

Optimisation d'une synthèse industrielle

Manon LECONTE et Joachim GALIANA - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 15 juin 2020

Merci à Martin Vérot et Vincent Wieczny pour leur précieuse aide.

Mots-clé : acide sulfurique, oxydation du dioxyde de soufre, taux de conversion, réacteur à lits, progression optimale de température.

Niveau : L3

Pré-requis :

- Chimie industrielle : cours introductif [L3]
- Cinétique en réacteur ouvert [L3]
- Thermochimie : 1^{er} et 2nd principes, calcul d'une variance [L2]
- Catalyse hétérogène : mise en forme du catalyseur [L3]

Bibliographie :

- King, *Sulfuric acid manufacture*
- *Techniques de l'Ingénieur*, J4030 V2
- *Techniques de l'Ingénieur*, J4010A V1

Plan proposé

I - Aspects thermodynamiques	2
A/ Allure de la courbe du taux de conversion en fonction de la température .	2
B/ Calcul de la variance du système	2
II - Influence de différents paramètres sur la thermodynamique de la réaction	3
A/ Influence de la pression	3
B/ Influence de la température	3
C/ Influence de la composition initiale	5
III - Aspects cinétiques	5
A/ Choix du catalyseur	5
B/ Influence de la température	6

Introduction pédagogique

Ce cours aborde une chimie un peu moins académique que ce qui se fait en licence. Il donne un petit aperçu de la chimie industrielle à des élèves qui pourront se spécialiser dans ce domaine en fin de L3. Ce cours fait appel à de nombreux pré-requis et un certain recul dans de nombreux domaines.

On peut envisager de le placer dans une séquence pédagogique autour de la chimie industrielle, après un cours introductif avec des exemples de synthèses, du vocabulaire lié à celle-ci, des ordres de grandeurs, et un cours sur les réacteurs ouverts isothermes (RPAC et réacteur fermé). Dans ce cours, on discutera d'optimisation de la synthèse en utilisant les outils tant de thermodynamique que de cinétique (en particulier de vitesse de réaction et de catalyse - hétérogène ici.) Il peut être suivi d'un cours par un intervenant extérieur, du domaine industriel, qui parlerait de ces travaux au quotidien.

Le plan est tourné autour de l'exemple de l'acide sulfurique, qui représente le premier tonnage mondial, et dont la synthèse est très bien documentée. Tout au long du cours, on s'efforcera à montrer que l'optimisation se fait à chaque étape, dans le choix des paramètres thermodynamiques, mais aussi des réacteurs et des installations.

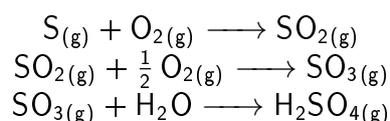
Difficultés :

- savoir combiner les différentes connaissances acquises en licence en thermodynamique et en cinétique sans les mélanger ni les confondre ;
- comprendre l'obtention de la progression optimale de température.

Exemples de TD : études de documents autour d'autres synthèses industrielles (ammoniac, acide nitrique).

Introduction

Certaines synthèses, en chimie industrielle, amènent à de plus gros tonnages et demandent des installations particulières. C'est le cas de la synthèse de l'acide sulfurique, qui représente le plus haut tonnage mondial :



Dans ce cours, on se concentrera sur la 2^{me} étape et comment optimiser cette synthèse : en taux de conversion, rendement, en coût ET en terme de chimie verte.

Bien que l'on se concentre sur un exemple, ce qui va être abordé est en grande partie valable pour d'autres exemples.

Objectifs – Connaître les leviers permettant d'optimiser une synthèse industrielle.

I - Aspects thermodynamiques

A/ Allure de la courbe du taux de conversion en fonction de la température

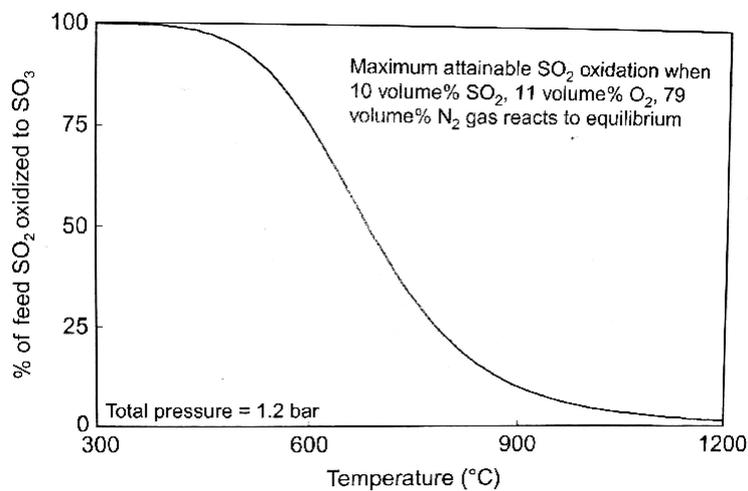


Figure 1 – Taux de conversion en fonction de la température (Source : King (p. 83)).

L'allure de cette courbe est donnée par la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (1)$$

La réaction considérée est endothermique : son enthalpie de réaction vaut -192 kJ/mol. Ainsi, si la température diminue, K° diminue et donc le taux de conversion diminue également, d'où l'allure de la courbe.

B/ Calcul de la variance du système

Pour savoir sur quels leviers thermodynamiques on peut jouer pour maximiser le taux de conversion, il faut calculer la variance du système. On étudie un réacteur constitué de dioxyde de soufre, de dioxygène, de diazote et de trioxyde de soufre, où température et pression peuvent *a priori* varier.

La variance du système vaut :

$$v = N - C = 6 - 2 = 4 \quad (2)$$

On peut donc jouer sur la température, la pression et la composition initiale d'un des composés sans rompre l'équilibre.

II - Influence de différents paramètres sur la thermodynamique de la réaction

A/ Influence de la pression

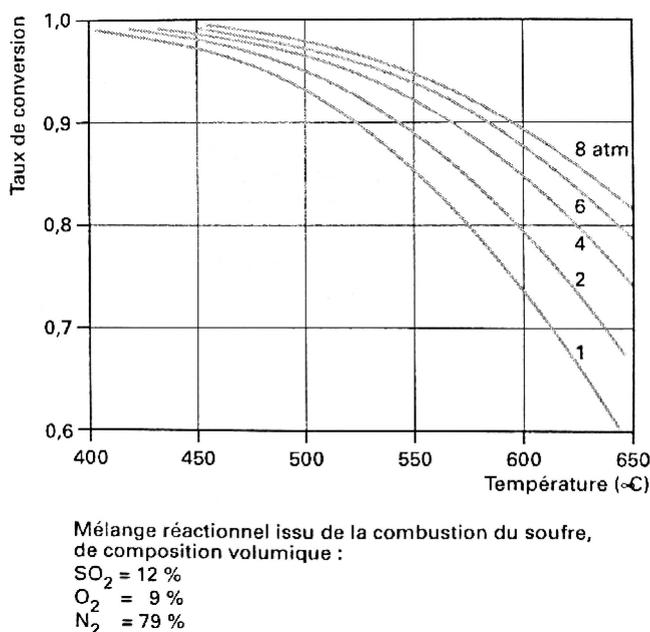


Figure 2 – Influence de la pression sur la courbe d'équilibre (Source : *TI J4010A* (p. 2)).

On peut prévoir cette évolution avec la loi de Gulberg et Waage :

$$Q = \frac{P_{\text{SO}_3}(P^\circ)^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{SO}_2}P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} = \frac{x_{\text{SO}_3}}{x_{\text{SO}_2}x_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Pour déplacer l'équilibre, il faut que $Q < K^\circ$. C'est pour cela qu'on doit augmenter la pression dans le réacteur si l'on veut maximiser le taux de conversion.

Cependant, on ne peut indéfiniment augmenter la pression dans le réacteur sous peine d'augmenter les coûts (très énergivore) et les risques (chimie verte, normes...). Il y a donc un compromis à trouver entre meilleur rendement et sécurité des installations.

B/ Influence de la température

Nous travaillons dans un réacteur adiabatique et non isotherme car la réaction est très exothermique et il serait trop coûteux de maintenir une température constante dans le réacteur.

Cela se traduit par un trajet différent sur les courbes que l'on a vu auparavant et on va devoir mobiliser le premier principe de la thermodynamique. Le réacteur étant ouvert,

on raisonne sur un volume infinitésimal dV . La puissance reçue par le volume est nulle puisque le réacteur est adiabatique :

$$d\mathcal{P} = 0 = d\mathcal{P}_{reaction} + d\mathcal{P}_{echauff} \quad (4)$$

La puissance dégagée par la réaction a pour expression :

$$d\mathcal{P}_{reaction} = \Delta_r H^\circ c_i D_v dX \quad (5)$$

où c_i est la concentration de l'espèce i , D_v le débit volumique dans le réacteur et dX la variation infinitésimale du taux de conversion.

La puissance emmagasinée par les composés vaut quant à elle :

$$d\mathcal{P}_{echauff} = \rho c_p D_v dT \quad (6)$$

On isole alors la variation de taux de conversion :

$$dX = -\frac{\rho c_p}{\Delta_r H^\circ c_i} dT \quad (7)$$

Si on considère que c_p et $\Delta_r H^\circ$ varient peu en fonction de la température, on trouve que le taux de conversion est une fonction linéaire de la température :

$$X = -\frac{\rho c_p}{\Delta_r H^\circ c_i} T \quad (8)$$

La capacité calorifique molaire c_p est assimilée à celle des composés présents initialement dans le réacteur.

Pour déterminer le taux de conversion en sortie de réacteur, on trace une droite de pente $-\frac{\rho c_p}{\Delta_r H^\circ c_i}$. La valeur obtenue est assez faible. On utilise donc une succession de réacteurs et d'échangeurs thermiques pour la maximiser.

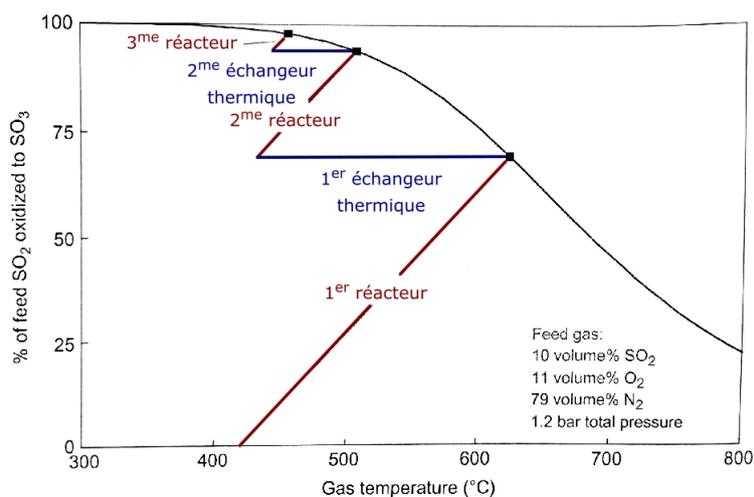


Figure 3 – Variation du taux d'avancement en fonction de la température à travers la succession de réacteurs et d'échangeurs thermiques (**Source** : King (p. 86)).

C/ Influence de la composition initiale

La composition initiale joue un rôle double. D'une part, d'après le principe de Le Châtelier, un ajout de réactif (par exemple de dioxygène) déplace l'équilibre vers la formation du produit. D'autre part, la composition initiale a une influence sur c_p , et donc sur la pente des paliers que l'on vient de tracer :

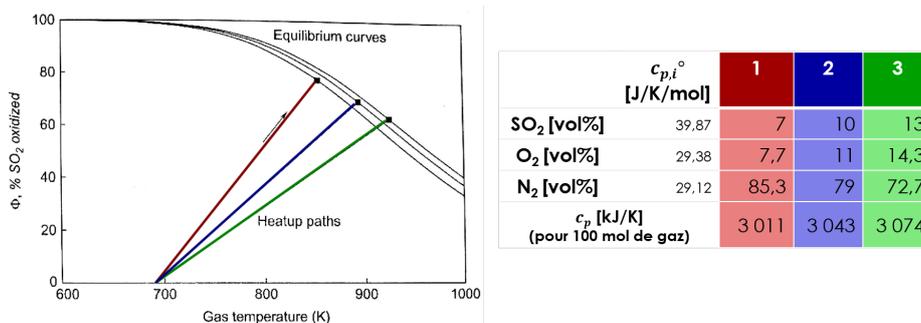


Figure 4 – Variation du taux d'avancement en fonction de la composition initiale du réacteur (Source : King (p. 155)).

Il y a là encore un compromis à trouver entre déplacement d'équilibre et capacité calorifique maximale pour atteindre le plus vite possible un taux d'avancement proche de 100%.

Une fois la thermodynamique de la réaction optimisée, il est indispensable d'optimiser sa cinétique, pour que la réaction ne soit pas bloquée.

III - Aspects cinétiques

A/ Choix du catalyseur

L'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre est très lente, même à haute température. Il est donc indispensable d'utiliser un catalyseur pour augmenter la vitesse de la réaction et obtenir un taux de conversion relativement élevé au bout d'un temps court.

Le réacteur est donc une succession de lits de catalyseurs, avec entre chaque lit un échangeur thermique : il s'agit donc d'une grande colonne (figure 5).

Le catalyseur utilisé est un catalyseur hétérogène, dont la mise en forme maximise son activité catalytique. Le catalyseur utilisé est un oxyde de Vanadium V₂O₅ supporté sur des oxydes d'alcalins et de la silice. Il suit un certain cahier des charges :

- maximisation de la quantité de V₂O₅. Cependant, cela pose un problème de coût et de toxicité ;
- maximisation de la surface spécifique : c'est pour cela qu'on utilise la silice comme support, dont les pores permettent d'obtenir une surface spécifique de 1 000 m²/g ;
- résistance à haute température (entre 400 °C et 600 °C)

— résistance au flux, car la pression dans le réacteur est importante (quelques atmosphères).

Tout ces paramètres permettent de trouver le meilleur compromis sur le catalyseur.

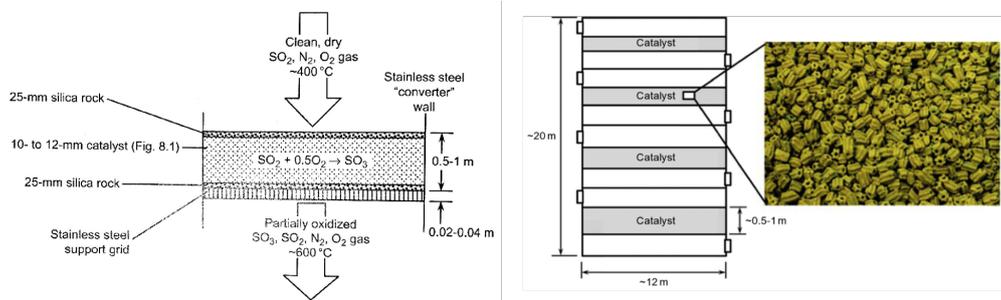


Figure 5 – Schématisation d'un lit de catalyseur et de la colonne du réacteur (Source : King (p. 74 et p. 3)).

B/ Influence de la température

La température joue aussi un rôle dans la cinétique de la réaction.

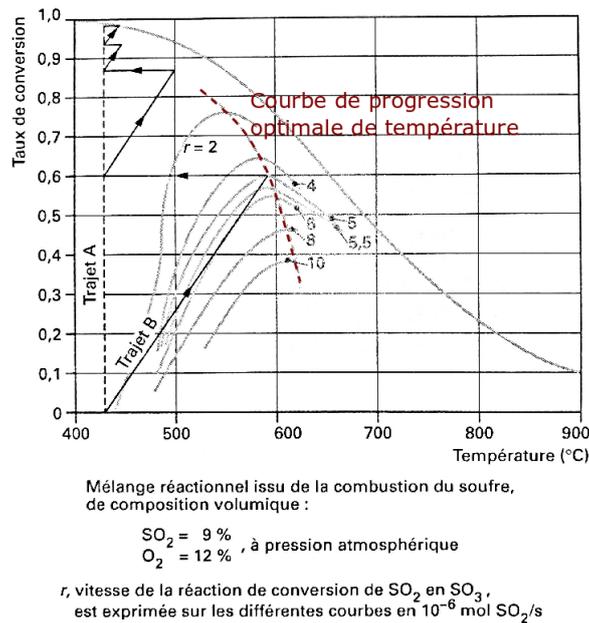


Figure 6 – Courbes d'isovitesse et de progression optimale de température (Source : TI J4030 (p. 7)).

La figure ci-dessus présente les courbes d'isovitesse, prenant en compte la thermodynamique et la cinétique de la réaction. La forme en cloche est dû au fait qu'à faible température, la cinétique l'emporte sur la thermodynamique et le taux d'avancement augmente lorsque la température augmente. A haute température, c'est l'inverse et on retrouve l'allure décrite dans la sous-partie I -A/. Il est donc intéressant d'arrêter la

réaction au maximum d'une courbe d'isovitesse pour maximiser le taux de conversion. La courbe reliant ces maxima est appelée **progression optimale de température**.

Il faut donc concevoir les lits des réacteurs de sorte à ce que leurs longueurs correspondent à une sortie sur la progression optimale de température. On arrête donc la conversion avant l'équilibre pour minimiser le nombre de lits dans le réacteur.

Conclusion

Pour optimiser une synthèse industrielle, il faut jouer sur la thermodynamique de la réaction, en s'aidant du second principe de la thermodynamique (déplacement d'équilibre) et du premier principe (endo- ou exothermique). Il faut également jouer sur la cinétique de la réaction pour obtenir le meilleur compromis sur la température et le catalyseur le plus actif. Enfin, et ce à chaque étape du raisonnement, il faut réfléchir à l'installation : on n'utilise pas de réacteurs isothermes (trop dangereux) mais adiabatiques, la longueur des lits est calculée de sorte à maximiser le taux de conversion à chaque étape, des échangeurs thermiques sont placés entre eux pour la même raison, ...

Le raisonnement mené dans le cadre de cette leçon est parfaitement extrapolable pour d'autres réactions exothermiques en réacteur adiabatique (synthèses de l'ammoniac, de l'acide nitrique, ...). Si la réaction avait été endothermique, on aurait à faire face à d'autres compromis sur la température des réacteurs notamment.