

LC 24 : Optimisation d'une synthèse industrielle.

Niveau : L2

- Prérequis :
- constante d'équilibre, avancement (L1)
 - Thermodynamique : grandeurs de réaction, Loi de Van't Hoff et de Le Chatelier (L2)
 - cinétique : profil réactionnel, énergie d'activation, loi d'Arrhénius (L1)
 - Catalyse et rôle d'un catalyseur (L1)
catalyse hétérogène (L2)

Intro péda : → Niveau L2 car utilisation de la thermochimie.

→ Avant : cours de thermo sur le déplacement d'équilibre.

→ Mise en application des lois de la thermochimie
+ lien avec la cinétique

Objectif : montrer que lors d'une optimisation de synthèse, les 2 aspects sont à prendre en compte.

→ Choix : on se limite à l'étude d'une synthèse industrielle : la synthèse de l'ammoniac selon le procédé Haber-Bosch.

TD : étude d'autres synthèses : - synthèse de SO_3 (Bayer)

TP : optimisation d'une estérification de Fischer

Intro: → synthèse de l'ammoniac: NH_3 (utilisé dans les engrais)

→ Production mondiale: 170 millions de tonnes en 2018.

→ Historique: - 1909: mise en point théoriquement par Haber

- 1913: première production industrielle grâce à Carl Bosch

⇒ Procédé Haber - Bosch.

Objectifs: - connaître les méthodes d'optimisation de la thermodynamique de la réaction
- comprendre les contraintes cinétiques liées aux synthèses

I. Optimisation de la thermodynamique.

→ Réaction: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$

$\nu = 3 \Rightarrow$ 3 paramètres indépendants qu'on peut fixer.

A) Optimisation des proportions en réactifs.

→ N_2 abondant (80% de l'air) mais H_2 cher à produire
⇒ on joue sur n_{N_2}

→ Tableau d'avancement avec $n_{\text{H}_2} = 1 \text{ mol}$ et $n_{\text{N}_2} = n$

→ On veut \max_{NH_3} à l'équilibre.

BOTTIN 2 p. 291

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{2\xi}{(1+n) - 2\xi}$$

$\frac{dx_{\text{NH}_3}}{dn} = 0$ (condition d'extremum)

$$x_{\text{NH}_3} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} = 1 + K^\circ(T) = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2 \Rightarrow \underline{x_{\text{H}_2} = 3x_{\text{N}_2}}$$

II: Maintenant qu'on sait comment optimiser les proportions des réactifs, on peut également chercher à optimiser les conditions de T et P.

B) Optimisation des conditions de température et de pression.

→ Optimisation de P :

Principe de Le Chatelier : $\uparrow P \Rightarrow$ le nbre de moles de gaz \Rightarrow déplacement vers sa droite

→ slide $w = f(P)$ GARRIC p. 335

→ Optimisation de T :

Van't Hoff : $\frac{d \ln K^{\circ}(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2} < 0 \Rightarrow$ il faut travailler à BT

• $T_i \Rightarrow \Delta_r G^{\circ}(T_i) = 0 \Rightarrow T_i = 464 \text{ K} = 191^{\circ}\text{C}$

il faut $T < T_i$

BOTTIN MALET 2
p. 290

→ slide $w = f(T)$

→ En réalité : $T = 450^{\circ}\text{C}$ et $P = 200 \text{ bars}$.

Tr: il y a d'autres aspects à prendre en compte...

II - Optimisation de la cinétique.

A) Retour sur la température

→ Dissociation de 2 liaisons fortes : $E(\text{N}\equiv\text{N}) = 947 \text{ kJ/mol}$
 $E(\text{H}-\text{H}) = 430 \text{ kJ/mol}$
 $\Rightarrow E_a$ très élevé

→ Arrhenius \Rightarrow il faut travailler à HT

Tr: il faut faire un compromis entre thermo et cinétique en utilisant un catalyseur.

B) Recours à un catalyseur.

→ Utilisation d'un catalyseur hétérogène : Fe

→ composition du catalyseur **ELEMENTARIUM**.



→ Utilisation de promoteurs : - Al_2O_3 (textural...)

- $\text{K}_2\text{O}, \text{SiO}_2$ (structural)

BOTTIN
p. 294

→ Al_2O_3 & K_2O stabilité d'activité mais ↗ stabilité — — ↘ —

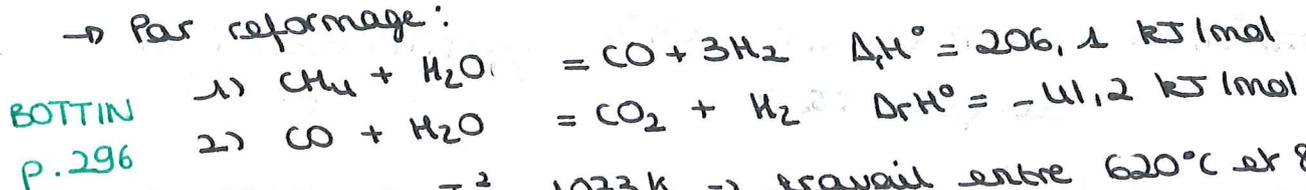
⇒ il faut ajuster le pourcentage pour optimiser le catalyseur.

Tr: Jusque là, on s'est concentré que sur l'étape de synthèse mais il y a plusieurs autre étape dans le procédé.

III - le procédé dans son ensemble.

→ Production de H_2 : 80 à 88% du coût de production

→ Par reformage :



$T_i^1 = 893 \text{ K}$ et $T_i^2 = 1073 \text{ K} \Rightarrow$ travail entre 620°C et 800°C

+ travail à BP ($\approx 30 \text{ bar}$)

+ excès d'eau : $n_{\text{H}_2\text{O}} \approx 3 n_{\text{CH}_4}$

→ slide procédé global. BOTTIN p. 297

Conclusion : →

critique
 T_i , catalyseur

optimisation → thermo
 P, T et n_i
↓
coût et
mise en œuvre.

Ouverture : Développer des procédés en accord avec la chimie verte.

Biblio: - GARRIC

- BOTTIN MALLET 2

- PERRIN

- TI : J6135 v2

JU040