

LC 24 : Optimisation d'un procédé chimique

Yann MONCEAUX et Cédric BLAIZE

Table des matières

Introduction	1
1 Equilibre et paramètres d'équilibre	1
1.1 Rappel : Evolution vers l'équilibre	1
1.2 Variance	2
2 Déplacement d'équilibre	2
2.1 Influence de la pression	3
2.2 Influence de la température	3
2.3 Composition initiale du système : Relation entres les fractions molaires	5
2.4 Modification de la composition du système	6
Conclusion	7
Choix pédagogiques	7
Questions	8
Remarques du correcteur	8
Bibliographie	9

Niveau : CPGE

Prérequis :

- Thermochimie
- Equilibre chimique
- Diagramme binaire liquide-vapeur (application au Dean-Stark)

Introduction

En chimie on est souvent amené à la synthèse d'espèces chimique, que ça soit en industrie ou en laboratoire. C'est le cas de l'ammoniac, qui est le gaz le plus produit au niveau mondial, environ 140 millions de tonnes par an. On en produit parce qu'il possède de nombreuses applications, comme la fabrication d'engrais mais aussi la fabrication d'explosif, et aussi parce qu'il intervient dans la composition de la cigarette pour permettre de rendre la nicotine plus assimilable par l'organisme, et donc plus addictive. Ces applications mettent en évidence la nécessité d'une production massive de l'ammoniac. Se pose alors la question de l'optimisation de sa production.

L'optimisation entend la satisfaction d'un certain nombre de critère de performances. Typiquement le rendement, le temps de réaction, le coût, et plus récemment des critères dûs à la chimie verte comme réduire les déchets, avoir un minimum de produit toxique

...

Au cours de cette leçon on va s'intéresser au critère du rendement, et donc voir comment optimiser thermodynamiquement la réaction. On illustrera tout au long sur la synthèse de l'ammoniac.

1 Equilibre et paramètres d'équilibre

1.1 Rappel : Evolution vers l'équilibre

Attention : J'avais utilisé la notion d'affinité chimique qui n'est qu'au programme de PC dans cette sous-partie, il ne faut pas l'utiliser ici, se contenter de $\Delta_r G$ qui suffit largement.

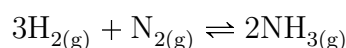
Critère d'évolution spontanée d'un système chimique : $\Delta_r G d\xi \leq 0$

Où $\Delta_r G = RT \ln(\frac{Q}{K^\circ})$ avec Q le quotient de réaction et K° la constante d'équilibre.

On distingue alors 3 cas :

- $\Delta_r G < 0$ i.e $Q < K^\circ$, évolution spontanée dans le sens direct
- $\Delta_r G > 0$ i.e $Q > K^\circ$, évolution spontanée dans le sens indirect
- $\Delta_r G = 0$ i.e $Q = K^\circ$, on est à l'équilibre

On va voir comment on peut choisir les conditions expérimentales afin que l'équilibre favorise les produits. Dans le cas de la synthèse de l'ammoniac, on étudie la réaction :



Et on va chercher à maximiser la fraction molaire en ammoniac.

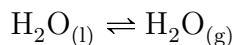
1.2 Variance

On se demande sur quel paramètre on peut jouer pour améliorer le rendement. On peut penser à T par exemple parce que K° dépend de T uniquement, ou encore à la pression parce qu'on a des gaz, ... On définit la notion de facteur d'équilibre.

Facteur d'équilibre : Variable d'état, qui, lorsque modifiée, déplace l'équilibre de la réaction.

Typiquement, ça va être T, P, les concentrations, ...

Mais peut-on tous les fixer arbitrairement ? Non ! Par exemple si on prend le cas de l'eau qui se vaporise, soit si on considère la réaction



On ne peut pas fixer à la fois la température et la pression. Si on choisit un des deux, l'autre est directement déterminé. On vient alors définir la variance :

La variance d'un système est le nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut choisir sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermodynamique du système.

Pour la calculer, en la notant V :

V = nombre de paramètres intensifs décrivant le système - nombre de relation qui les relient

On voit qu'on peut interpréter la variance comme le nombre de degrés de liberté intensifs.

Pour la synthèse de l'ammoniac :

$$V = 5 - 2 = 3$$

$\left\{ \begin{array}{l} x_{NH_3} \\ x_{H_2} \\ x_{N_2} \\ T \\ P \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} x_{NH_3} + x_{N_2} + x_{H_2} = 1 \\ 1 \text{ loi de Guldberg et Waage} \end{array} \right.$

$V=3$. On peut fixer arbitrairement 3 paramètres intensifs.

2 Déplacement d'équilibre

Le procédé industriel le plus utilisé pour la synthèse de l'ammoniac est le procédé Haber-Bosch, datant de 1909. On sait qu'on peut jouer sur 3 paramètres intensifs, on va voir si on peut retrouver les conditions industrielles de ce procédé.

2.1 Influence de la pression

Pour le procédé Haber-Bosch : $P \sim 20 \text{ MPa} \sim 200 \text{ atm}$

C'est une forte pression, peut-on expliquer pourquoi ?

Si on écrit le quotient de réaction, en se souvenant que l'activité d'un gaz est $a = \frac{\text{pression partielle}}{p^\circ}$

$$Q = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \times (p^\circ)^2 = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{H_2}^3 x_{N_2}} \times \left(\frac{p^\circ}{p_{tot}}\right)^2$$

A T fixé, à l'équilibre $Q_{eq} = K^\circ(T)$.

Si on considère 2 pressions p_a et p_b telles que p_a soit inférieure à p_b . A l'équilibre :

$$\left[\frac{x_{NH_3}^2}{x_{H_2}^3 x_{N_2}}\right]_{eq,a} \times \left(\frac{p^\circ}{p_a}\right)^2 = K^\circ(T) = \left[\frac{x_{NH_3}^2}{x_{H_2}^3 x_{N_2}}\right]_{eq,b} \times \left(\frac{p^\circ}{p_b}\right)^2$$

D'où :

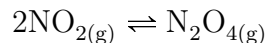
$$\left[\frac{x_{NH_3}^2}{x_{H_2}^3 x_{N_2}}\right]_{eq,a} < \left[\frac{x_{NH_3}^2}{x_{H_2}^3 x_{N_2}}\right]_{eq,b}$$

La fraction molaire en ammoniac est plus élevée pour la pression b , i.e la pression la plus élevée. On retrouve bien le cas industriel !

C'est en fait un résultat généralisable :

Le Chatelier : A température fixée, une augmentation de la pression totale déplace un équilibre dans le sens de diminution de la quantité de matière dans la phase gazeuse, et inversement.

Illustration expérimentale sur la seringue NO_2/N_2O_4 : Une seringue scellée contient du dioxyde d'azote (de couleur brune), ainsi que du peroxyde de diazote (incolore), en équilibre selon la réaction :



Si on comprime la seringue, on voit dans un premier temps le gaz brunir, car la concentration augmente (on est hors-équilibre), puis elle se décolore légèrement (nouvel état d'équilibre). En effet on a augmenté la pression, donc selon le principe de Le Chatelier, on favorise la production de peroxyde de diazote incolore.

2.2 Influence de la température

Pour le procédé Haber-Bosch : T 500°C relativement élevé.

La température influe sur K° , mais comment ?

On part de la relation de Gibbs-Helmholtz : $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -\frac{H}{T^2}$

D'où : $\left(\frac{\partial \frac{\Delta_r G^\circ}{T}}{\partial T}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$

En introduisant l'expression de $\Delta_r G^\circ$ en fonction de K° :

$$\left(\frac{\partial \frac{-RT \ln(K^\circ)}{T}}{\partial T}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

Comme K° dépend uniquement de T :

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

C'est la loi de Van't Hoff

Pour la synthèse de l'ammoniac, par conséquence de la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(NH_{3(g)}) - 3\Delta_f H^\circ(H_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(N_{2(g)})$$

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(NH_{3(g)})$$

car le dihydrogène et le diazote sont des états standards de référence. La valeur de $2\Delta_f H^\circ(NH_{3(g)})$ est tabulée à 298K, mais on peut étendre le résultat à d'autres températures par l'approximation d'Ellingham.

$$\Delta_r H^\circ = -92,2 kJ/mol$$

L'enthalpie standard de la réaction est inférieure à 0, c'est une réaction exothermique.

Selon la loi de Van't Hoff, on a donc que $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} < 0$ K° diminue avec la température. Il faut se placer à basse température. Pourtant ce n'est pas ce qu'on fait industriellement ! C'est pour raison cinétique, si la réaction est favorisée dans le sens direct à faible température, elle est beaucoup trop lente pour être intéressante dans le cas de la production de masse. Par conséquent on augmente la température pour diminuer le temps de réaction.

L'influence de la température, comme celle de la pression, se généralise.

Van't Hoff : Une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique, et inversement.

Illustration à nouveau sur la seringue, la réaction est exothermique donc en chauffant (placer dans un bécher d'eau chaude, ou mieux, avec un sèche cheveux, mais j'avais oublié de le poser sur le chariot et je ne l'ai pas trouvé le jour de la présentation) on voit que le gaz brunit. Puis en refroidissant (en plaçant dans un bécher d'eau glacée) le gaz se décolore.

Avant de passer à la suite, on peut voir que les influences de la pression et de la température se font toutes les deux par des lois de modérations.

	Perturbation	Conséquence
Van 't Hoff	Augmentation de la température	Déplacement sens endothermique
	Diminution de la température	Déplacement sens exothermique
Le Chatelier	Augmentation de la pression	Déplacement sens diminution de la quantité de matière en phase gazeuse
	Diminution de la pression	Déplacement sens augmentation de la quantité de matière en phase gazeuse

2.3 Composition initiale du système : Relation entre les fractions molaires

La variance était de 3 et on a fixé 2 paramètres intensifs : il nous reste un degré de liberté intensif. Les seuls paramètres intensifs restants sont les fractions molaires. On va voir comment, à T et P fixé, on peut choisir les fractions molaires des réactifs afin d'avoir la plus grande fraction molaire en ammoniac à l'équilibre.

Si on se place à l'équilibre :

$$\frac{x_{NH_3}^2}{x_{H_2}^3 x_{N_2}} \times \left(\frac{p^\circ}{p_{tot}}\right)^2 = K^\circ(T)$$

En prenant le logarithme puis en différenciant :

$$2d \ln x_{NH_3} - 3d \ln x_{H_2} - d \ln x_{N_2} + 2d \ln \frac{p^\circ}{p_{tot}} = d \ln K^\circ(T)$$

T et P fixé, donc les différentielles correspondant à ces termes sont nulles. On cherche à maximiser la fraction molaire en ammoniac, donc sa différentielle est nulle aussi.

$$3 \frac{dx_{H_2}}{x_{H_2}} + \frac{dx_{N_2}}{x_{N_2}} = 0$$

On utilise la relation de fermeture de phase :

$$x_{NH_3} + x_{H_2} + x_{N_2} = 1$$

En différenciant :

$$dx_{H_2} + dx_{N_2} = 0$$

d'où

$$dx_{N_2} \left(\frac{1}{x_{N_2}} - \frac{3}{x_{H_2}} \right) = 0$$

Finalement :

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

On est en proportions stoechiométriques des réactifs à l'équilibre, donc ça veut dire que les réactifs ont été introduits en proportions stoechiométriques à l'instant initial.

Ce résultat (proportions stoechiométriques) se généralise à une réaction de type gaz1+gaz2=gaz3 mais ce n'est pas ce qui est à retenir de cette sous-partie, ce qu'il faut retenir, c'est la démarche du calcul.

2.4 Modification de la composition du système

On a utilisé tous les degrés de libertés intensifs du système. Néanmoins on peut encore optimiser l'équilibre en jouant sur la composition du système au cours de la réaction.

Si on repart de la loi de Guldberg et Waage :

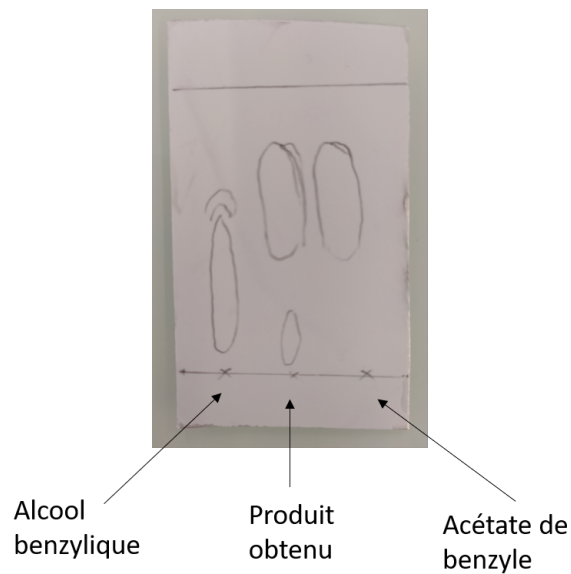
$$\left(\frac{x_{NH_3}^2}{x_{H_2}^3 x_{N_2}}\right)_{eq} \times \left(\frac{p^\circ}{p_{tot}}\right)^2 = K^\circ(T)$$

Si on vient retirer de l'ammoniac du système, la fraction molaire en ammoniac va diminuer, et les deux fractions molaires des réactifs vont augmenter. On va être à un état hors-équilibre, avec un quotient réactionnel plus petit que le quotient réactionnel à l'équilibre, et donc que K° . Par conséquent, il va y avoir évolution spontanée du système dans le sens direct, la réaction forme de l'ammoniac à nouveau. On peut donc ainsi tirer la réaction dans le sens direct.

On voit la différence avec les 3 méthodes précédentes : les 3 relations précédentes (T fixée, P fixée, et proportions stoechiométriques) sont valables tout au cours de la réaction, et notamment à l'équilibre. Ici, on modifie la valeur de la fraction molaire en ammoniac, mais elle est immédiatement modifiée à nouveau par évolution spontanée, car on a déjà épuisé les 3 degrés de liberté intensifs du système.

Cette méthode est typiquement utilisée dans le cas d'une estérification, qu'on réalise dans un Dean-Stark. (*Projette réaction de la formation de l'acétate de benzyle, montre que l'eau est un sous produit, projette schéma Dean-Stark, permet de retirer l'eau*). *J'aurais voulu présenter le pipetage des réactifs en direct, et leur introduction dans le Dean-Stark, puis démarrer le chauffage pour observer le reflux après la période de questions, mais pas pu par manque de temps.*

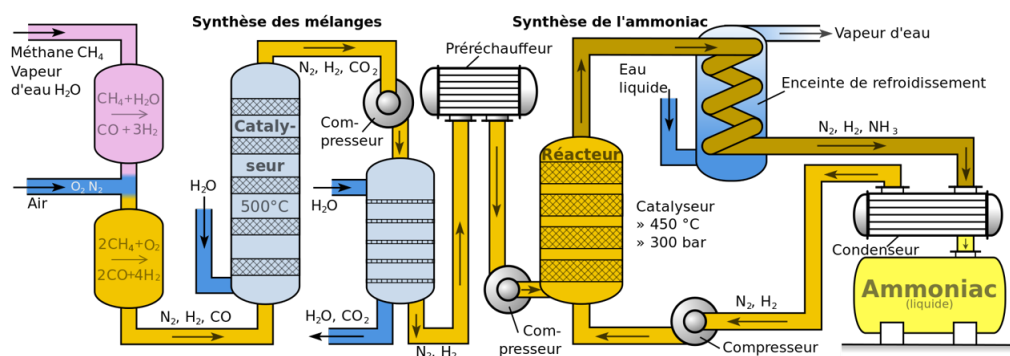
En préparation on avait réalisé une estérification avec Dean-Stark et une sans pour comparer les rendements. Le problème est qu'en sortie de l'évaporateur rotatif, j'ai tiré trop fort sur la ballon et par accoup, renversé une partie du produit de l'estérification sans Dean-Stark dans la cuve... On a pu calculer le rendement dans le premier cas qui était de 0,82. Néanmoins en faisant une chromatographie, on voit que le produit n'est pas pur, il aurait fallu le purifier. Il aurait fallu également purifier celui sans Dean-Stark pour calculer le rendement, car à priori la réaction n'est pas très déplacée donc présence encore importante des réactifs dans le ballon.



En pratique dans le procédé Haber-Bosch on ne retire pas l'ammoniac directement car la température est trop élevée, mais on refroidit les gaz, on récupère l'ammoniac liquide et on renvoie le dihydrogène et le diazote restant dans le réacteur.

Conclusion

On aura vu comment optimiser thermodynamiquement un procédé chimique au cours de cette leçon. Néanmoins on aura pu remarquer qu'industriellement, on doit faire des compromis avec les autres critères, comme celui cinétique. Il serait donc intéressant de traiter par la suite, comment on peut optimiser le procédé selon les autres critères.



Choix pédagogiques

- Choix de se concentrer sur le critère thermodynamique, il y a largement de quoi faire (on aurait en plus traité l'ajout d'un gaz inerte par ex, où la composition optimale si on cherche à maximiser l'avancement plutôt que la fraction molaire), et c'est ce qui a l'air d'être généralement attendu.
- Utiliser la synthèse de l'ammoniac en fil rouge, classique mais marche bien.

- J'ai essayé de bien faire le lien entre la variance et ce qui vient après, pour bien comprendre son utilité

Questions

- **Optimisation cinétique ?**
Augmenter la température et utilisation de catalyseur
- **Influence de la température sur la vitesse ?**
Loi d'Arrhénius
- **Démo de la relation de Gibbs-Helmoltz**
- **Démo du critère d'évolution spontanée**
- **Formule générale pour la variance**
Règle de Gibbs : $V = 2 + N - \phi - r$ où N désigne le nombre de composés, r le nombre de réactions chimiques et ϕ le nombre total de phases. 2 pour la pression et la température, éventuellement 1 si les réactions sont athermiques ou s'il n'y a pas de phase gazeuse, et 0 si à la fois athermique et pas de phase gazeuse. (Relation hors-programme)
- **Est-ce que la température est toujours facteur d'équilibre ?**
Non, pas si la réaction est athermique
- **Comment K° dépend de T**
Loi de Van't Hoff
- **Que désigne haute et basse température pour une réaction ?**
Définir la température d'inversion pour laquelle $\Delta_r G^\circ = 0$ avec la relation $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$. A cette température $K^\circ=1$ donc haute température : température supérieure à celle d'inversion, basse : inférieure
- **Expliquer un peu le schéma du procédé Haber-Bosch**
- **Pourquoi transforme-t-on CO en CO_2 ?**
Plus simple à condenser

Remarques du correcteur

- Ne pas utiliser l'affinité chimique, c'est hors-programme
- Synthèse de l'ammoniac est un classique, il y a éventuellement d'autre cas similaire à traiter si on veut être un peu plus original

- Trop axé sur le fil rouge
- Donner toutes les conditions industrielles d'un coup en intro de la 2nde partie au lieu de les mettre une à une au début de chaque sous-partie
- Plutôt commencer par l'influence de T avant la pression car dans le cas de T on joue sur K° et dans la suite on joue sur Q, donc bien faire la différence. (j'avais commencé par l'influence de la pression parce qu'on retrouve bien les conditions industrielles, ce qui n'est pas le cas pour la température car on privilégie le critère cinétique dans ce cas, et ça me semblait un peu dommage de commencer par ça)
- démo pour l'influence de la pression pas géniale. Plutôt écrire Q et dire que si on augmente la pression, Q diminue donc pour revenir à l'équilibre, la réaction est déplacée dans le sens direct. (Explication similaire à celle faite dans la sous-partie 4 de la partie II)
- Supprimer la sous-partie sur la composition du système et donner taux d'avancement en fonction pression, possibilité de faire un programme
- Préparer deux seringues pour mieux comparer (attention il faudrait s'assurer qu'elles contiennent environ les mêmes quantités de matière de gaz pour que la comparaison soit correcte)
- Expérience possible (plutôt que le Dean-Stark, car la seringue ne suffit pas) : Faire une mesure de $K^\circ=f(T)$. Ex : décomposition de H_2O_2 ; réaction acide-base au calorimètre (mesure de $\Delta_r H^\circ$) ; faire une mesure d'un taux de conversion.

Bibliographie

- Dunod PC-PC* (contient un chapitre dédié à l'optimisation d'un procédé chimique !)
- Cours de Marie Masson
- 40 expériences illustrées de chimie générale et organique (pour l'estérification)
- BUP n°879, Étude de l'équilibre entre NO_2 (g) et N_2O_4 (g), p. 1173 (pour la seringue)