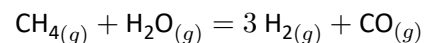


Vaporeformage du méthane

Le reformage du méthane vise à produire du dihydrogène à partir du méthane présent dans le gaz naturel ou le biométhane. Le vaporeformage consiste à faire réagir ce dernier avec de la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur. Cette transformation a lieu à une température comprise entre 840 à 950 °C et sous une pression de 20 à 30 bar. La première étape se modélise par la réaction étudiée dans cet exercice :



et se poursuit par une seconde réaction entre le monoxyde de carbone et la vapeur d'eau. Pour la réaction étudiée, on donne

$$\Delta_r H^\circ = 227 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = -216 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- 1) Commenter leurs signes. Exprimer l'enthalpie libre standard de la réaction.
- 2) Le vaporeformage doit-il être réalisé à haute ou basse température ?
- 3) Quelle est l'influence de la pression sur l'équilibre ? Commenter le choix d'une pression de 30 bar.
- 4) On mélange CH_4 et H_2O dans les proportions stœchiométriques. Exprimer la relation entre la constante de réaction K et le taux d'avancement $\alpha = \xi_f / \xi_{max}$.
- 5) Pour quelle température obtient-on $\alpha = 0,5$? Commenter.



Correction

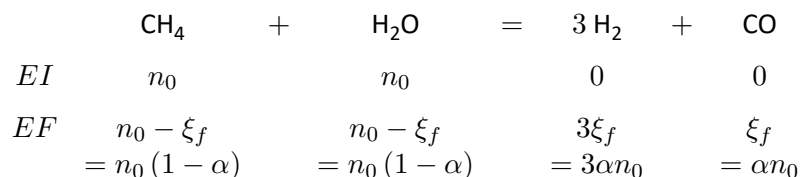
1) La réaction de vaporeformage est donc endothermique puisque $\Delta_r H^\circ > 0$, et il est cohérent de trouver $\Delta_r S^\circ > 0$ car il y a production de gaz ($\sum \nu_{gaz} = 2 > 0$). Par définition,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

2) D'après la loi de van't Hoff, une augmentation de température favorise le sens endothermique de la réaction : il vaut donc mieux réaliser la transformation à température élevée.

3) D'après le principe de Le Châtelier, une augmentation de pression favorise le sens de la réaction qui diminue la quantité de matière de gaz : il s'agit ici du sens inverse, il vaut donc mieux réaliser la réaction sous faible pression. Le choix d'une pression de 30 bar semble donc étonnant ! Il semblerait que ce choix vienne d'impératifs industriels non pris en compte dans cet exercice : la purification du dihydrogène est plus simple sous forte pression.

4) On note n_0 la quantité initiale de CH_4 et H_2O . Par définition, $\xi_f = \alpha n_0$. Ainsi :



D'après la loi d'action des masses, à l'équilibre, avec $P_i = \frac{n_i}{n_{tot}} P_{tot}$:

$$K = \frac{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}}}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} (P^\circ)^2} = \frac{n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{CO}}}{n_{\text{CH}_4} n_{\text{H}_2\text{O}} n_{tot}^2} \left(\frac{P_{tot}}{P^\circ} \right)^2$$

Ainsi,

$$K = \frac{27\alpha^4}{4(1-\alpha)^2(1+\alpha)^2} \left(\frac{P_{tot}}{P^\circ} \right)^2$$

5) Numériquement, pour $\alpha = 0,5$ et $P = 30$ bar alors $K = 675$. On en déduit :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln(K)$$

Ainsi,

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ - R \ln(K)} = 1400 \text{ K} \simeq 1130 \text{ }^\circ\text{C}$$

À la température à laquelle le vaporeformage est réalisé, le taux d'avancement est donc inférieur à 50 %. On peut néanmoins s'interroger sur l'hypothèse de mélange stœchiométrique : un excès de réactif tend à déplacer l'équilibre dans le sens de formation des produits, il paraîtrait donc judicieux de travailler avec un excès de vapeur d'eau qui est un réactif gratuit. C'est d'ailleurs ce que sous-entend l'énoncé qui évoque une seconde réaction entre CO et H_2O .