

Optimisation d'une synthèse industrielle

Niveau L3

Pré-requis: Thermochimie
Cinétique ~~formelle~~ Arrhenius
Catalyse hétérogène

Introduction

L'ammoniac est importante puisqu'il sert d'engrais pour qu'on puisse
L'atmosphère contient 80% de N_2 ms N_2 est très stable et possède une grande inertie cinétique.

Comment synthétiser NH_3 de façon optimale? L'ingérer pu constituer les protéines.

+ intro pédagogique: mélange plein de notion

I] L'ammoniac et sa synthèse

1) Historique

Les plantes doivent aller chercher du NH_3 ds le sol
↳ aide les engrais
⇒ besoin de synthétiser les engrais.

- 1900: Chili 2/3 de tous les engrais (sous forme de Guano)
- tension internationale énorme (1^{re} guerre mondiale en vue)
↳ fabricat° explosif ⇒ besoin nitrates

⇒ Fixation du diazote de l'air: procédé Haber-Bosch

↓
explosif allemand 1^{re} guerre mond.
puis fabricat° mondiale d'engrais.

(A l'époque on estimait que la planète ne pouvait nourrir 1,5 milliard de personnes)

Prix Nobel de 1918

2012: 1370 000 tonnes d' NH_3 ds le monde prod.

faire une annonce sur la 3^e synthèse intro pour pas qu'il pense que je vais pas en parler

2) La réaction de synthèse

synthèse en phase gazeuse: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

Dans l'approximat° d'Ellingham on obtient

298K

$$\Delta_r H^\circ = -92,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

donc on peut dire que $< 0 \Rightarrow$ exothermique

$$\Delta_r S^\circ = -198,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$< 0 \Leftarrow$ nb de mol de gaz dim.

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -92,2 \times 10^3 + 198,7 \times T \end{aligned}$$

~~Calcul de la variance: $V = N - R + 2 - \phi$~~

~~$N = 3$ constituant~~

~~$R = 1$ react°~~

~~$\phi = 1$ phase~~

~~$V = 3 - 1 + 2 - 1 = 3$~~

Système tri variant:

$\Rightarrow$ 3 choix pour optimiser le rendement thermodynamique de la synthèse: T , p et rapport molaire H_2/N_2 en entrée du réacteur.

A l'état initial: mélange quelconque de N_2 , H_2 et NH_3

$\Rightarrow$ 5 paramètres intensifs à l'eq: T , p , x_{N_2} , x_{H_2} , x_{NH_3} .

Relat° entre les para intensifs à l'eq:

$$x_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{NH}_3} = 1$$

$$K_{(+)}^\circ = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2 (P^\circ)^2}{P_{\text{N}_2} (P_{\text{H}_2})^3} = \frac{(x_{\text{NH}_3})^2 (P^\circ)^2}{x_{\text{N}_2} (x_{\text{H}_2})^3 P^2}$$

approximat° gaz parfait

$$V = 5 - 2 = 3$$

II7 Optimisation de paramètres

1) De la température et la pression.

$\xi \uparrow \Rightarrow$ dim du nb de mole de gaz, d'après le principe de Le Chatelier $\Rightarrow$ aug la p° .

$\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow$ exothermique

$R \uparrow$ qd $T \downarrow$

ms la cinétique $\uparrow$ qd $T \uparrow \Rightarrow$ il faut trouver le compromis.

$$\Delta_r G^\circ(T) = -38200 - 100 \cdot T + 31,2 T \ln T - 1,54 \times 10^{-2} T^2 \quad \text{d'où ça vient?}$$

~~$$\Delta_r G^\circ(T) = -38200 - 100 \cdot T + 31,2 T \ln T - 1,54 \times 10^{-2} T^2$$~~

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T) - RT \ln Q$$

~~$\Delta_r G^\circ(T)$~~

$$T = 750 \text{ K.}$$

$$p(\text{NH}_3) = 50,0 \text{ bar} \quad p(\text{H}_2) = 30,0 \text{ bar} \quad p(\text{N}_2) = 10,0 \text{ bar}$$

$$Q = 9,26 \times 10^{-3} \quad \Delta_r G = 62,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$> 0 \Rightarrow \text{sens } \Delta$$

$$p(\text{NH}_3) = 120,0 \text{ bar} \quad p(\text{H}_2) = 3,0 \text{ bar} \quad p(\text{N}_2) = 2,0 \text{ bar}$$

$$Q = 2,67 \quad \Delta_r G = -1,78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$< 0 \Rightarrow \text{sens inverse}$$

Température d'inversion $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$

$$T_i = 464 \text{ K.}$$

$\Rightarrow T$ pas trop imp. $< T_i$

$\Rightarrow p$ pas trop imp pour l'isolat $^\circ$.

2) Composition pour le rendement

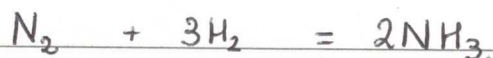
Si N_2 ou H_2 en large excès $\Rightarrow$ réaction quasi totale

pb: NH_3 très réactif

$\Rightarrow$ difficile à extraire

$\Rightarrow$ condit $^\circ$ optimale?

expliquer •
longuement
cinétique / thermo.
si $T > T_i$
on peut trouver des
parades.



$$\begin{array}{ccc} x_{\text{N}_2} & x_{\text{H}_2} & x_{\text{NH}_3} \\ 1 - \xi_{\text{eq}} & a - 3\xi_{\text{eq}} & 2\xi_{\text{eq}} \end{array}$$

max la fraction pour ne pas avoir quelque chose de trop diluée.

on veut maximiser

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{x_{\text{NH}_3}}{x_{\text{NH}_3} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2}}$$
$$= \frac{2\xi_{\text{eq}}}{2\xi_{\text{eq}} + a - 3\xi_{\text{eq}} + 1 - \xi_{\text{eq}}}$$
$$= \frac{2\xi_{\text{eq}}}{a + 1 - 2\xi_{\text{eq}}}$$

préciser à un n_{tot} près
peu faillir le lien
q^e mat et x .

On cherche la valeur de a qui max NH_3 .

$$\frac{d x_{\text{NH}_3}}{d a} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{d x_{\text{N}_2}}{d a} + \frac{d x_{\text{H}_2}}{d a} = 0$$

de plus à l'équilibre

$$\frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3} = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2 K$$

derivée logarithmique par rapport à a :

$$\frac{1}{x_{\text{N}_2}} \frac{d x_{\text{N}_2}}{d a} + \frac{3}{x_{\text{H}_2}} \frac{d x_{\text{H}_2}}{d a} = 0$$

$$\text{or } \frac{d x_{\text{N}_2}}{d a} = - \frac{d x_{\text{H}_2}}{d a}$$

$$\text{donc } \frac{x_{\text{H}_2}}{x_{\text{N}_2}} = 3$$

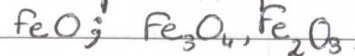
$\Rightarrow$ de quantité stoechiométrique.

III 7 Mise en œuvre industrielle

1) Réaction et catalyseur

aug la cinétique : catalyseur solide

↳ forte proportion de fer sous forme d'oxyde

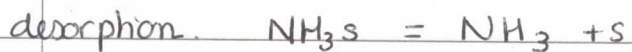
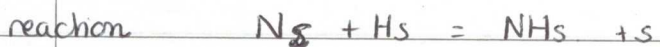
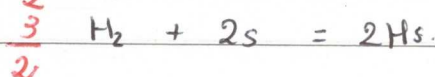
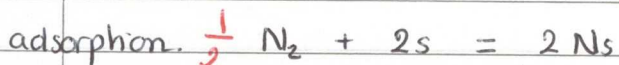


+ d'autres oxydes $Al_2O_3, MgO, SiO_2, CaO, K_2O$

↳ promoteur d'activité

aug Surface catal

S : site d'adsorption.



+ K_2O, SiO_2 promoteurs de longévité

aug le nb de sites actifs

et dc la durée de vie

Video

1^{er} com ligne/ligne débiter
2^{ème} fois commenter ⊕ longuement
des catal

somme pour montrer qu'on a bien le total

parler de le qte

2) Conditions industrielles

$$T = 723 K$$

(sup à T_i ms par un pb car on réintroduit
ds le réacteur q s'ils n'ont pas réagit
 NH_3 évacuer.)

$$P = 200 \sim 300 \text{ bars}$$

p ↑ ⇒ consommation d'énergie aug.

Fig 12.3 p 302.

Bottin

ajouter ciment^o au réacteur

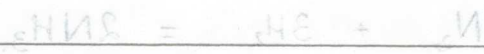
↳ voir schéma global ⊕ commentaire en ⊕

Coût: 40 000 kWh pour 1000 tonne par jour.

en moyenne 2015 1 foyer français 5000 kWh/an

ajouter
cense d'une même si prog ds le domaine.
autre react^o industrielle pour comparer.

Conclusion: la prod de NH_3 peut sembler coûteuse et polluante
ms 4/5 de la prod est utilisée pr fabriquer des engrais
indispensable à la survie d'une grande partie de la populat^o
surfate ammonium $(NH_4)_3 PO_4$ ou urée mondiale.



avec la fraction de masse de l'azote dans l'air

Parhe pure de H_2
ac électrolyse

↪ améliorer ac la biomasse
⇒ chimie verte