

## Devoir en temps libre n°7

### Partie I. Synthèse de l'EGMBE

#### Document 1. Données numériques

##### Constante physique

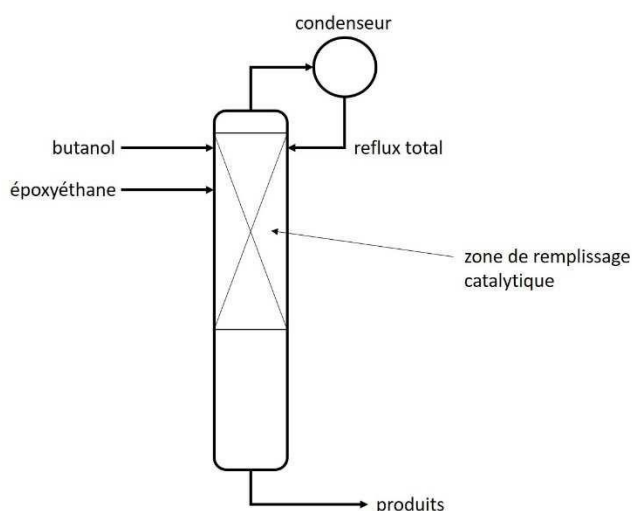
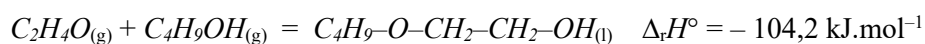
Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

##### Température d'ébullition sous 2 bars

	$T_{eb} \text{ (K)}$
époxyéthane	300
butan-1-ol	410
EGMBE	470

#### Document 2 - Production de l'EGMBE

Pour la synthèse de l'EGMBE (2-butoxyéthan-1-ol) on fait réagir en phase gazeuse l'époxyéthane  $C_2H_4O$  et le butan-1-ol, à l'aide d'un catalyseur basique **B**, sous une pression d'environ 2 bars :



La réaction est mise en œuvre dans un réacteur ouvert qu'on peut schématiser comme indiqué ci-contre. Le catalyseur **B** est immobilisé sur une phase solide remplissant la partie haute du réacteur.

Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques sous forme liquide et se vaporisent dans la zone de réaction. Les réactifs en phase vapeur non consommés sont recyclés par un condenseur en haut du réacteur. Les produits sont récupérés sous forme liquide en bas du réacteur avec un débit de  $0,178.10^3 \text{ mol.h}^{-1}$ .

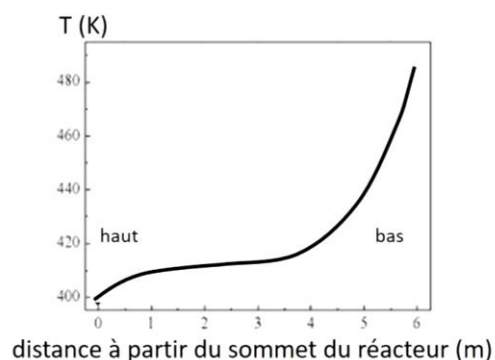
Caractéristiques du réacteur :

Hauteur : 6 m

Hauteur de la zone catalytique : 3 m

Volume disponible pour les gaz : 0,039 m<sup>3</sup>

Profil de température au sein du réacteur :



Étude cinétique :

La loi de vitesse expérimentale pour la formation de l'EGMBE a pu être établie ; elle prend la forme suivante :

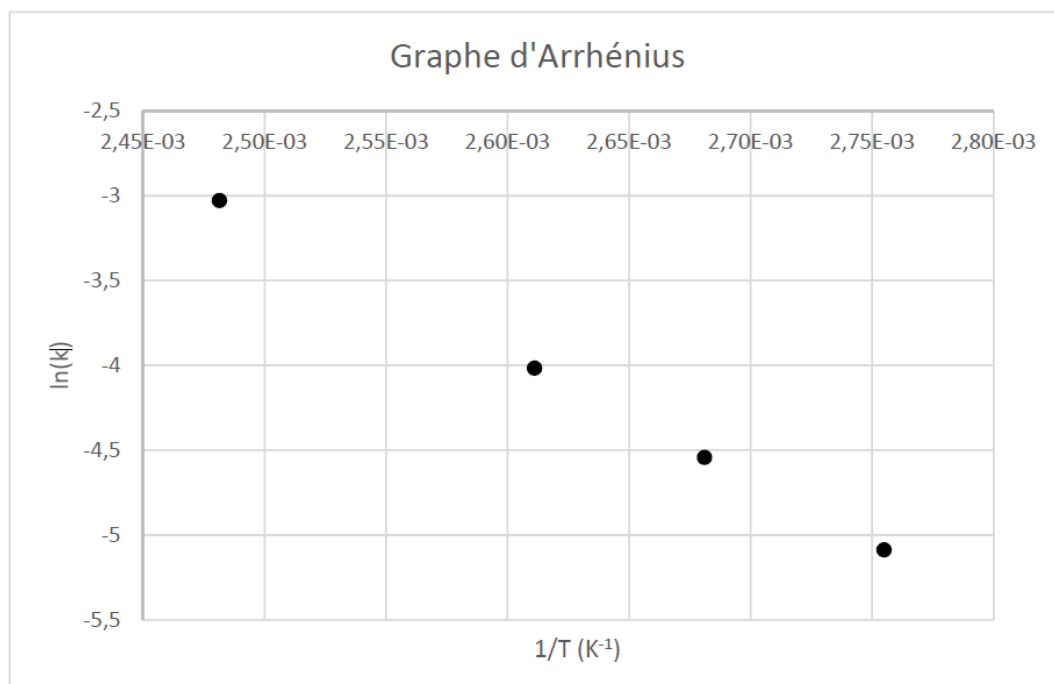
$$v_{\text{EGMBE}} = k_{\text{app}}[C_4H_9OH][C_2H_4O]$$

avec

$$k_{\text{app}} = 3,47 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-73\,016}{RT}}$$

(avec  $T$  en K, pour une vitesse exprimée en mol.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup> et des concentrations en mol.m<sup>-3</sup>).

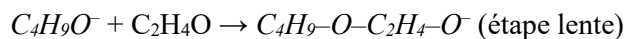
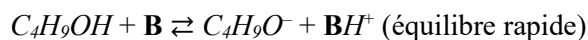
Cette dernière expression, proportionnelle à la constante de vitesse  $k$  intrinsèque (indépendante de la concentration du catalyseur), a été déterminée à partir d'expériences en réacteur semi-ouvert (où seul l'époxyéthane est introduit progressivement) : elle est issue d'une série de mesures à différentes températures dont les résultats sont donnés ci-dessous.



Source : W.Z.An, F.L.Dong, Z.B.Liu, J.M.Zhu, Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities 22(4): 611-617, 2008 & W.Z. An, X. Meng, D.W. Bi, J.M. Zhu, Proceedings of the 11th International symposium on Process Systems Engineering, Singapore 2012

### Document 3 – Mécanisme réactionnel

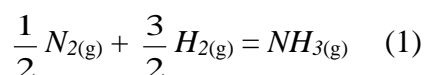
Pour la réaction de synthèse de l'EGMBE avec un catalyseur basique **B**, on peut proposer le mécanisme suivant :



- Q1.** Évaluer la vitesse de formation de l'EGMBE (en  $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ) à l'aide de la loi de vitesse expérimentale et des données du **document 2**. Les réactifs sont introduits dans le réacteur de telle sorte que leur concentration soit constante.
- Q2.** À l'aide des valeurs des flux de matière impliqués dans le réacteur, évaluer la vitesse de formation de l'EGMBE (en  $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ) dans les conditions du **document 2**. Comparer au résultat de la **question Q1**.
- Q3.** Évaluer l'énergie d'activation de la réaction à l'aide du graphe d'Arrhénius et vérifier la cohérence avec l'expression proposée pour  $k_{app}$  dans le **document 2**.
- Q4.** Donner l'expression de la loi de vitesse que l'on peut déduire du mécanisme du **document 3** et comparer avec la loi de vitesse expérimentale du **document 2**.

### Partie II. Synthèse industrielle de l'ammoniac

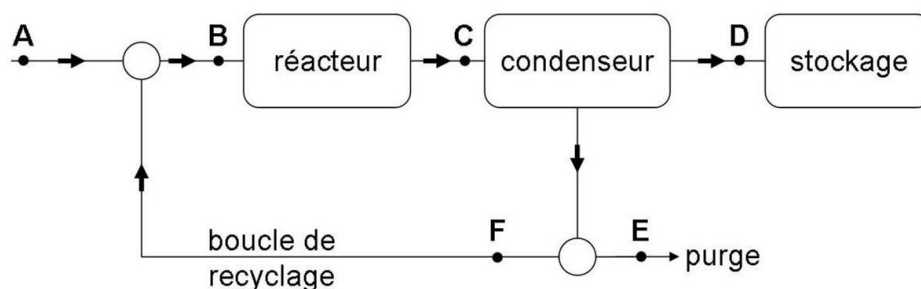
L'ammoniac  $NH_3$  est produit à 220 bars par le procédé Haber-Bosch selon la réaction suivante :



La constante thermodynamique d'équilibre peut-être évaluée théoriquement à l'aide de la formule suivante :

$$K_1^\circ = \exp \left[ \frac{5,52 \cdot 10^3}{T} - 11,9 \right]$$

Le procédé est schématisé de façon simplifiée à la **figure 1**.



**Figure 1.** Schématisation simplifiée du procédé Haber-Bosch.

Les compositions (fractions molaires) des différents flux aux points **A** à **F** sont indiquées dans le **tableau 1** ci-dessous.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
$NH_3$	0,00000	0,02108	0,17000	1,00000	0,02918	0,02918
$N_2$	$x_{N_2,A}$	0,22290	0,18250	0,00000	0,21349	0,21349
$H_2$	$x_{H_2,A}$	0,66870	0,54750	0,00000	0,64040	0,64040
$X^*$	0,01000	0,08727	0,10000	0,00000	0,11695	0,11695

\*  $X$  représente les gaz inertes, impuretés présentes dans le mélange.

**Tableau 1.** Composition des flux du procédé Haber-Bosch.

- Q1.** Les réactifs étant introduits en quantités stoechiométriques au point **A**, calculer les fractions molaires de diazote  $x_{N_2,A}$  et de dihydrogène  $x_{H_2,A}$  en ce point.
- Q2.** Dans le réacteur règne une température moyenne de 750 K. Calculer la constante thermodynamique d'équilibre  $K_1^\circ$  (750 K) associée à la réaction (1) à cette température à l'aide de la formule théorique.
- Q3.** Calculer  $K_1^\circ$  (750 K) à l'aide des fractions molaires fournies dans le tableau 1. Analyser les sources de différences entre cette valeur et celle obtenue à la question **Q2**.
- Q4.** Montrer, à l'aide d'un calcul de quotient de réaction, que les proportions envisagées en entrée du réacteur (point **B**) sont compatibles avec la formation de  $NH_{3(g)}$ .
- Q5.** L'usage de catalyseurs adaptés a permis la réduction de la pression totale à imposer dans le procédé. Quel est l'effet des catalyseurs sur le taux de conversion ?
- Q6.** Quel est l'effet de la baisse de pression sur le taux de conversion des réactifs ? Pourquoi cherche-t-on à abaisser la pression ?

Suite à une défaillance du prétraitement des gaz, une quantité supplémentaire très faible de gaz inerte pénètre en excès dans le réacteur, la pression et la température étant maintenues constantes par ailleurs.

- Q7.** Quel est l'effet qualitatif de cette défaillance sur le taux de conversion des réactifs ?