

# Optimisation d'un procédé chimique

24 mai 2021

Leçon de niveau prépa. On prendra la classe de PSI.

**Manips-support.** Réaction d'estérification : permet d'illustrer l'optimisation cinétique, la catalyse, le déplacement d'équilibre ; dissolution des sels pour la loi de Van't Hoff.

**Prérequis.** Thermodynamique chimique et cinétique chimique, techniques expérimentales en laboratoire.

La synthèse chimique, lorsqu'elle est appliquée à un niveau industriel par exemple, mais aussi pour faciliter la vie d'un laborantin, doit se soucier de quelques considérations pratiques : économie de temps, économie d'énergie, économie du budget...

Nous allons donner ici quelques clefs qui permettent d'optimiser les procédés chimiques, de trouver les conditions opératoires permettant un maximum d'efficacité.

Fraction molaire à rechercher. Equilibre, calcul de variance : rupture d'équilibre. Une distillation coûte de l'énergie pour le chauffage, une extraction nécessite l'utilisation d'un solvant...

## 1 Optimisation du rendement

On joue sur la constante d'équilibre et l'existence d'un équilibre chimique.

Une transformation chimique met en jeu des réactifs, qui deviennent des produits. L'état final de la transformation est souvent un état d'équilibre, caractérisé par une constante d'équilibre, reliant les activités des produits et les activités des réactifs. On souhaite, pour maximiser le rendement, faire en

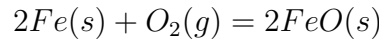
sorte que la part de produit formé soit la plus haute possible. Examinons certaines manières de procéder.

## 1.1 Variance et état d'équilibre chimique

La variance désigne le nombre de paramètres intensifs du système qu'un opérateur extérieur est susceptible de fixer indépendamment, pour obtenir un état d'équilibre pour le système. Elle s'obtient en recensant le nombre de paramètres intensifs du système (pression, température, fractions molaires des constituants...) et les relations liant ces paramètres. On soustrait le nombre de relations au nombre de paramètres : on obtient la variance.

Si l'opérateur fixe plus de paramètres intensifs que la variance, alors on ne peut pas atteindre un état d'équilibre, et on peut avoir une transformation totale des réactifs. Ceci peut être intéressant pour les rendements.

Exemple :



Paramètres intensifs :  $T, p_{O_2}$  ; relations :  $K^\circ = \frac{p^\circ}{p_{O_2eq}}$  ; la variance vaut donc 1.

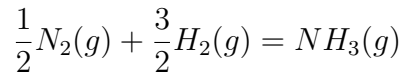
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left( \frac{p^\circ}{p_{O_2}} \right) = RT \ln \left( \frac{p_{O_2eq}}{p_{O_2}} \right)$$

En fixant à la fois la pression en dioxygène et la température, j'aurai toujours un  $\Delta_r G \neq 0$  et on n'atteint jamais un état d'équilibre.

Ceci n'est pas toujours possible, pour des systèmes dont la variance est élevée par exemple.

## 1.2 Optimisation des quantités initiales des réactifs

Exemple de la synthèse de l'ammoniac, composé rentrant dans la synthèse d'engrais par exemple.



Si la pression est fixée on peut utiliser les fractions molaires :

$$K^\circ = \frac{x_{NH_3} p^\circ}{x_{N_2}^{1/2} x_{H_2}^{3/2} p_{tot}}$$

$$\text{on a } d \ln K^\circ = d \left( \ln x_{NH_3} - \frac{1}{2} \ln x_{N_2} - \frac{3}{2} \ln x_{H_2} + \ln \frac{p^\circ}{p_{tot}} \right)$$

Le maxima est obtenu pour  $\frac{1}{2} \frac{dx_{N_2}}{x_{N_2}} + \frac{3}{2} \frac{dx_{H_2}}{x_{H_2}} = 0$

En prenant en compte le fait que la somme des fractions molaires soit égale à 1, et l'extremum en ammoniac, on a  $dx_{N_2} = -dx_{H_2}$

Et on obtient

$$x_{H_2} = 3x_{N_2}$$

Ainsi le choix de bonnes concentrations initiales permet d'influer sur la constante d'équilibre de manière à maximiser le rendement.

### 1.3 Déplacement d'équilibre

Réaction d'estérification : enlever l'eau du milieu réactionnel permet d'améliorer le rendement en jouant sur le quotient réactionnel. Mentionner le principe de Le Chatelier. Attention car dans les faits, présence d'un azéotrope.

### 1.4 Loi de Van't Hoff

On rappelle la loi de Van't Hoff qui donne la dépendance de la constante d'équilibre à la température. Illustration manip support, dissolution d'un sel ?

Il faut adapter la température du milieu réactionnel pour avoir une bonne constante d'équilibre. Ceci se fait en connaissance de l'enthalpie standard de réaction.

Noter qu'une transformation qui est totale, mais très lente, ne va pas forcément dans l'intérêt d'un industriel. On parlera de coût horaire. Il est également possible d'optimiser le procédé chimique sur un autre plan, le plan cinétique.

## 2 Optimisation cinétique

### 2.1 Température

Energie d'activation, loi d'Arrhénius (attention car c'est pour les réactions avec ordre!) : l'augmentation de la température d'un milieu réactionnel peut accélérer la cinétique de la réaction. En effet, si la réaction chimique, au niveau microscopique, se fait par des chocs efficaces, l'agitation thermique permet d'augmenter la probabilité des chocs efficaces et d'augmenter la rapidité de la transformation...

## 2.2 Catalyse

La catalyse acide dans la réaction d'estérification. Manip test dans le tube à essais.

## 2.3 Quantités de réactifs de départ

Exemple des réactions avec ordre. Avoir de grandes concentrations de réactifs de départ permet d'augmenter la vitesse de la réaction.

# 3 PAS AU PROGRAMME

## Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique

Il arrive qu'une transformation chimique puisse donner deux produits différents à la fois. Un de ces deux produits peut être plus stable que l'autre mais apparaître lentement, alors que l'autre produit, moins stable, se produit plus rapidement.

Il est possible, si un seul des produits est recherché, d'optimiser les conditions de déroulement de la transformation pour former l'un ou l'autre (la réaction doit être renversable)

Faibles températures, faibles durées : contrôle cinétique. On forme en majorité le produit se formant le plus vite. Contrôle cinétique.

Hautes températures, temps longs : on forme en majorité le produit le plus stable. Contrôle thermodynamique.

## 4 Chimie verte

Peut-être en ouverture.

## Conclusion

Nous avons pu ici voir différentes méthodes qui permettent, que ce soit pour des procédés de synthèse à grande cadence et grande échelle, ou pour des manip plus petites en laboratoire, d'obtenir des rendements plus élevés ou

de transformer plus rapidement les réactifs. Il faut optimiser attentivement les conditions opératoires, afin de jouer sur les deux aspects (par exemple, pour une réaction exothermique, chauffer le mélange déplace l'équilibre dans le mauvais sens). On pourra également discuter de la chimie verte qui devient nécessaire compte tenu des problématiques socio-environnementales actuelles.

## Autres pistes

Chimie verte.

## Bibliographie

Fosset, B. *et al.* (2017). *Chimie PSI/PSI\* Tout-en-un*. Dunod. Collection J'intègre.