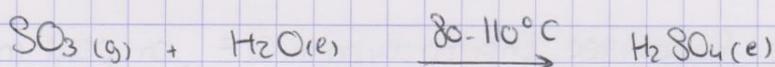
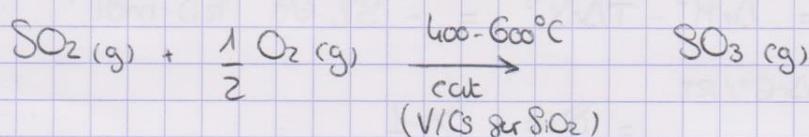


Optimisation d'une Synthèse industrielle.

I. Aspect thermodynamique. (cf King - Manufacturing H_2SO_4)

* On va regarder la synthèse de l'acide sulfurique.



. Cette Synthèse est très importante industriellement car elle représente plus de 200 millions de tonnes.

↳ H_2SO_4 sert dans les fertilisants, le lessivage des métaux, la Synthèse (acide fort) (cf "Utilisation H_2SO_4 ")

. On obtient le SO_2 par combustion de soufre élémentaire dans l'air, ou de plus les sulfures de métaux (FeS_2 ; ZnS ...)

A. Thermodynamique de la réaction. (King p 83)

* La première chose à regarder est la faisabilité thermodynamique de la réaction. (on ne s'intéresse qu'à la première)

$$\Delta_f H^\circ(SO_2) = -296,81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(SO_3) = -397,77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f S^\circ(SO_2) = 248,22 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S^\circ(O_2) = 205,15 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S^\circ(SO_3) = 256,77 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -100,96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (\text{à } 298 \text{ K})$$

$$\Delta_r S^\circ = -94,03 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad (\text{à } 298 \text{ K})$$

* Si on fait l'approximation d'Ellingham sur la gamme de température

$$\Delta_r G^\circ (673 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -37,68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K^\circ = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = 840 > 1$$

* La réaction est donc favorisée thermodynamiquement, on peut maintenant regarder les paramètres influençant l'équilibre.

B - Influence de la température

* On peut déjà regarder des courbes qui nous donnent le

* Si on regarde la relation de Van't Hoff:

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$$

↳ on a donc l'équilibre qui est déplacé dans le mauvais sens quand on augmente T

↳ $\Delta_r H^\circ < 0$ on a une réaction exothermique. Ok

⇒ On pourrait se dire de travailler à basse température

↳ à 298 K: $K^\circ = 6,1 \cdot 10^{12}$

• Et partant qu'on regarde les conditions on travaille à 400 °C

↳ pourquoi?

* Si on se souvient des cours de cinéti. Q, la température a une influence sur la vitesse.

• Loi d'Arrhenius: $\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} > 0$

↳ quand on augmente T on augmente la vitesse, on a donc en gros compromis à avoir ici entre vitesse et thermodynam. Q.

* On peut regarder en graph donnant le taux de conversion en fonction de la température

↳ "g = conversion fonction T"

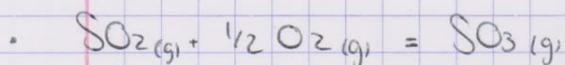
* On peut voir sur ce graph que la pression a aussi une influence sur l'équilibre

C - Influence de la pression

* On voit que le rendement (et donc K^o) augmente avec T.

$$Q_r^o = \frac{P_{SO_3} \cdot P^{o/2}}{P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2}} = \frac{x_{SO_3}}{x_{SO_2} x_{O_2}^{1/2}} \cdot \frac{P^{o/2}}{P^{1/2}}$$

• Si on augmente la pression sans changer les proportions des réactifs on diminue Q_r donc on passe la réaction dans le sens direct.



↳ Si on regarde le principe de Le Chatelier, en augmentant la pression, le système va essayer de aller contre cette augmentation

⇒ pour ça on va vers la diminution du nombre d'espèces en phase gaz.

$$\frac{\partial \Delta_r G}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) = \sum_i \nu_i \frac{\partial \mu_i}{\partial p} = \sum_i \nu_i V_{m,i} = \Delta_r V$$

$$\Rightarrow d \Delta_r G = \Delta_r V \cdot dp = \sum_i \nu_i V_i dp$$

$$\Rightarrow d \Delta_r G \cdot dS = \sum_i \nu_i \cdot V_i \cdot dp \cdot dS$$

$$V_i = V_{\text{gaz}} = V$$

• Le critère d'évolution par un système ($dA \cdot dS > 0$) donne

$$\sum_i \nu_i dp \cdot dS < 0$$

• dans notre cas $\sum_i \nu_i < 0$

↳ si on augmente p : $dp > 0$ donc $dS > 0$: sens direct.

* On pourrait essayer de travailler à très haute pression, mais en fait la réaction faite sous 1 à 2 bar

↳ faire des réactions à haute pression demande un coût important et aussi pose des problèmes de sécurité

* Un des aspects importants est aussi la composition du gaz que l'on apporte en entrée.

D - Influence de la composition

* Si on ajoute un constituant inactif à T et p constants

$$Q_r = \frac{n_{\text{SO}_3} \cdot n_{\text{O}}^{1/2}}{n_{\text{SO}_2} \cdot n_{\text{O}_2}^{1/2}} \cdot \left(\frac{p^0}{p}\right)^{1/2}$$

$$\Delta_r G = -RT \ln (K^0 / Q_r) \quad \text{si on fait varier } n_{\text{O}} \neq n_{\text{O}_2}$$

$$\hookrightarrow d\Delta_r G = +RT \cdot \frac{1}{2} \frac{dn_{\text{O}}}{n_{\text{O}}}$$

• Le critère d'évolution est $d\Delta_r G \, dS < 0$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} \cdot dn_{\text{O}} \cdot dS < 0$$

↳ Si on augmente la quantité de gaz inactif $dn_{\text{O}} > 0 \Rightarrow dS < 0$

\Rightarrow On aura un meilleur rendement si on utilise que des gaz actifs.

* Si on ajoute un constituant actif.

$$Q_r = \frac{n_{\text{SO}_3} \cdot n_{\text{TO}_2}^{1/2}}{n_{\text{SO}_2} \cdot n_{\text{O}_2}^{1/2}} \cdot \left(\frac{p^0}{p}\right)^{1/2}$$

$$\Delta_r G = RT \ln (Q_r / K^0) \quad \text{si on fait varier } n_{\text{O}_2} \text{ (et donc } n_{\text{TO}_2})$$

$$d\Delta_r G = RT \left(\frac{1}{2} \frac{dn_{\text{O}_2}}{n_{\text{TO}_2}} - \frac{1}{2} \frac{dn_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2}} \right) = \frac{RT}{2} (x_{\text{O}_2} - 1) \frac{dn_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2}}$$

\Rightarrow évolution $d\Delta_r G \, dS < 0$

Ainsi $(1 - x_{O_2}) dn_{O_2} dS > 0$

↳ Si $dn_{O_2} > 0$ réaction dans le sens direct ("Conversion fonction O_2 ")

De même on trouve par en ajout de SO_2

$(2 - x_{SO_2}) dn_{SO_2} dS > 0$

↳ Si $dn_{SO_2} > 0$ réaction dans sens direct. ("Conversion fonction SO_2 ")

⇒ Si on regarde ~~l'ajout~~ le taux de conversion à SO_2 fixe et O_2 variable on a bien l'augmentation de τ quand O_2 augmente

↳ cf = "Conversion O_2 variable"

⇒ La meilleure proportion est quand les réactifs sont en stoechiométrique

↳ cf = "Conversion fonction proportions"

* On peut remarquer qu'on a pas 66% et 33% mais 7% et 14%

↳ les 79% restant sont du N_2 car on utilise de l'air comme gaz source.

⇒ mais partant ajout N_2 diminue τ ?

⇒ c'est encore une fois une question de coût.

* D'un point de vu thermo on peut déterminer des conditions optimales

mais ce n'est pas forcément celles qu'on utilise

↳ problème de coût

↳ problème de sécurité

↳ problème de cinétique

II. Aspect cinétique

* Comme vu en première partie, la température a une influence sur la cinétique

↳ on trouve un compromis

* Pour accélérer la réaction on peut utiliser des catalyseurs.

A. Utilisation de catalyseurs

* En industrie la plus grande partie des catalyseurs utilisés sont en phase hétérogène

• On peut regarder plus précisément "Catalyse hétérogène"

* L'avantage est que la séparation est très simple

↳ peu d'étape de traitement \Rightarrow augmentation rendement, diminution coût

* Dans ce système le catalyseur utilisé est un mélange de V, K, Na, Cs, S et O supporté sur SiO_2 microporeuse.

↳ souvent V_2O_5

* Mais ce qui importe aussi, beaucoup industriellement c'est l'installation

B. Lits catalytiques

* Par cette synthèse on utilise une succession de 3 lits catalytiques

↳ cf "Schéma lit catalytique"

* On utilise plusieurs lits car la réaction est exothermique, elle produit de l'énergie thermique \Rightarrow augmentation de T

↳ et on a vu en I- qu'augmenter T diminue la conversion

* Avec un seul réacteur on aurait ça : " Conversion 1 seul lit "

* On peut refroidir le gaz et le faire réagir

↳ cf " Conversion 3 lits "

⇒ avec une seule couche on obtient 69% de conversion

avec 3 couches on obtient 98% de conversion

* On peut avoir une photo de l'installation (cf " Installation industrielle ")

Conclusion

* Dans l'industrie on travaille avec des énormes quantités, et même

si on peut déterminer théoriquement les conditions optimales théoriques, ce n'est pas forcément celle qu'on utilise.

• Avec des quantités aussi grosses, le coût et la vitesse de conversion sont des enjeux majeurs.

• On utilise aussi des catalyseurs pour essayer de minimiser le chauffage et avec des installations bien dimensionnées avoir un taux de conversion maximale par un coût minimal

• Les conditions pour cette synthèse sont

$T \in [400 - 650^\circ\text{C}]$

$p = 1,2 \text{ bar}$

10% SO_2

11% O_2

79% N_2

(en volume)

Entre 3 et 5 couche catalyse hétérogène

* Pour diminuer encore l'impact environnemental on se tourne vers de la catalyse homogène et enzymatique (chauffage important)