

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. En 2018, les capacités mondiales de production étaient de 234 millions de tonnes avec 467 usines et en 2020, 175 millions de tonnes d'ammoniac ont été produites par ce procédé ; 14,9 millions de tonnes en Europe.

Le diazote provient de l'air. Le dihydrogène est obtenu principalement par vaporeformage du gaz naturel (composé de méthane, CH_4) mais aussi, particulièrement en Chine, à partir du charbon, lors de l'élaboration du coke ou par gazéification en présence d'eau.

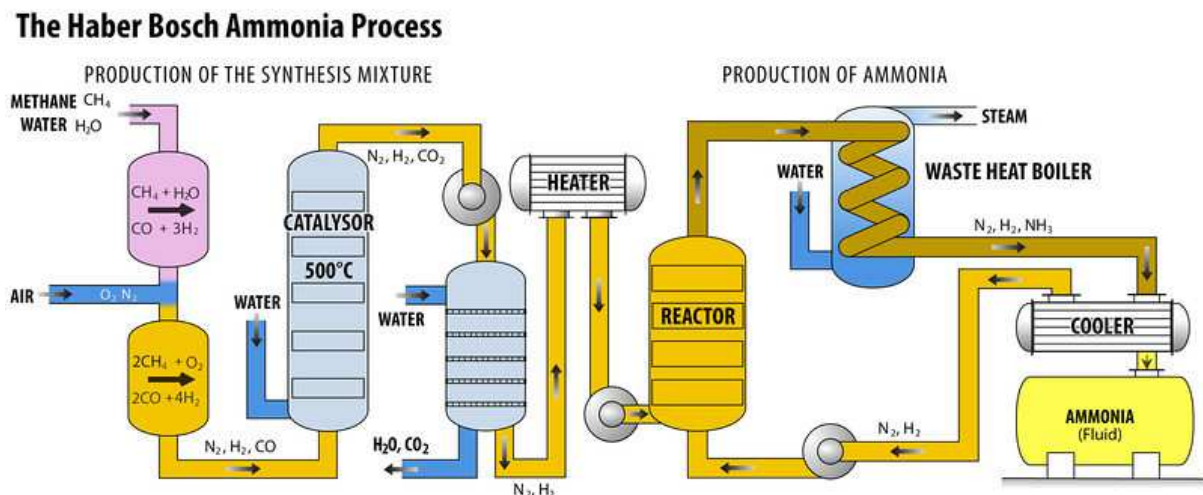
Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques, la température est fixée entre 640 K et 800 K ; la pression est choisie entre $8 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ et $3 \cdot 10^7 \text{ Pa}$.

Le catalyseur est à base de fer provenant de la réduction dans le réacteur de l'oxyde de fer introduit. Exemple de composition, en % en masse, avant réduction lors de la production de NH_3 .

Fe_3O_4	Al_2O_3	CaO	K_2O	MgO	SiO_2
94,3 %	2,3 %	1,7 %	0,8 %	0,5 %	0,4 %

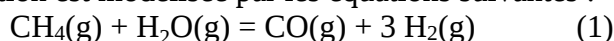
Un four de production de NH_3 contient 100 t de catalyseur, sous forme de grains de 1,5 à 20 mm, avec une durée de vie qui peut atteindre 10 ans.

Un schéma du procédé est représenté ci-dessous :

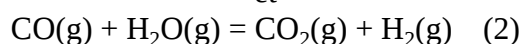


I-Préparation du mélange introduit dans le réacteur (« production of the synthesis mixture »)

Le dihydrogène est produit industriellement très majoritairement (95 %) par des réactions de vaporeformage qui consistent à faire réagir, à haute température, un hydrocarbure ou du charbon avec de l'eau. Dans le cas du méthane, la transformation est modélisée par les équations suivantes :



et



- I1.** Indiquer l'effet d'une augmentation de température, à pression constante, sur les équilibres (1) et (2). Indiquer l'effet d'une augmentation de pression totale, à température et volume constants, sur l'équilibre (1).
- I2.** En déterminant la variance du système chimique, montrer qu'il est possible d'atteindre les deux équilibres simultanément.
- I3.** Préciser l'effet de l'introduction de diazote sur l'équilibre (1) à pression et température constantes.
- I4.** Un exemple de composition (en % molaire) du mélange à la sortie du réacteur ($P = 3 \text{ MPa}$, $T = 1150 \text{ K}$) est donnée dans le tableau suivant :

Espèce chimique	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O
% molaire	50	8,0	6,5	2,0	34,5

- 4a.** Proposer une démarche pour retrouver les proportions initiales en fonction de cet état final. Définir et déterminer la valeur du taux de conversion du méthane.
- 4b.** Une source de chaleur est nécessaire pour maintenir constante la température d'un réacteur où se déroule la réaction (1). En supposant que le transfert thermique est assuré par la combustion du méthane ($\Delta_r H_{comb}^\circ(\text{CH}_{4(g)}) = -802,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$), calculer la masse minimale de dioxyde de carbone produite par gramme de dihydrogène obtenu (détailler les étapes du raisonnement et justifier les relations utilisées). Commenter le résultat obtenu.

Synthèse de l'ammoniac

II- Variance et nombre de degrés de liberté

- II1.** Déterminer la variance d'un système en phase gazeuse soumis à l'équilibre (3). En déduire le nombre de degrés de liberté pour la réalisation industrielle si le diazote et le dihydrogène sont introduits initialement dans des proportions stœchiométriques .

II2. 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 utilisé lors de la production de dihydrogène par reformage. Les traces d'argon sont issues de l'air dont provient le diazote.

Composition typique du gaz de synthèse à l'entrée du réacteur					
Dihydrogène	H _{2(g)}	x _{H2} = 0,69	Diazote	N _{2(g)}	x _{N2} = 0,23
Argon	Ar _(g)	x _{Ar} = 0,02	Méthane	CH _{4(g)}	x _{CH4} = 0,06

Le nombre de degrés de liberté est-il alors modifié ?

III-Optimisation de la synthèse de NH₃

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

III1- Dans un premier temps , on néglige dans la présence de gaz inertes dans le mélange initial : à l'entrée du réacteur , on considère que le mélange ne contient que du diazote et du dihydrogène en proportions stœchiométriques. On se place par ailleurs dans la situation où l'état d'équilibre thermodynamique est atteint à la sortie du réacteur.

III1a- Exprimer la constante de l'équilibre (3) en fonction de la température puis exprimer le quotient réactionnel de la réaction (3) en fonction de la fraction molaire en NH₃ et de la pression totale P dans les conditions où est réalisée la synthèse .

En déduire la procédure à suivre pour déterminer la fraction molaire en sortie du réacteur x_{NH_3} en fonction de la température , la pression totale étant fixée et compléter le code python fourni pour tracer les variations de x_{NH_3} en fonction de T (sur l'intervalle [600K , 900K]) pour diverses valeurs de P : $P = 8 \text{ MPa}$, $P = 20 \text{ MPa}$ et $P = 30 \text{ MPa}$.

III1b- A partir de l'examen des courbes tracées , discuter de l'influence de la pression sur la fraction molaire en ammoniac . Confronter cette conclusion à celle d'un raisonnement soigné permettant d'analyser l'influence d'une augmentation de pression à partir d'un système à l'équilibre .

III2-Influence de la présence de gaz inertes

On considère dans cette question que le mélange initialement introduit est composé de diazote et de dihydrogène en proportions stoechiométriques et de gaz inertes ; **on note N la quantité de matière (en moles) de diazote et y la fraction molaire en gaz inerte dans ce mélange initial** .

La pression totale est fixée à 20 MPa et la température à $T = 640\text{K}$

Afin d'analyser l'influence de la présence de gaz inerte sur la fraction molaire en ammoniac en sortie du réacteur x_a , on se propose de tracer les courbes donnant la variation de la fraction molaire en ammoniac à la sortie du réacteur x_a en fonction de la fraction molaire en gaz inerte y , N_2 et H_2 étant toujours en proportions stoechiométriques .

III2a.En utilisant le code Python , déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour $T = 640\text{K}$.

III2b .On note n_a la quantité de matière (en moles) d'ammoniac à l'équilibre : exprimer la fraction molaire de l'ammoniac x_{NH_3} et la constante d'équilibre K° en fonction de n_a , N et y .

III2c.Compléter le code python fourni pour tracer les variations de x_{NH_3} en fonction de y ($0 < y < 0,5$) , la pression étant fixée à 20 MPa et la température étant fixée à 640 K .

Conclure sur l'intérêt ou pas d'avoir des gaz inertes dans le mélange initial.

III3. 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 1 : Evolution du taux d'avancement en fonction de la température

-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

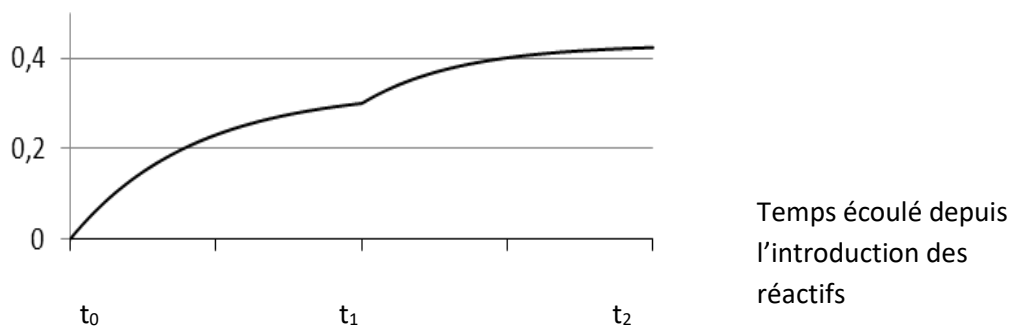
Interpréter de façon détaillée ces observations.

III4. Structure du réacteur

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 $\text{N}_{2(\text{g})}$ et du dihydrogène $\text{H}_{2(\text{g})}$ 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 2 : Evolution du taux d'avancement τ de la réaction et de la température T

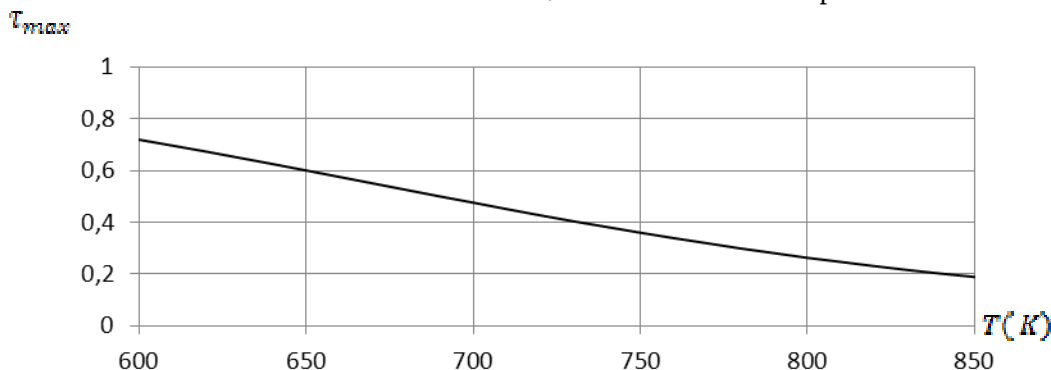


On laisse la réaction se produire dans le premier lit fluidisé jusqu'à l'instant t_1 pour lequel le taux d'avancement de la réaction est égal à $\tau = 0,30$

III4a.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. Comparer à la valeur lue sur la courbe.

On détermine l'évolution du taux d'avancement maximal $\tau_{\max}$ de la réaction (3) en fonction de la température.

Document 3 : Evolution du taux d'avancement maximal $\tau_{\max}$ en fonction de la température



III4b.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.

Données :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Données thermodynamiques à 298 K

	$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	N_2	H_2	NH_3
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	-74,8	-110,5	-393,5	-241,8				-46,15
S° (J/K/mol)	186,2	197,6	213,8	188,8	205,1	191,4	130,5	192,4
C_p° (J/K/mol)						29,09	29,09	35,61