



Optimisation d'une synthèse

Optimisation du procédé Haber-Bosch

E3a PC 2016

A1 Les grandeurs intensives inconnues sont les trois fractions molaires x_{N_2} , x_{H_2} et x_{NH_3} , la température T et la pression P . Les relations entre ces inconnues sont la loi d'action des masses, la somme des fractions molaires $x_{N_2} + x_{H_2} + x_{NH_3} = 1$, et une relation supplémentaire liée aux proportions stœchiométriques $x_{H_2} = 3x_{N_2}$. On en déduit la variance

$$V = 5 - 3 = 2.$$

Attention à l'écriture de la relation entre les fractions molaires de H_2 et N_2 : l'équation bilan indique qu'il faut trois fois plus de dihydrogène que de diazote ... et pas trois fois moins !

Influence de la température et de la pression sur la composition à l'équilibre

A2 On raisonne à pression fixée, donc le long d'une courbe. On constate sur le document 1 que la fraction molaire de NH_3 à l'équilibre diminue lorsque la température augmente. Comme la température n'a d'influence que sur la constante d'équilibre, et que NH_3 est le produit de la réaction, cela indique que **la constante d'équilibre diminue lorsque la température augmente**. La loi de van't Hoff s'écrit

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

On en déduit que $\Delta_r H^\circ < 0$, c'est-à-dire que **la réaction est exothermique**.

A3 On raisonne à température fixée, donc sur une verticale. On constate que la fraction molaire x_{NH_3} en sortie de réacteur augmente si l'on augmente la pression. Une augmentation de pression est donc **un atout** pour la synthèse de l'ammoniac.

A4 Par définition,

$$Q_r = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} a_{H_2}^3} = \frac{n_{NH_3}^2 P^2 / (n_{tot} P^\circ)^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3 P^4 / (n_{tot} P^\circ)^4}$$

En simplifiant,

$$Q_r = \frac{n_{NH_3}^2 P^2 n_{tot}^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3 P^4}.$$

A5 Avant la perturbation, le système est à l'équilibre donc d'après la loi d'action des masses

$$Q_{r,i} = K^\circ(T).$$

A6 Après l'élévation de la pression, le quotient réactionnel a diminué et se retrouve inférieur à K° , qui n'a pas changé puisque la température est constante. **Le système évolue donc dans le sens direct** pour retrouver l'équilibre. Ceci a pour effet d'augmenter la fraction molaire d'ammoniac dans le système : c'est donc bien un avantage, comme prévu question A3.

Influence de la présence de gaz inertes

A7 On raisonne à température fixée, donc sur une verticale. On constate que la fraction molaire x_{NH_3} en sortie de réacteur est plus faible en présence des gaz inertes. Ces gaz sont donc **un obstacle** pour la synthèse de l'ammoniac.

A8 Considérons un système à l'équilibre initial : on a $Q_{r,i} = K^\circ(T)$. Juste après l'ajout de gaz inertes, le quotient réactionnel a augmenté et se retrouve supérieur à $K^\circ(T)$, qui n'a pas varié. **Le système évolue donc en sens inverse** pour retrouver l'équilibre, ce qui diminue la fraction molaire en ammoniac.

Choix de la température

A9 Pour un temps de passage très grand, l'équilibre chimique est atteint en sortie du réacteur. Le taux d'avancement diminue avec la température comme prévu à la question A2.

En revanche, pour un temps de passage court, la cinétique entre en jeu également : bien que défavorable du point de vue thermodynamique, une augmentation de la température peut accélérer la réaction et donc augmenter le taux d'avancement en sortie du réacteur. Cet effet explique l'évolution entre 600 et 700 K. Pour les températures supérieures à 700 K, c'est l'effet de l'équilibre chimique moins déplacé qui l'emporte, mais la différence de valeurs entre les deux tableaux montre que l'équilibre n'est pas atteint en sortie de réacteur, hormis pour la température la plus élevée (850 K) où la réaction est la plus rapide.

Structure du réacteur

La description de l'énoncé en termes de système fermé est un peu douteuse ... et pour cause, c'est une description en système ouvert qu'il conviendrait d'utiliser.

A10 Le diazote gazeux et le dihydrogène gazeux sont des corps purs simples dans leur état de référence à la température T , leur enthalpie de formation est donc nulle. On en déduit

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

A11 Notons respectivement n_0 la quantité de matière initiale de diazote, et $\tau_1 = \xi_F / \xi_{\max}$ le taux d'avancement en sortie du premier lit fluidisé.

• Bilan de matière :

	N_2	+	3 H_2	=	2 NH_3
Entrée du lit 1	n_0		$3n_0$		0
Sortie du lit 1	$n_0 - \xi_F = n_0(1 - \tau_1)$		$3n_0 - 3\xi_F = 3n_0(1 - \tau_1)$		$2\xi_F = 2\tau_1 n_0$

• Bilan d'enthalpie : la première étape est une variation isotherme de composition, donc

$$\Delta H_1 = \tau_1 n_0 \Delta_r H^\circ.$$

La deuxième étape est un échauffement isobare à composition constante, donc

$$\Delta H_2 = n_0 [(1 - \tau_1) C_{P,m}^\circ(\text{N}_2) + 3(1 - \tau_1) C_{P,m}^\circ(\text{H}_2) + 2\tau_1 C_{P,m}^\circ(\text{NH}_3)] (T_1 - T_0)$$

L'enthalpie étant une fonction d'état,

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er Pdécomp}}}{=} 0 \underset{\uparrow}{=} \tau_1 n_0 \Delta_r H^\circ + n_0 [(1 - \tau_1) C_{P,m}^\circ(\text{N}_2) + 3(1 - \tau_1) C_{P,m}^\circ(\text{H}_2) + 2\tau_1 C_{P,m}^\circ(\text{NH}_3)] (T_1 - T_0)$$

d'où on déduit

$$T_1 = T_0 - \frac{\tau_1 \Delta_r H^\circ}{(1 - \tau_1) C_{P,m}^\circ(\text{N}_2) + 3(1 - \tau_1) C_{P,m}^\circ(\text{H}_2) + 2\tau_1 C_{P,m}^\circ(\text{NH}_3)} = 773 \text{ K},$$

ce qui est cohérent avec la courbe du document 5.

A12 À la température de sortie du premier lit fluidisé T'_1 , le taux d'avancement maximal vaut un peu plus de 0,3 d'après le document 6, et vaut environ 0,3 d'après le document 5 : si la réaction n'est peut être pas tout à fait terminée, elle n'en est pas loin ... et le taux d'avancement demeure faible ! Refroidir le milieu réactionnel permet de se replacer dans des conditions où le taux d'avancement à l'équilibre est plus élevé, et donc de produire globalement davantage d'ammoniac dans le second lit fluidisé.

Le problème est systématique avec la température : une réaction exothermique a pour effet d'augmenter la température du milieu réactionnel ... alors que l'équilibre est plus déplacé à basse température. La réciproque est vraie avec les réactions endothermiques.