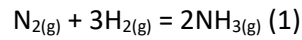


SYNTHESE DE L'AMMONIAC

Lire attentivement les documents ci-dessous ; les questions correspondantes se trouvent en deuxième partie de fichier

La synthèse de l'ammoniac est réalisée par réaction directe entre le dihydrogène et le diazote, en présence d'oxydes de fer comme catalyseur selon :



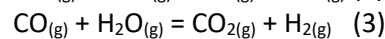
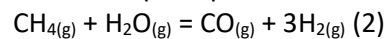
1- On opère à des pressions élevées (200 à 300 bars) et une température de l'ordre de 500°C, cette température étant une *température de compromis* entre thermodynamique et cinétique.

2- On fait réagir le diazote et le dihydrogène dans des proportions stœchiométriques pour obtenir une pression partielle d'ammoniac maximale pour une température et une pression totale données.

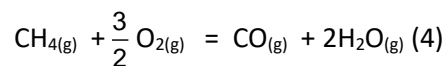
3- Il est nécessaire de limiter la présence de gaz inertes dans le réacteur afin d'améliorer le rendement de la réaction.

4- Le dihydrogène est produit par reformage du méthane par la vapeur d'eau. Cette production de H₂ se fait en deux étapes :

- Le reformage primaire où se déroulent principalement les réactions :

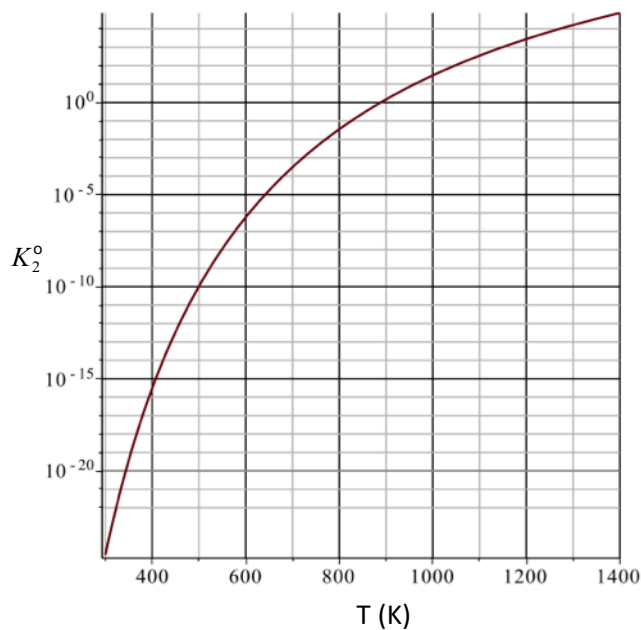


- Le reformage secondaire :

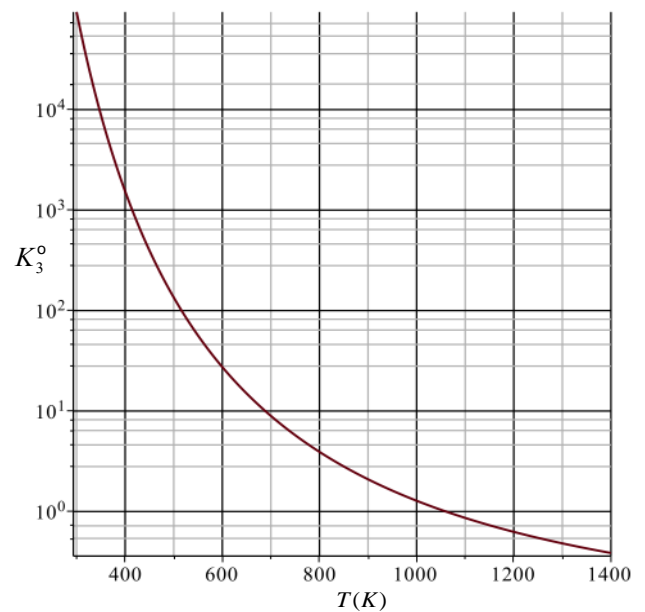


L'alimentation en méthane se fait à une pression de l'ordre de 25 bars.

Les courbes donnant les constantes d'équilibre des réactions (2) et (3) en fonction de T sont représentées ci-dessous :

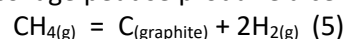


Réaction (2)



Réaction (3)

De plus, une réaction *parasite* de cokage peut se produire à certaines températures, selon :



L'enthalpie libre standard de cette réaction vaut $\Delta_r G_s^0(T) = 74400 - 80,77.T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$

5- La boucle de synthèse est le cœur de l'installation : elle conduit à la formation de l'ammoniac selon la réaction (1).

Données thermodynamiques :

	P=10 bar	P=100 bar	P=200 bar	P=300 bar
T = 200°C	70,8	90,4	93,1	94,4
T = 400°C	13,3	51,5	63,5	69,5
T = 500°C	5,2	31,2	44,3	52,0
T = 700°C	1,2	10,7	18,6	24,6

Tableau 1

Taux de conversion théorique (en %) de la synthèse de NH₃ pour une transformation se faisant dans les proportions stœchiométriques à P et T fixés.

	N ₂	H ₂	O ₂	NH ₃	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	0	0	-46,3	-241,8	-110,5	-393,5	-74,9
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	191,5	130,6	204,8	192,3	188,7	197,6	213,7	186,2

Tableau 2

Données thermodynamiques
(tous les constituants sont gazeux)

Questions relatives au document

Q1- On cherche à expliciter la démarche permettant l'obtention du tableau 1 :

- Déterminer le nombre de degrés de liberté du système.
- Pour un couple T, P et dans les conditions stœchiométriques, la composition de ce système est-elle connaissable ?
- Donner alors l'équation liant $K^\circ(T)$, P, P° et le taux de conversion de la synthèse,

$$\alpha = \frac{\text{quantité de matière d'azote ayant réagi}}{\text{quantité de matière d'azote initiale}}$$

- Déterminer $K^\circ(T)$ grâce au tableau 2 et effectuer l'application numérique pour T = 200°C.
- Vérifier ensuite que cette valeur est cohérente avec le c. et la valeur (100 bars, 200 °C) du tableau 1.

Q2- Justifier successivement, en vous servant des données du tableau 1 et de vos connaissances, les conditions expérimentales des points 1 à 3 :

- température de compromis,
- pression,
- stœchiométrie,
- absence de gaz inertes.

Vérifier la concordance des résultats avec les données fournies dans le texte.

Q3- Reformage primaire :

- a. La réaction (5) de cokage est qualifiée de parasite bien qu'elle permette, elle aussi, une production de dihydrogène. Proposer une explication qualitative.
- b. Proposer, en argumentant précisément, un ordre de grandeur de la valeur optimale de la température de fonctionnement du reformage primaire.