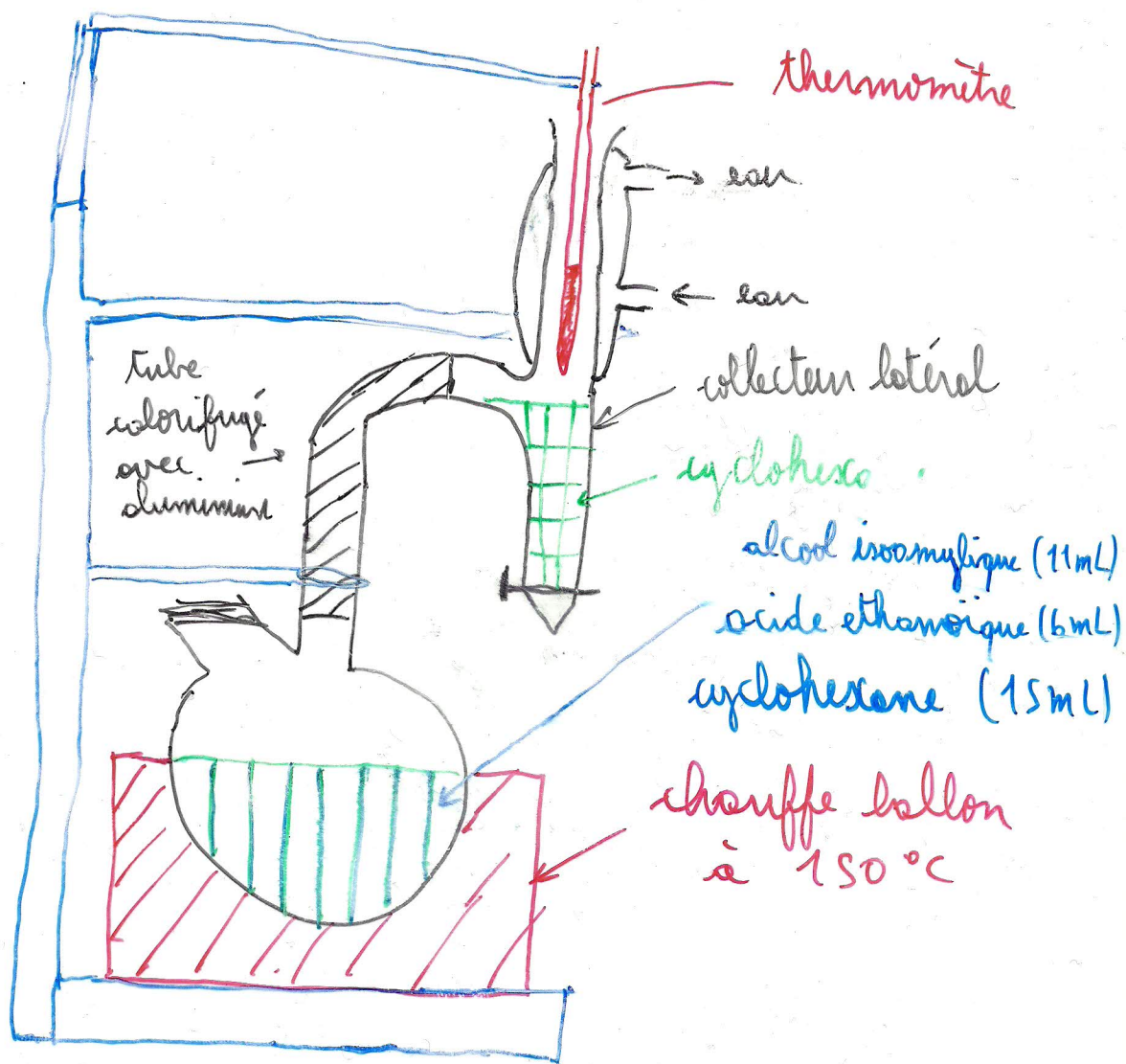
# Procédé Haber - Bosch



# Formation d'un ester



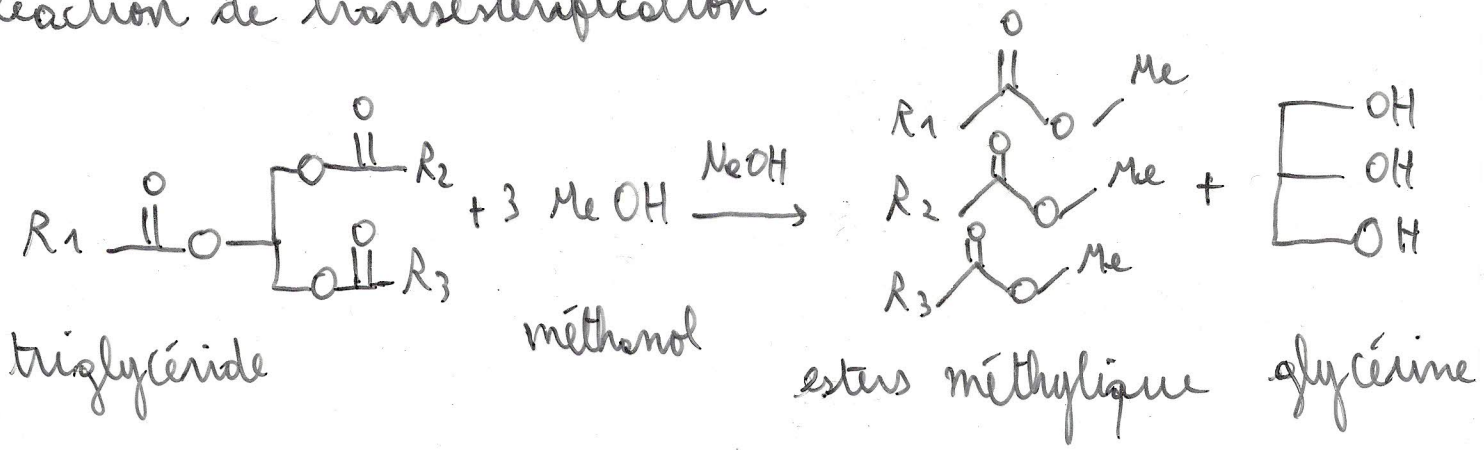
## Montage





	masse volumique (g.ml <sup>-1</sup> )	Deb (°C)	solubilité dans l'eau	solubilité dans le cyclohexane	Deb (°C) AZEO cyclohexane
acide éthanoïque	1,05	118	miscible	bonne	80
alcool isoamylique	0,81	130	faible	forte	79
éthanoate d'isoamyle	0,87	142	très faible	très forte	/
eau	1	100	/	null	70
cyclohexane	0,78	80	null	/	/

# Réaction de transestérification



## Montage

