

# LC11 : Optimisation d'une synthèse industrielle - EI : Chimie verte

Annabelle Peyronnet

17 mars 2022

## Introduction pédagogique

### Niveau L3

#### Prérequis :

- Bases de chimie industrielles (L3)
- Thermodynamique chimique (Gulderg et Waage, variance, quotient de réaction) (L3)
- Réacteurs ouverts (L2-L3)
- Bases d'optimisation (loi de Van't Hoff, principes de le Chatelier) (L2)
- Chimie verte (principes)
- Catalyse (catalyseur, catalyse hétérogène, mise en forme des catalyseurs et critères de choix) (L2-L3)

#### Difficultés :

- Remobiliser plusieurs connaissances (thermo : loi de Van't Hoff, principe de modération, catalyse)
- Compréhension du procédé industriel (lits, rôle de la température, échangeurs thermiques)
- Optimisation de la température

#### Biblio :

- Chimie Industrielle, Perrin (partie sur l'acide sulfurique à partir de la p.359)
- Calcul des réacteurs catalytiques - Production de trioxyde de soufre. Techniques de l'ingénieur J4030 v2.
- Acide sulfurique. Techniques de l'ingénieur J6095 v1.
- Sulfuric Acid manufacture, King
- industrial catalysis : a practical approach, Hagen (mécanisme sur cata hétérogène)
- Scacchi

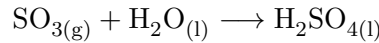
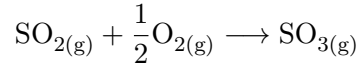
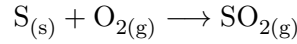
#### Activités liées

- Etude de la synthèse de l'ammoniac (TD- étude de document)

# Introduction

L'acide sulfurique est l'un des produits dont le tonnage est le plus grand en chimie industrielle. En effet, il représente environ **150 Mt de production par an**. On l'utilise pour fabriquer des engrais, décaper des métaux ou encore obtenir du fluorure d'hydrogène. *Source Perrin p.359*

Depuis la fin du 19e siècle, il est fabriqué par un **procédé dit de contact** que l'on va étudier dans ce cours. La synthèse se déroule en 3 étapes successives :



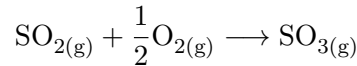
On obtient dans une première étape **l'anhydride sulfureux**  $SO_2$  par combustion du soufre. Puis **l'anhydrique sulfurique**  $SO_3$  est obtenu par oxydation de  $SO_2$ . On obtient enfin l'acide sulfurique par réaction de  $SO_3$  avec l'eau.

L'étape clé de ce processus est la 2e réaction : l'oxydation de  $SO_2$  pour former  $SO_3$ . Cette réaction a lieu dans un réacteur en présence d'un **catalyseur de pentaoxyde de vanadium**. C'est cette étape que l'on va par la suite étudier et voir comment l'optimiser.

## 1 Optimisation de quelques paramètres thermodynamiques

### 1.1 Équilibre et variance

On commence par lister les paramètres qui influencent l'équilibre et calculer la variance. Pour la réaction, sans autre gaz présent (sinon variance augmente de 1) :



on a les paramètres :  $T, p, y_{O_2}, y_{SO_2}, y_{SO_3}$ . Avec les relations :  $K^0 = Q_{r,eq}$  loi de Gulderg et Waage à l'équilibre, et  $y_{O_2} + y_{SO_2} + y_{SO_3} = 1$ . Donc on a une variance  $v = 5 - 2 = 3$ . Soit 3 paramètres que l'on peut faire varier pour définir un équilibre.

**Transition** On va voir ce qu'il se passe dans un premier temps si l'on fait varier la pression.

### 1.2 Influence de la pression

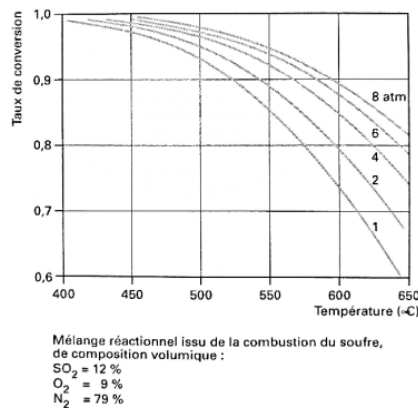


FIGURE 1 – Influence de la pression sur l'équilibre (J4030 p.2)

On remarque que lorsque la pression est plus élevée, le taux de conversion est meilleur pour une température donnée.

Or d'après la loi de Gulderg et Waage :

$$Q = \frac{p_{SO_3}(p^o)^{1/2}}{p_{SO_2}(p_{O_2})^{1/2}} = \frac{y_{SO_3}}{y_{SO_2}(y_{O_2})^{1/2}} \times \left(\frac{p^o}{p_{tot}}\right)^{1/2}$$

Donc si on augmente  $p_{tot}$ ,  $Q$  diminue devient inférieur à  $K^o$ , on avance dans le sens de la production de  $SO_3$  : le taux de conversion est meilleur.

On peut faire le lien avec le principe de modération de le Chatelier : une augmentation isotherme de la pression entraine une évolution du système dans le sens de la diminution de la quantité de matière en phase gaz. Donc ici dans le sens de la production de  $SO_3$ .

Augmenter la pression a cependant des limites : on ne peut pas l'augmenter indéfiniment sans augmenter les risques comme les explosions. C'est aussi très **coûteux** et également très **énergivore** donc ne s'inscrit pas dans une démarche de chimie verte. Il faut donc trouver ici un compromis entre sécurité, coût économique et environnemental et rendement.

En pratique, la pression est proche de la pression atmosphérique ou légèrement supérieure (jusqu'à 1,4 bar).

**Transition** On voit maintenant voir l'influence de la composition du système.

### 1.3 Influence de la composition initiale

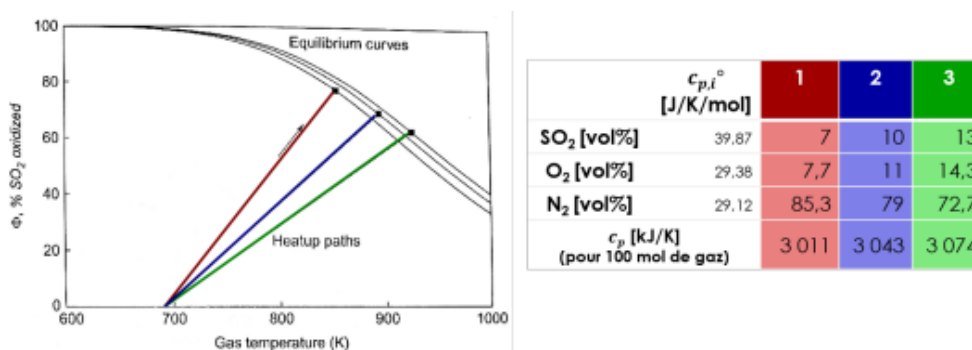


FIGURE 2 – Influence de la composition sur le taux de conversion (King p.155, garder que la partie gauche)

On voit sur ces courbes que la composition initiale influence le taux de conversion. D'après le principe de modération de le Chatelier, un ajout de réactif déplace l'équilibre dans le sens de sa consommation. Pour l'ajout d'un gaz inerte on revient au quotient de réaction :

$$Q = \frac{p_{SO_3}(p^o)^{1/2}}{p_{SO_2}(p_{O_2})^{1/2}} = \frac{n_{SO_3}(n_{tot})^{1/2}}{n_{SO_2}(n_{O_2})^{1/2}} \times \left(\frac{p^o}{p_{tot}}\right)^{1/2}$$

Un ajout isotherme isobare de  $N_2$  inerte augmentera  $Q$ , on va dans le sens indirect ce qui n'est pas ce que l'on souhaite. Cependant comme  $N_2$  pourra absorber la chaleur, cela favorise le sens direct également. Il faut là aussi faire un compromis.

**Transition** Nous n'avons encore pas parlé d'un paramètre : il s'agit de la température qui va agir à la fois sur la thermodynamique et la cinétique, c'est ce qu'on va voir dans cette deuxième partie. Et puisqu'on abordera la cinétique, on parlera également de catalyse.

## 2 Température, aspect cinétique et thermodynamique, catalyse

### 2.1 Optimisation de la température

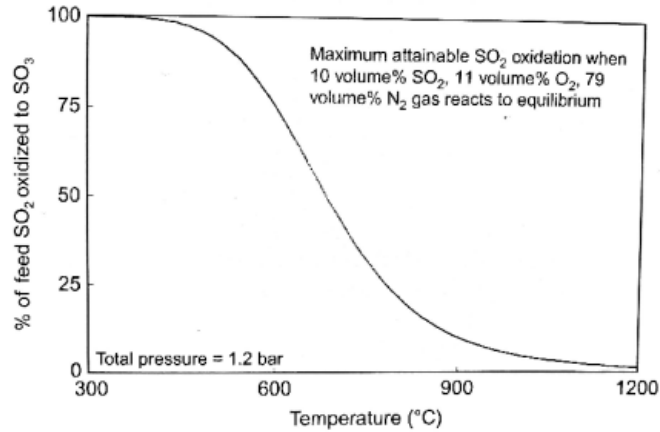


FIGURE 3 – Influence de la température sur le taux de conversion (King p.83)

**Thermodynamique** La réaction est exothermique, ainsi d'après la loi de Van't Hoff :

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

L'enthalpie de réaction vaut environ -197 kJ/mol. Ainsi, une augmentation de T entraîne une diminution de la constante d'équilibre et donc une diminution du taux de conversion. Au contraire une diminution de T conduira à une augmentation du taux de conversion (d'où l'ajout de diazote absorbant la chaleur qui permettait de favoriser le sens direct).

**Cinétique** La température influence aussi la vitesse de la réaction : plus la température est élevée, plus il y a d'agitation et de probabilité de rencontre.

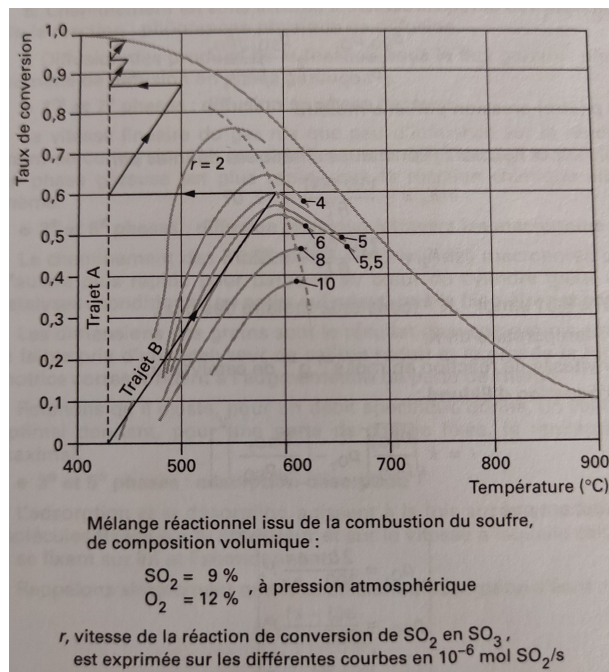


FIGURE 4 – Influence de la température sur la vitesse de la réaction : courbe d'isovitalités (J4030 p.7)

Les courbes en "cloche" sont les courbes d'isovitalités. Lorsque T augmente, la vitesse r augmente. On prend en compte ici les aspects thermodynamiques et cinétique : à faible T, c'est la cinétique qui l'emporte :

le taux de conversion augmente quand T augmente. Au contraire à T élevé, la thermodynamique l'emporte et on a le même résultat qu'au paragraphe précédent.

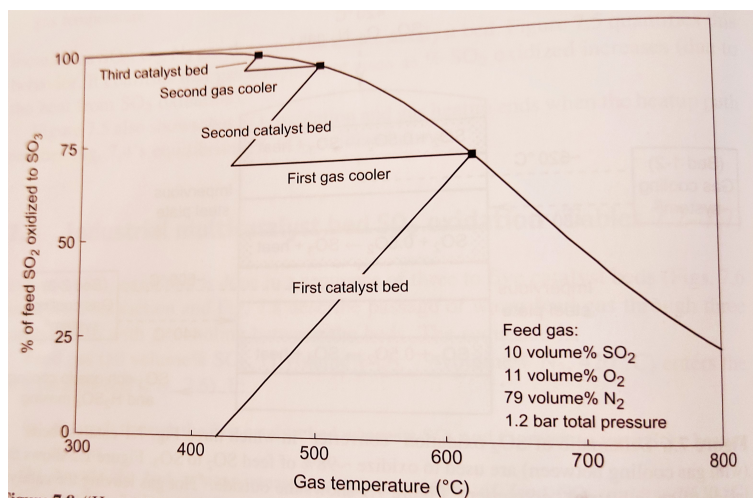


FIGURE 5 – Succession d'échangeurs thermiques pour maximiser le taux d'avancement (King p.86)

**Réconcilier cinétique et thermodynamique** On a vu qu'à haute température, le taux d'avancement était faible mais que si on se plaçait à basse température la vitesse de la réaction était très faible. Pour palier à ce problème, on utilise des échangeurs thermiques qui ont pour rôle de refroidir le mélange réactionnel. Cependant cette méthode est coûteuse en énergie et la réaction reste lente sans catalyseur. En pratique, on travaille à une température comprise entre 400 et 600 °C.

**Transition** Nous avons vu jusqu'à présent que pour maximiser le taux d'avancement de la réaction, il fallait se placer à pression élevée, optimiser la quantité de diazote ajoutée et utiliser des échangeurs thermiques, ce qui n'est pas en accord avec les principes de la chimie verte. Nous allons maintenant en quoi cette synthèse a été améliorée pour être plus respectueuse.

## 2.2 Une synthèse plus verte ?

**Ancienne synthèse** Au 18e siècle, la synthèse de l'acide sulfurique se faisait dans des chambres en plomb. Le procédé passait par de nombreuses réactions chimiques que l'on peut résumer en une réaction homogène en phase gazeuse, des réactions d'absorption, une réaction en phase liquide. Le taux de conversion était faible, beaucoup de déchets produits, l'oxydation de  $\text{SO}_2$  se faisait par des oxyde d'azote.

C'est au 19e siècle que l'utilisation de la catalyse a permis d'améliorer le procédé.

**Utilisation de la catalyse hétérogène** Sans catalyseur, la réaction est tellement lente qu'il faudrait des températures tellement élevées que le taux de conversion en serait ridicule. C'est ce qu'explique Sander dans un article publié sur le sujet en 1984.

Pour rappel, l'utilisation de la catalyse est justement un des principes de la chimie verte et constitue bien une amélioration de la synthèse de ce point de vue.

Pour catalyser la réaction on utilise un catalyseur de pentaoxyde de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Le catalyseur est composé d'un support présentant une grande surface spécifique souvent de la silice sur lequel est déposé la phase active de vanadium. On ajoute souvent un promoteur comme des sulfates ou des oxydes alcalins afin d'augmenter l'activité du catalyseur ainsi que sa durée de vie, ce qui est un bon point pour l'aspect chimie verte.

Le catalyseur est déposé en "lit", il y en a 3 à 5 par réacteur séparés par les échangeurs thermiques afin de refroidir le mélange comme on l'a vu précédemment. Lorsque le mélange traverse ces différents lits, il y

a diffusion des réactif à la surface du catalyseur puis à la surface des pores, adsorption des molécules sur les centres actifs (chimisorption), réaction chimique suivie d'une désorption et de la diffusion des produits et réactifs restants loin du catalyseur.

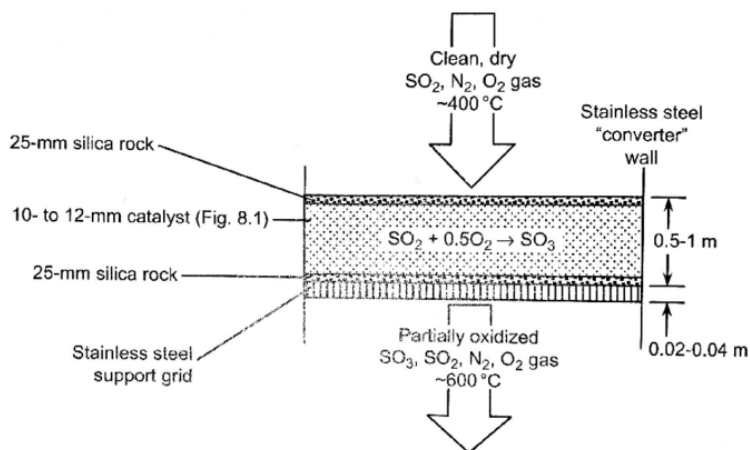


FIGURE 6 – Lit de catalyseur (King p.74)

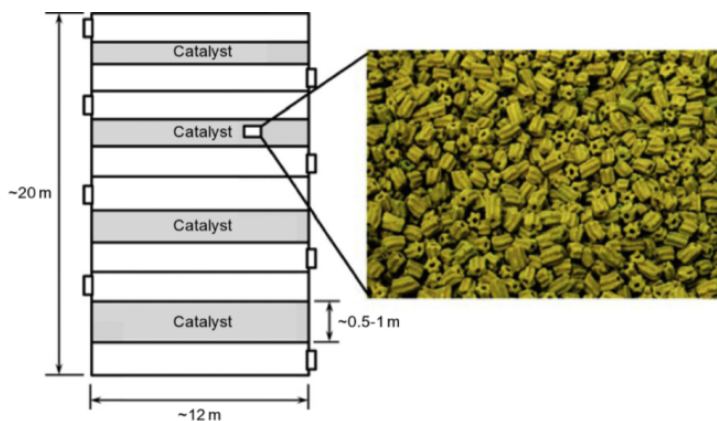


FIGURE 7 – Colonne de réacteur (King p.3)

**Impact environnemental** Depuis les années 70, dans le but d'augmenter le taux de conversion mais aussi de limiter les rejets de  $\text{SO}_2$  qui peuvent créer des brouillards sulfuriques dans l'atmosphère, on utilise un procédé de "double adsorption" qui permet une adsorption de  $\text{SO}_3$  formé au 3e lit, déplacer l'équilibre de conversion et minimiser le rejet de  $\text{SO}_2$ .

Pour les réacteurs construits avant 1970 à simple adsorption, on utilise de la soude, de la chaux et de l'ammoniac pour limiter les rejets de  $\text{SO}_2$ . Aujourd'hui des catalyseurs à base de césium sont aussi développées afin de convertir plus de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  et limiter ainsi les brouillards sulfuriques.

**Résumé** En améliorant la synthèse de départ, on respecte quelques principes de la chimie verte (version adapté des principes pour la chimie industrielle par Anastas et Zimmermann) :

- la réduction de la quantité de substances et de déchets toxiques : en réduisant l'émission de  $\text{SO}_2$  dans l'atmosphère
- La limitation des dépenses énergétiques : utilisation d'un catalyseur et développement de système permettant de récupérer l'énergie de la réaction exothermique

## Conclusion

Afin d'optimiser une synthèse industrielle il faut donc connaître les paramètres que l'on peut faire varier et comment. Pour cette réaction on a vu qu'on avait besoin d'une pression élevée, d'une température faible

pour la thermodynamique mais élevée pour la cinétique, difficulté qui se surmontait grâce à l'utilisation d'échangeurs thermiques. Pour rendre la synthèse plus verte, l'utilisation d'un catalyseur mais aussi la limitation des rejets de gaz avec la double adsorption ont permis d'améliorer la synthèse dans ce domaine. La synthèse actuelle permet d'avoir plus de 98 % de taux de conversion et des recherches sont toujours en cours pour améliorer les derniers points évoqués.

### 3 Questions

- Pourquoi que 3 paramètres qu'on peut faire varier si  $v=4$  ?
- Ajouter dans les pré-requis cinétique vs thermo ?
- Comment fonctionnent les promoteurs ?
- Comment se passe les deux autres étapes de la synthèse ? Première : pulvériser du soufre (obtenu au préalable par extraction ou autre) sur 02. Dernière étape : eau pas seule.
- Qu'est ce qu'on peut optimiser en thermo dans les autres étapes ? Toutes exothermiques.
- Comment on fait du soufre ? Dans le cratère des volcans, minerais (production de  $\text{SO}_2$  en brûlant les minerais) on peut donc coupler des synthèses industrielles.
- Comment fonctionne le catalyseur au vanadium ? Procédé contact, a été un sujet d'agreg.
- Est ce que en L3 les élèves sont plus éloignés des synthèses industrielles ou labo ? Dépend des filières. Ils ont vu l'image de la chimie industrielle, ici savoir ce qui se passe dedans, les outils qu'on a.
- Pourquoi mettre les réacteurs ouverts dans les pré-requis ? Ici pas besoin.
- Pourquoi niveau L3 et pas L2 ? L3 car compliqué même si on revient sur les principes
- Catalyseur dans les pré-requis ? Définition, mise en forme, aide à comprendre pourquoi on fait des lits.
- Comment illustrer cette leçon par des travaux pratiques ?
- Il y a des procédés industrielles qu'on peut faire en travaux pratiques ?
- Si il y en a pas en paille, autres outils ? Étude documentaire. (vintage)
- Exemple avec autre procédés avec autres tonnages ? Même ordre de grandeur pour l'ammoniac. Fer et Aluminium bien plus gros tonnages (en Chine 39 Millions)
- Comment on obtient les courbes ? voir technique de l'ingénieur ?
- Approximation de  $K$  linéaire en fonction de  $T$  ? Approximation d'Ellingham mais raisonnable ici car gamme assez restreinte.
- Ré-expliciter la diapo immonde avec une courbe degueu (sans vouloir t'offenser :D )
- Isovitese, quelle vitesse ? Vitesse de traversée du réacteur.
- Taux de conversion à temps fixé ? Non sinon vitesse fixé.
- Problème à travailler à faible pression ? Même problème qu'avec  $T$ , cinétique faible. Faible volume.
- Cinétique augmente toujours avec  $T$  ? Non, il y a des réactions anti-arrhénius.
- Pourquoi écrire de deux manières différentes la loi de Gulberg et Waage ? On ne montre pas la même chose.
- A quoi ressemble un échangeur thermique ? Fluide qui traverse des conduites.
- Exemple en TP d'échangeur thermique ? Colonne. Montage à reflux.
- Refroidissement pas énergétique ? Si, il faut le refroidir.
- Pourquoi plusieurs lits ? pour ne pas écraser.
- Procédés de double adsorption ? Adsorption des réactifs et produits.
- Catalyseur désactivé ? En partie oui donc il que dans les derniers lits.

### 4 Bilan

37 minutes Ecueil à éviter : Quel niveau, que mettre en pré-requis ? Ici mettre fin L2, dire on a vu la thermo et faire les lois de modérations. OU on considère que c'est vue et on se focus sur l'optimisation du procédé mais il faut aller plus loin. OU voir des exemples totalement différents.

En intro, dire ce qu'est la catalyse industrielle, et redire le contexte etc. Bien connaître comment les courbes ont été obtenues. Ne pas dire que les étudiants n'ont pas l'habitude des synthèses industrielles.

Possibilité de partir sur la cinétique hétérogène, forme du catalyseur, se servir de la loi de vitesse.

A faire : Comparaison Leblanc et procédé solvay. Procédé pour obtenir le carbonate de sodium. Procédé Leblanc rien ne va. Procédé Solvay : que des réactions qui existaient couplées telle qu'on a aucun déchet. (