

# LC11 : Optimisation d'une synthèse industrielle

Leçon par Annabelle

**Élément imposé :** Chimie verte

**Niveau :** L3

**Prérequis :**

- Base de chimie industrielle (L3)
- Thermodynamique chimique (quotient de réaction, Gulberg et Waage, variance) (L2)
- Réacteurs ouverts (L2, L3)
- Chimie verte
- Catalyse (L2, L3)

Dans ce cours, on optimise les procédés en réacteur ouvert avec les notions de thermo en introduisant la chimie verte.

On va s'appuyer sur la synthèse de l'acide sulfurique. Pour l'EI, on optimise plusieurs paramètres thermo et en conclusion de chaque partie : ex, est-ce que les pressions élevées sont vertes ?

**Difficultés :**

- Remobiliser plusieurs connaissances de différents domaines (cinétique avec catalyse, thermo...)
- Compréhension du procédé industriel car ils n'en ont souvent pas vu : échangeur thermique, lits de catalyseurs
- Optimisation de la température sur cet exemple car cinétique et thermo se contredisent

**Séquence pédagogique**

- Etude de la synthèse de l'ammoniac (TD étude de doc) pour le traiter de manière similaire au cours.

Obj : les élèves ont vu un exemple de synthèse industrielle et ont une idée des enjeux.

Perrin, chimie industrielle TI J4030 TI J6095 King

## Introduction

Ajd, synthèse de l'acide sulfurique car le tonnage est 150 Mt car utilisé pour des engrais et décaper des métaux. Depuis la fin du XIX on le fabrique par un **procédé de contact** où on fait chauffer le soufre pour obtenir l'anhydride sulfureux. :  $S_s + O_{2g} \longrightarrow SO_{2g}$

Puis on l'oxyde dans un réacteur avec un penta oxyde de Vanadium :  $SO_{2g} + \frac{1}{2}O_{2g} \longrightarrow SO_{3g}$  C'est à cette réaction qu'on s'intéresse.

Enfin :  $SO_{3g} + H_2O_l \longrightarrow H_2SO_{4g}$

## 1 Optimisation de qq paramètres thermo

### 1.1 Calcul de variance

On a T, P,  $y_{SO_2}$ ,  $y_{O_2}$ ,  $y_{SO_3}$ ,  $y_{N_2}$  On a comme relations  $y_{SO_2} + y_{O_2} + y_{SO_3} + y_{N_2} = 1$  et le postulat de gulberg et Waage :  $Q = K$  Donc la variance est de 4

## 1.2 Optimisation de la pression

Pour étudier l'influence de la pression, on calcule le quotient de réaction avec la loi de Dalton :

$$Q = \frac{p_{SO_3}(p^0)^{1/2}}{p_{SO_2}(p_{O_2})^{1/2}} = \frac{y_{SO_3}(p^0)^{1/2}}{y_{SO_2}(y_{O_2}p^{tot})^{1/2}}$$

On se rapproche alors du principe de modération de le Chatelier : une augmentation isotherme de la pression entraine un déplacement dans le sens de réduction de ngaz.

*Figure TI J4030*

Mais la pression est énergivore et dangereuse, en pratique on se placera donc plutôt à P°.

## 1.3 Influence de la composition initiale

On trace les taux de conversion en fonction de la quantité de dioxygène initiale. *Figure King p155*

Principe de modération : l'ajout d'un réactif déplace la réaction dans le sens de sa consommation.

On utilise la loi des GP pour faire apparaître les nb de mole :  $Q = \frac{n_{SO_3}(n_{tot})^{1/2}(p^0)^{1/2}}{n_{SO_2}(n_{O_2}p^{tot})^{1/2}}$  On voit donc ici que la quantité de diazote ajouté, lié à la quantité de O2, va défavoriser la réaction. On devra donc se placer à un optimum

# 2 Température, aspect thermodynamique et cinétique, catalyse

## 2.1 Optimisation de la température

**Aspect thermodynamique** *Figure King p83 : influence T sur le taux de conversion* Loi de van'tHoff : d'un point de vue thermo, comme la réaction est exothermique, l'augmentation de la température est défavorable car  $\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$  avec  $\Delta_r H^0 = -197 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$ .

MAis si on conserve une température basse, on va avoir une cinétique plus lente.

**Aspect cinétique** On a alors les courbes d'isovitesse (*Figure courbes d'isovitesse TI J4030*) qui prennent en compte la thermo et la cinétique qui tracent le taux de conversion en fonction de la température pour une vitesse de passage r dans le réacteur. Elles ont une forme de cloche et donc présentent un optimum. Les courbes sont en "cloche" : 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

Pour réconcilier la thermo et la cinétique, on utilise alors des échangeurs thermiques pour refroidit le mélange réactionnel. (*King p83*) Mais ces échangeurs thermiques augmentent le coût énergétique donc pas très chimie verte.

Mais avec la catalyse, on la rend un peu plus respectueuse.

## 2.2 Une synthèse plus respectueuse

On compare alors avec la synthèse précédente pour voir en quoi elle a été améliorée.

L'ancienne synthèse utilisait des chambres en plomb. Plusieurs inconvénients : plusieurs réactions donc des pertes et énergivore, rejet de gaz dans l'atmosphère important et un taux de conversion plutôt faible. Au XIX, on a amélioré en introduisant la catalyse.

Le catalyseur est V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, solide donc catalyse hétérogène. On a alors une amélioration verte car la catalyse est verte. Le catalyseur est dispersé sur de la silice à très haute surface spécifique et on ajoute des promoteurs : alcalins qui augmentent son efficacité et sa durée de vie.

Comment est-il introduit ? On le dispose sous forme de lits que le mélange réactionnel traverse. On a alors diffusion, adsorption sur les sites actifs, réaction, désorption et diffusion.

Parlons des améliorations par rapport à l'ancienne synthèse : On veut ici éviter le rejet de SO<sub>2</sub> qui produit des brouillards sulfuriques. Depuis les années 70, on utilise un procédé de double adsorption : adsorption sur le dernier lit de SO<sub>3</sub> qui donne un meilleur taux de conversion donc moins de rejet de SO<sub>2</sub>.

On utilise également des catalyseurs de Césium pour éviter les brouillards sulfuriques.

Cette nouvelle synthèse permet alors une réduction de la quantité de substances et de déchets toxiques, la limitation des dépenses énergétiques : utilisation d'un catalyseur et récupération de la chaleur.

## Conclusion

Pour optimiser, on cherche les paramètres que l'on veut optimiser. On obtient P haute et température optimum, problème surmonté par le catalyseur. Ajd taux de conversion de plus de 90%

## Question :

- La première étape de la synthèse? On pulvérise du soufre sur du dioxygène et la dernière étape, on fait réagir  $\text{SO}_3$  avec de l'eau dans l'acide sulfurique.
- Comment optimiser la 1ere étape ? Exo donc T basse, pression élevée permet de se déplacer vers
- Origine du soufre ? désulfuration des pétroles, mines dans les cratères de volcans, Italie avec l'air comprimé. Puis minerais car sous forme de sulfure. Pour passer en oxyde, on libère  $\text{SO}_2$
- Mécanisme sur le catalyseur ? Sujet d'agreg
- Élèves très éloignés des synthèses industrielles mais en L3, est-ce qu'ils ne seraient pas aussi loin des synthèses non industrielles ? Dépend de la formation mais en fac il y a beaucoup plus de familiarité avec les procédés indus qu'avec la thermo. Donc soit préciser la filière, soit se placer sur le fait qu'ils ont vu les colonnes.
- Prérequis : réactions en réacteur ouvert ? Il faut garder en tête qqe ce n'est pas un réacteur fermé : lit de catalyseur.
- Pourquoi besoin des lois de modération dans les prérequis car on les redémontre ?
- Qu'est-il attendu en terme de notion en catalyse ? Hétérogène, la définition de la catalyse : plus rapide sans toucher à la thermo. Formes extrudées pour comprendre les lits de catalyseurs : éviter que ça ne s'écrase.
- Comment illustrer la leçon par des TP ? Emener sur le site d'une usine mais sinon compliqué. Autres outils ? Etudes de documents avec des photos.
- 150Mt, ordre de grandeur pour comparer, combien de tonnes en comparaison ? Ammoniac sur le même ordre de grandeur. Plus grand tonnage ? Métaux bien au dessus car poids : Fe, Al. En terme de marché, Al
- Calcul de la variance vu l'année précédente, revu avant ?
- Reproduire une courbe lors d'un TP informatique ? Comment les courbes sont obtenues ? Deux relations, une de  $K^\circ$  en fonction de la température et l'autre avec la pression. Approx d'Ellingham tjrs valable sur la gamme choisie ? 200C donc raisonnable.
- Courbe des isovitesses ? à une vitesse fixée. Quelle vitesse ? vitesse de passage dans le réacteur
- Quid de la pression ? on préfère travailler à forte ou à faible pression ? La cinétique est impactée par la pression et à faible pression ça prend beaucoup de place.
- Est-ce que la cinétique augmente tjrs avec la température ?
- Deux façons d'écrire le quotient de réaction, pourquoi ?
- Rôle du diazote pour réguler la température puis échangeur thermique ?  $\text{N}_2$  absorbe la chaleur mais pas suffisant pour diminuer la température donc on utilise un échangeur thermique. à quoi ça ressemble ? Les fluides traversent des conduites. Exemples en TP ? Montage à reflux, le réfrigérant à eau.
- Limitation des dépenses énergétiques. est-ce qu'on économise si on est exo ? En pratique, 100% des exploitation indus produisent de la chaleur mais tjrs perte et nécessité de refroidir qui est une contrainte. Donc ici température élevée veut dire qu'on a pas besoin de refroidir trop donc cool.
- Double adsorption ? Catalyseur désactivé ? Oui donc on le fait dans les derniers lits.

[Retour](#)

- Problème du niveau et des prérequis. Délicat car tout en prérequis fait la L3 donc on doit choisir des notions clés à montrer mtn. Donc soit fin de L2 pour voir les lois de modération après la thermo ou optimisation du procédé un peu plus loin ou alors exemples complètement différents. On voit d'autres façons d'optimiser un procédé indus sans être de la thermo. Possibilité de partir sur la cinétique hétérogène. et se servir de la loi de vitesse. On peut faire comparaison entre procédé Leblanc et Solvay pour obtenir le carbonate de calcium. Dans le procédé leblanc, rien ne va, 5 réactions, beaucoup de déchets et on chauffe. Le procédé Solvay réutilise les sous-produits des réactions dans les autres. Ou réactions électrochimiques : synthèse de l'eau de Javel, animations coolos.
- Besoin de contexte : quels sont les enjeux ? En TP on peut faire des procédés indus à l'échelle du labo pour la métallurgie. On peut faire sinon des TP formation de courbe en cinétique.
- Sur des graphique, donner les axes, les courbes, expliquer comment elle peut être obtenue.
- industrial catalysis de Hagen pour mécanisme sur cat hétérogène.