



BLAISE PASCAL
PT 2021-2022

DM 7 – à rendre lundi 15 novembre

Optimisation d'une synthèse

Vous êtes invités à porter une attention particulière à la rédaction et au soin de votre copie. Les numéros des questions doivent être mis en évidence et les résultats encadrés.

Travailler avec vos cours et TD ouverts est **chaudement recommandé** : un DM est un entraînement, pas une évaluation. En cas de besoin, **n'hésitez pas à me poser des questions**, à la fin d'un cours ou sur le serveur de la classe.



Flasher ce code pour
accéder au corrigé

Présentation du travail à réaliser

- ▷ Objectif : « à partir de documents décrivant une unité de synthèse industrielle, analyser les choix industriels, aspects environnementaux inclus » (extrait du programme).
- ▷ Ce DM se compose d'un article, à lire à des fins culturelles, suivi d'un extrait de concours plus traditionnel.

Article : Procédé Haber-Bosch de synthèse de l'ammoniac

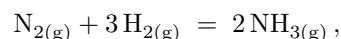
L'ammoniac est un élément essentiel à l'industrie des engrais, des carburants ou encore des polymères, mais il est également utilisé comme fluide réfrigérant à faible pouvoir de réchauffement. Son impact environnemental n'est cependant pas anodin, puisqu'il est le principal responsable de l'eutrophisation des milieux aquatiques, processus d'étouffement d'un milieu naturel par la prolifération de plantes et algues, dont les « marées vertes » constituent l'exemple le plus emblématique. Sa production mondiale dépasse les 140 Mt par an et demeure en constante croissance. Plusieurs sites de production sont situés en France, par exemple au Grand-Quevilly et au Havre en Seine-Maritime.

Principe de la synthèse

La synthèse de l'ammoniac se fait aujourd'hui essentiellement selon le procédé catalytique de Haber-Bosch. Ce procédé fut développé par une équipe de la société BASF en Allemagne en 1913 et contribua à récompenser les chimistes Haber et Bosch d'un prix Nobel de chimie, en 1918 pour F. Haber pour le développement d'une méthode de fixation de l'azote atmosphérique, et en 1931 pour C. Bosch en reconnaissance de sa contribution dans la découverte et le développement des méthodes chimiques

sous haute pression.

Le procédé de Haber-Bosch peut être modélisé par l'équation bilan



réalisée dans les proportions stœchiométriques. Le dihydrogène est synthétisé par vaporeformage du méthane CH_4 par l'eau puis purifié. Le diazote est apporté par l'air. Il est nécessaire de limiter la présence de gaz inertes dans le réacteur afin d'améliorer le rendement de la transformation. De plus, toute trace de CO ou de CO_2 doit être éliminée car ces espèces désactivent le catalyseur. En aval du réacteur, les différentes espèces chimiques sont séparées par liquéfaction et les excès de réactifs sont recyclés. L'énergie thermique libérée par la transformation est également récupérée.

Pour parvenir à une rentabilité acceptable, la transformation se fait sous une pression de l'ordre de 300 bar et à une température de l'ordre de 450 °C. Ces conditions opératoires sont particulièrement sévères, car le diazote est chimiquement peu réactif à cause de sa liaison covalente triple. La figure 1 schématise la structure d'une unité de synthèse d'ammoniac selon le procédé Haber-Bosch.

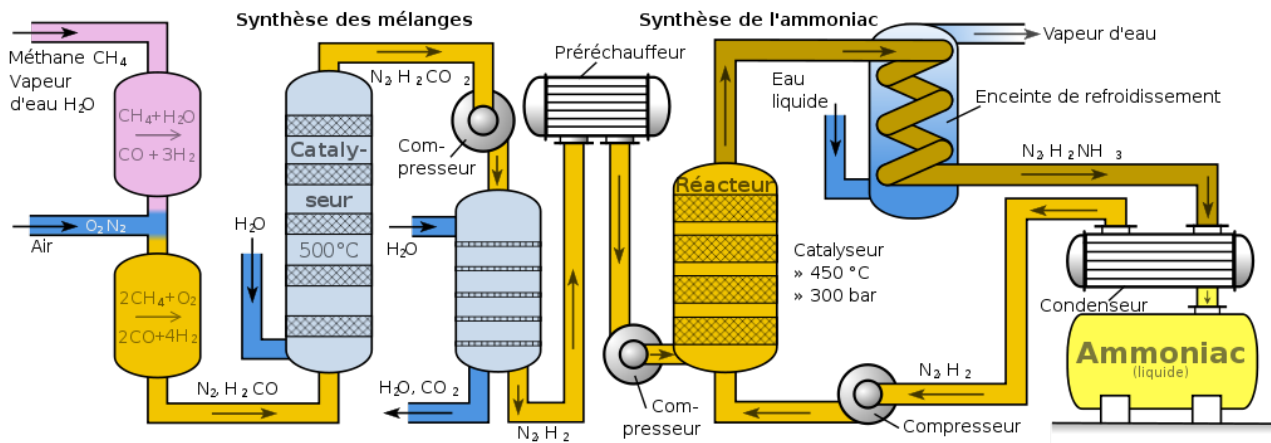
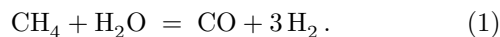


Figure 1 – Schéma de principe d'une unité de synthèse d'ammoniac.

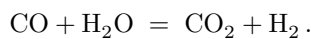
Production de dihydrogène par vaporeformage

Le reformage se fait en deux étapes, le reformage primaire et le reformage secondaire (ou postcombustion). Entre ces deux étages se trouvent des échangeurs thermiques qui permettent de préchauffer certains flux du procédé par récupération de l'énergie libérée par les réactions. L'alimentation en méthane se fait à une pression de l'ordre de 25 bar.

Le méthane purifié réagit avec de la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur fait d'oxyde de nickel,

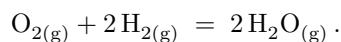


Parallèlement, le monoxyde de carbone produit est oxydé au contact de l'eau selon la réaction



Cependant, le taux de conversion du méthane n'est que de 90 % à la fin de cette étape.

Un deuxième reformage suit en ajoutant de l'air. Ce deuxième reformage peut se diviser en deux étapes distinctes. La première est la combustion de l'hydrogène avec l'oxygène de l'air,



Cette réaction est fortement exothermique, ce qui augmente la température du milieu réactionnel à 1500 °C. La chaleur dégagée permet la réaction endothermique (1) de vaporéformage du méthane résiduel. À la sortie du réacteur de réformage secondaire, la concentration en méthane est de l'ordre de 0,3 %.

Choix des conditions de synthèse

Cet aspect est étudié par le biais de l'exercice qui suit cet article.

Aspects environnementaux

Pour parvenir à une bonne rentabilité d'un processus industriel, il est nécessaire de trouver un usage aux sous-produits de la réaction : on parle de valorisation de ces sous-produits. En particulier, le vaporeformage produit de grandes quantités de CO_2 , environ 750 kg par tonne d'ammoniac produite. Plutôt que de le relâcher dans l'atmosphère, ce CO_2 est généralement exploitée pour produire de l'urée (engrais) directement sur site en utilisant une partie de l'ammoniac synthétisé, ce qui représente également un bénéfice environnemental.

Du point de vue énergétique, la synthèse de l'ammoniac est extrêmement consommatrice : plus de 1 % de la consommation énergétique mondiale lui est imputable ! Les sources d'énergie utilisées étant généralement d'origine fossile, l'impact environnemental résultant est considérable. Les procédés sont pourtant réfléchis afin de minimiser la chaleur fatale, c'est-à-dire l'énergie thermique perdue. En particulier, presque tous les procédés liés à l'étape de synthèse proprement dite peuvent fonctionner sans chauffage externe, la réaction étant exothermique. En revanche, le fonctionnement des compresseurs à des pressions élevées est très énergivore.

Sur le plan des risques industriels, les sites de production d'ammoniac sont des sites dangereux en raison des conditions d'exploitation et de l'utilisation de gaz hautement inflammables. L'accident industriel le plus grave survenu en France au XXI^e siècle, l'explosion de l'usine AZF à Toulouse en 2001 (30 morts, 2500 blessés), est survenu dans une usine de production d'ammoniac, d'urée et de nitrates. Un stock d'environ 300 à 400 t de nitrate d'ammonium destiné à la production d'engrais a explosé dans un bâtiment, creusant un cratère de 70 m de long et 40 m de largeur, et de 5 à 6 m de profondeur. L'explosion a été entendue à plus de 80 km de Toulouse, et a généré un séisme de magnitude 3,4.

Exercice : Optimisation du procédé Haber-Bosch

E3a PC 2016

La synthèse de l'ammoniac NH_3 , au même titre que la synthèse de l'acide sulfurique, est un des procédés catalytiques les plus importants dans l'industrie chimique. À la base de l'industrie des engrais azotés, elle assure l'autosuffisance en céréales de nombreux pays. En 1909, Haber découvre l'effet catalytique du fer sur la réaction entre le diazote N_2 et le dihydrogène H_2 :



Très vite, sous l'impulsion de Bosch, le procédé est industrialisé. En 1920, un réacteur produisant 15 mille tonnes d'ammoniac par an est mis en service. Aujourd'hui, 100 millions de tonnes d'ammoniac sont produites par an par ce procédé : les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques, la température est fixée entre 640 K et 800 K ; la pression est choisie entre $8 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ et $3 \cdot 10^7 \text{ Pa}$.

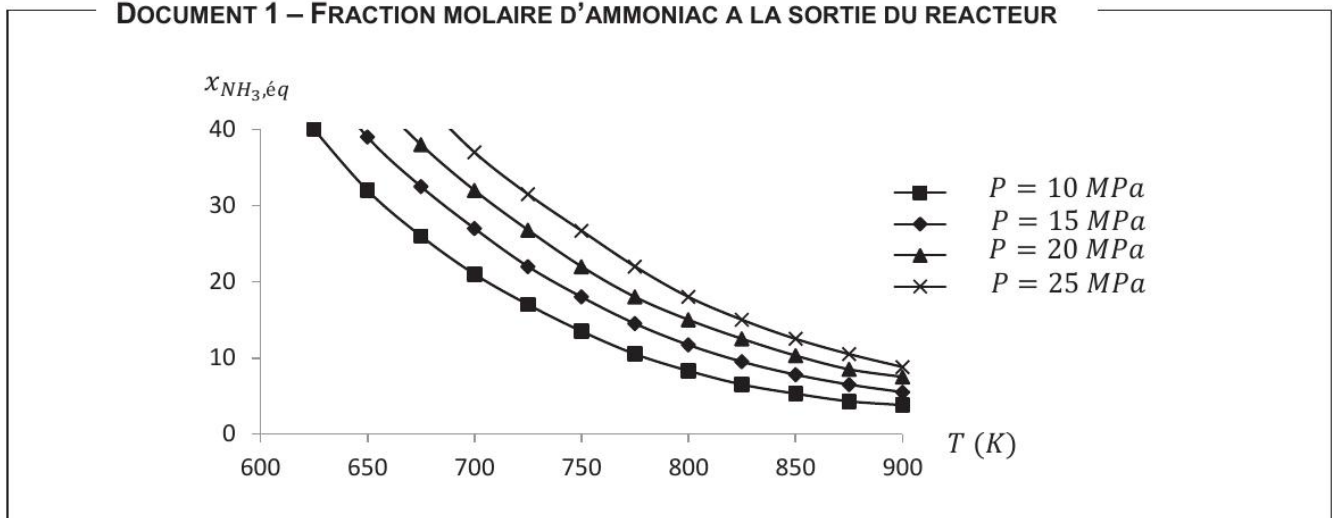
- A1.** En justifiant soigneusement la réponse, déterminer la variance d'un système en phase gaz soumis à l'équilibre (1). On tiendra compte du fait que le diazote et le dihydrogène sont introduits initialement dans des proportions stœchiométriques.

Influence de la température T et de la pression P sur la composition à l'équilibre

L'objectif de la synthèse est d'optimiser la fraction molaire en ammoniac x_{NH_3} à la sortie du réacteur.

On envisage dans un premier temps la situation où l'état d'équilibre thermodynamique est atteint à la sortie du réacteur. Le milieu réactionnel ne contient initialement que du diazote et du dihydrogène en proportions stœchiométriques.

DOCUMENT 1 – FRACTION MOLAIRES D'AMMONIAC A LA SORTIE DU REACTEUR



- A2.** Indiquer à partir des courbes comment semble évoluer la constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ(T)$ lorsque la température augmente. Rappeler la relation de Van't Hoff. En déduire le signe de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.

A3. Indiquer à partir des courbes si une augmentation isotherme de la pression constitue un atout ou un obstacle pour la synthèse de l'ammoniac.

On se propose de justifier ce résultat. Pour cela, on envisage un système initialement à l'équilibre thermodynamique, à la température T , à la pression P , contenant du diazote $N_{2(g)}$, du dihydrogène $H_{2(g)}$ et de l'ammoniac $NH_{3(g)}$. Sans modifier la composition du système, on élève la pression de façon isotherme.

A4. Exprimer le quotient de réaction Q_r associé à l'équilibre (1) en fonction des quantités de matière de chaque constituant présent dans le système, de la quantité de matière totale n_{tot} , de la pression P et de la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

A5. Indiquer à quoi est égal le quotient de réaction $Q_{r,i}$ associé à l'équilibre (1) avant perturbation de la pression.

A6. Indiquer en justifiant la réponse comment évolue le quotient de réaction Q_r après élévation de la pression. Vérifier alors la réponse donnée à la question **A3**.

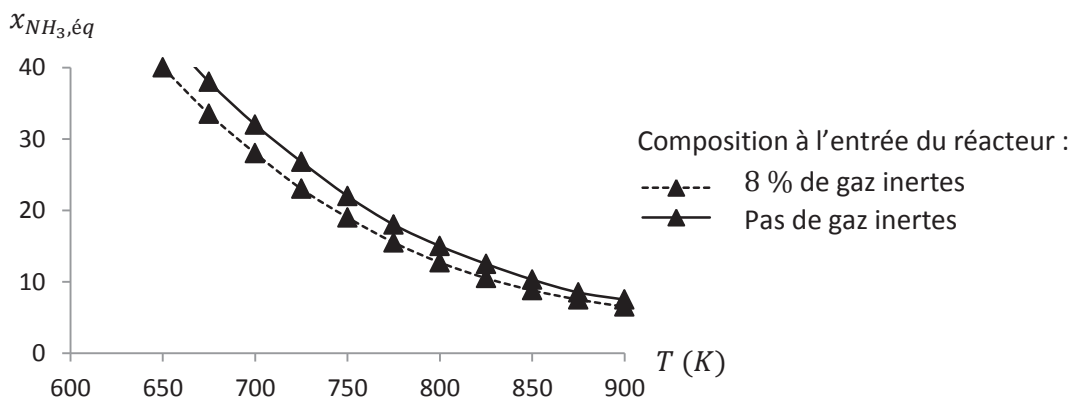
Influence de la présence de gaz inertes

En réalité, d'autres constituants peuvent intervenir dans la composition du mélange réactionnel initialement introduit dans le réacteur. Les traces de méthane viennent du gaz utilisés lors de la production de dihydrogène par reformage. Les traces d'argon sont issues de l'air dont provient le diazote.

DOCUMENT 2 – COMPOSITION TYPIQUE DU GAZ DE SYNTHÈSE A L'ENTRÉE DU REACTEUR

Dihydrogène $H_{2(g)}$	$x_{H_2} = 0,69$
Diazote $N_{2(g)}$	$x_{N_2} = 0,23$
Argon $Ar_{(g)}$	$x_{Ar} = 0,02$
Méthane $CH_{4(g)}$	$x_{CH_4} = 0,06$

DOCUMENT 3 – FRACTION MOLAIRE D'AMMONIAC A LA SORTIE DU REACTEUR A $P = 20 \text{ MPa}$



A7. Indiquer à partir des courbes si la présence de gaz inertes constitue un atout ou un obstacle pour la synthèse de l'ammoniac.

A8. Par un raisonnement analogue à celui mené sur la pression, étudier l'influence – à température et pression constantes – de l'introduction d'un gaz inerte sur la réaction (1).

Choix de la température T

La synthèse de l'ammoniac est réalisée dans un réacteur ouvert fonctionnant en régime permanent à pression constante $P = 20 \text{ MPa}$. Pour deux valeurs du temps de passage du mélange réactionnel à travers le réacteur, on détermine expérimentalement le taux d'avancement τ de la réaction (1) à différentes valeurs de la température T .

DOCUMENT 4 – EVOLUTION DU TAUX D'AVANCEMENT EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

- Temps de passage très grand :

$T(K)$	600	650	700	750	800	850
τ	0,72	0,60	0,48	0,36	0,26	0,19

- Temps de passage court :

$T(K)$	600	650	700	750	800	850
τ	0,21	0,32	0,38	0,31	0,25	0,19

A9. Interpréter de façon détaillée ces observations.

Structure du réacteur

DONNEES :

- Enthalpie standard de formation de l'ammoniac gazeux à $T_0 = 640 \text{ K}$:

$$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(g), T_0) = -23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Capacités thermiques molaires standard à pression constante :

$$C_P^\circ(\text{N}_2(g)) = 29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_P^\circ(\text{H}_2(g)) = 29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

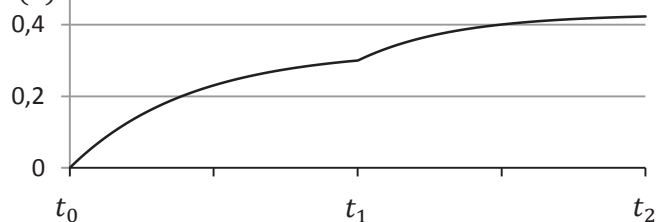
$$C_P^\circ(\text{NH}_3(g)) = 37 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Dans la synthèse industrielle de l'ammoniac, la réaction entre le dihydrogène et le diazote a lieu au sein de compartiments du réacteur appelés lits fluidisés. On cherche à comprendre l'intérêt d'utiliser un réacteur constitué de deux lits fluidisés séparés par un échangeur froid (c'est-à-dire un système de refroidissement) plutôt qu'un réacteur constitué d'un unique lit fluidisé. Les transformations sont supposées isobares et adiabatiques dans chacun des deux lits fluidisés.

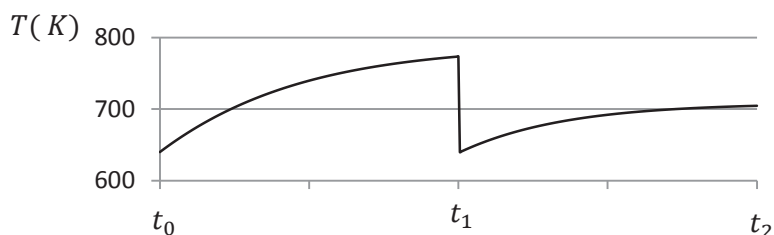
On ne prendra pas en compte dans la suite la présence de gaz inertes dans le milieu réactionnel : le mélange initial ne contient initialement que du diazote $\text{N}_2(g)$ et du dihydrogène $\text{H}_2(g)$ en proportions stœchiométriques à la pression $P = 20 \text{ MPa}$, à la température $T_0 = 640 \text{ K}$. Le milieu réactionnel – qui constitue un système supposé fermé – est introduit à l'instant t_0 dans le premier lit fluidisé où la température T s'élève au fur et à mesure que la réaction a lieu ; à un instant t_1 , le mélange obtenu après réaction est brutalement refroidi dans l'échangeur froid jusqu'à la température $T'_1 = 640 \text{ K}$ et aussitôt transféré dans le second lit fluidisé dont il est extrait à l'instant t_2 .

DOCUMENT 5 – EVOLUTION DU TAUX D'AVANCEMENT τ DE LA REACTION ET DE LA TEMPERATURE T

Taux d'avancement τ
de la réaction (1)



Temps écoulé
depuis l'introduction
des réactifs



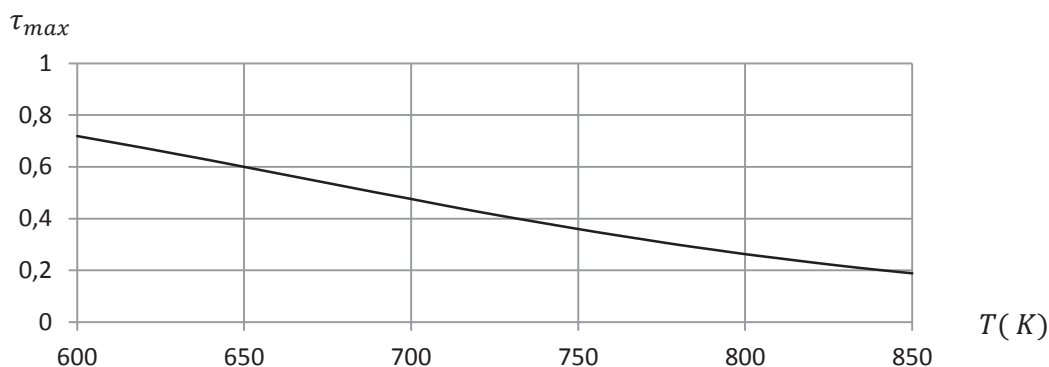
Temps écoulé
depuis l'introduction
des réactifs

A10. Indiquer – en justifiant la réponse – quelles sont les valeurs des enthalpies standard de formation du diazote gazeux et du dihydrogène gazeux à la température T_0 . En déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction (1) à la température T_0 .

On laisse la réaction se produire dans le premier lit fluidisé jusqu'à l'instant t_1 pour lequel le taux d'avancement de la réaction est égal à $\tau = 0,30$.

A11. Déterminer – en justifiant soigneusement le calcul – la température finale T_1 atteinte par le milieu réactionnel à la sortie du premier lit fluidisé, avant refroidissement (on décomposera la transformation réelle en une évolution de la composition à température constante suivie d'une évolution de la température à composition constante). Comparer à la valeur lue sur la courbe.

Connaissant l'expression de la constante d'équilibre en fonction de la température, on détermine l'évolution du taux d'avancement maximal τ_{max} de la réaction (1) en fonction de la température.

DOCUMENT 6 – EVOLUTION DU TAUX D'AVANCEMENT MAXIMAL τ_{max} EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

A12. Indiquer si la réaction dans le premier lit fluidisé est terminée à l'instant t_1 . En déduire l'intérêt de refroidir le milieu réactionnel avant de l'introduire dans le second lit fluidisé.

Tournez la page S.V.P.