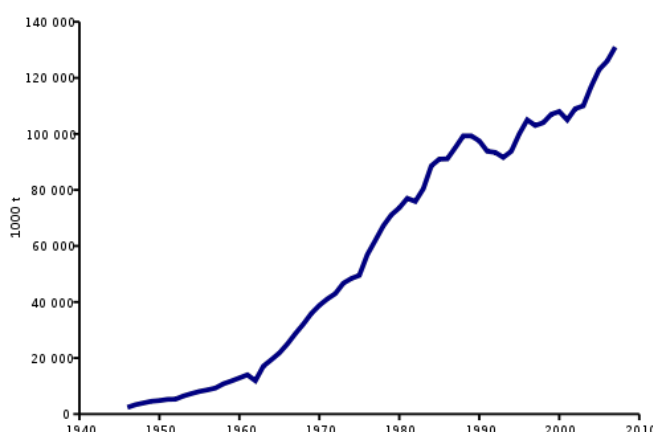


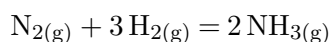
1 Synthèse industrielle de l'ammoniac

1.1 Principe général

L'ammoniac est un élément essentiel à l'industrie des engrais, d'explosifs, de carburants et de polymères. Sa production mondiale a connu une très forte hausse et dépasse les 140 Mt, c'est un produit d'intérêt majeur pour l'industrie chimique.



Sa synthèse se fait aujourd'hui essentiellement selon le procédé dit « HABER-BOSCH » à partir de la réaction d'équation :



Le diazote est fourni par l'air qui contient environ 80 % de diazote gazeux N_2 et le dihydrogène par vaporeformage du méthane CH_4 . Les conditions opératoires sont particulièrement sévères, car le diazote est chimiquement peu réactif à cause de sa liaison covalente triple : $|\text{N} \equiv \text{N}|$

Le développement du procédé HABER-BOSCH fut réalisé par une équipe de la société BASF en Allemagne en 1913 et contribua à récompenser les chimistes HABER et BOSCH d'un prix Nobel de Chimie¹. Pour parvenir à synthétiser l'ammoniac de façon industriellement rentable, les étapes sont les suivantes :

1. Amont du réacteur chimique :
 - (a) Production de H_2 par vaporeformage de CH_4 ,
 - (b) Purification du H_2 .
2. Dans le réacteur chimique :
 - (a) Synthèse catalytique de $\text{NH}_{3(\text{g})}$ par mélange de $\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{N}_{2(\text{g})}$ selon $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$.

1. En 1918 pour F. HABER pour le développement d'une méthode de fixation de l'azote atmosphérique, et en 1931 pour C. BOSCH en reconnaissance de sa contribution dans la découverte et le développement des méthodes chimiques sous haute pression

3. Aval du réacteur chimique :
 - (a) Séparation des produits et réactifs par liquéfaction,
 - (b) Recyclage des molécules restantes
4. Recyclage de l'énergie thermique libérée.

Pour parvenir à une rentabilité acceptable de cette synthèse, les conditions opératoires sont les suivantes :

- Pressions de l'ordre de 200 bar,
- Températures de l'ordre de 500 °C,
- Procédés continus,
- Recyclage de l'énergie thermique.

Le schéma ci-dessous décrit les différentes parties d'un site industriel :

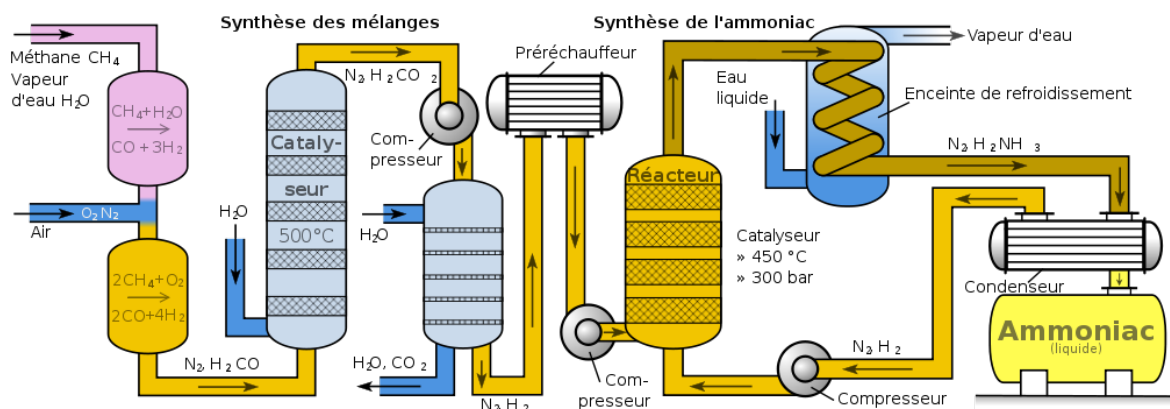


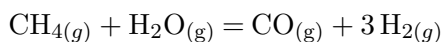
Fig. 1.1 – d'après Cantons de l'Est, wikipédia

1.2 Étude des principales unités élémentaires

1.2.1 Production de H₂ et purification des produits de réaction

Document 1 : Reformage (d'après Wikipédia)

Le méthane est purifié, surtout dans le but d'éliminer le soufre qui empoisonnerait les catalyseurs. Le méthane purifié réagit ensuite avec de la vapeur d'eau lorsque mis en contact avec un catalyseur fait d'oxyde de nickel. C'est le processus de vaporéformage :

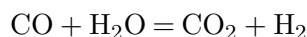


A la sortie de la première étape de reformage, la concentration en CH₄ est de l'ordre de 11 %.

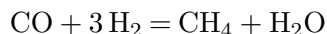
Un deuxième reformage suit en ajoutant de l'air. Ce deuxième reformage peut se diviser en deux étapes distinctes :

- Combustion de l'hydrogène avec l'oxygène de l'air $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. La réaction de combustion de l'hydrogène est fortement exothermique, ce qui augmente la température du milieu réactionnel à $\sim 1500^\circ\text{C}$.
- La chaleur dégagée par la réaction de combustion de l'hydrogène fournit la chaleur nécessaire à la réaction endothermique de vaporéformage du méthane résiduel : $\text{CH}_4(g) + \text{H}_2\text{O}(g) = \text{CO}(g) + 3\text{H}_2(g)$. A la sortie du réacteur de réformage secondaire, la concentration en méthane est de l'ordre de 0,3 %.

La réaction du gaz à l'eau permet d'obtenir plus d'hydrogène à partir du monoxyde de carbone et de la vapeur d'eau :



Le mélange gazeux passe alors dans un méthanateur, qui convertit la plupart du monoxyde de carbone restant en méthane :



Cette étape est nécessaire car le monoxyde de carbone empoisonne les catalyseurs. À la fin de ces étapes, le méthane et une partie de la vapeur d'eau ont été transformés en dioxyde de carbone et en dihydrogène.

1.2.2 Synthèse de l'ammoniac NH_3

Influence de la pression

En se plaçant le diazote et le dihydrogène dans des proportions stoechiométriques, la réaction de synthèse de l'ammoniac donne le tableau d'avancement suivant :

| mole | $\text{N}_{2(g)}$ | $+ 3 \text{H}_{2(g)}$ | $= 2 \text{NH}_{3(g)}$ | $n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$ |
|---------------------------------|-------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------------|
| État initial | n_0 | $3n_0$ | 0 | $4n_0$ |
| $\forall t$ | $n_0 - \xi$ | $3n_0 - 3\xi$ | 2ξ | $4n_0 - 2\xi$ |
| $\forall t$ en variable réduite | $n_0(1 - \alpha)$ | $n_0(3 - 3\alpha)$ | $n_0 2\alpha$ | $n_0(4 - 2\alpha)$ |

Tab. 1.1 – Tableau d'avancement de la synthèse de NH_3

Le principe de LE CHÂTELIER permet de conclure à l'intérêt de la synthèse à haute pression : la réaction consomme du gaz ($n_{\text{tot}}^{\text{gaz}} = 4n_0 - 2\xi_{\text{eq}}$) et elle sera donc favorisée thermodynamiquement à haute pression. Le choix industriel a fini par se porter vers les très hautes pressions (8 à 30 MPa) et la maîtrise de la chimie à haute pression permit à BOSCH d'obtenir un prix Nobel de Chimie en 1931².

Financièrement, par contre, augmenter la pression est une opération coûteuse. En effet, les spécifications des tuyaux, des récipients et des valves sont bien plus contraignantes et le fonctionnement des pompes et des compresseurs à cette pression demande beaucoup d'énergie. Enfin, les considérations de sécurité finissent par limiter la pression de fonctionnement à environ 200 bar.

Le tableau 1.1 permet d'établir l'expression du quotient réactionnel avec la variable réduite $\xi = n_0\alpha$:

$$Q_r = \frac{16}{27} \frac{\alpha^2(2 - \alpha)^2}{(1 - \alpha)^4} \left(\frac{P_0}{P} \right)^2$$

Ce quotient réactionnel prend la valeur de la constante d'équilibre lorsque $\alpha = \alpha_{\text{eq}}$ et on peut alors écrire :

$$K^\circ = \text{cste} = \frac{16}{27} \frac{\alpha_{\text{eq}}^2(2 - \alpha_{\text{eq}})^2}{(1 - \alpha_{\text{eq}})^4} \left(\frac{P_0}{P} \right)^2$$

Un script python permet alors de tracer l'évolution de la variable réduite α_{eq} en fonction de la pression opératoire P , soit :

². LE CHÂTELIER abandonna ses propres tentatives après la mort de l'un de ses assistants lors de l'explosion d'un réacteur en 1901

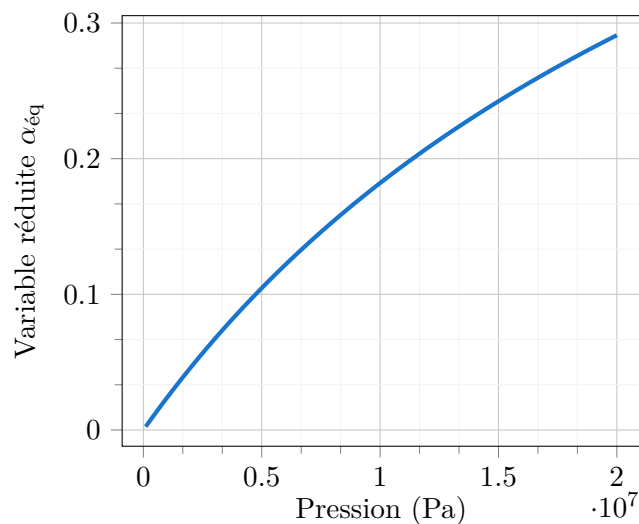


Fig. 1.2 – Évolution de $\alpha = \xi/n_0$ en fonction de la pression opératoire

On constate que même à une pression aussi élevée que 200 bar, la réaction chimique ne parvient à convertir qu'environ 30 % des réactifs en produits. Ceci explique la nécessité industrielle de séparer les espèces en sortie de l'enceinte de refroidissement pour récupérer l'ammoniac formé d'un côté et de réutiliser le diazote et le dihydrogène non transformé.

Influence de la présence d'espèces gazeuses non réactives

La présence d'une espèce gazeuse non réactive est également problématique.

En effet, la présence d'une quantité de matière $2n_1$ mol d'espèce gazeuse non réactive dans le milieu réactionnel initial modifie l'expression du quotient réactionnel à travers la valeur de la fraction molaire de chaque espèce gazeuse. Celui-ci devient :

$$Q_r = \frac{16}{27} \frac{\alpha^2 (2 - \alpha + \alpha_1)^2}{(1 - \alpha)^4} \left(\frac{P_0}{P} \right)^2$$

où $\alpha_1 = \frac{2n_1}{n_0}$. La valeur de la constante d'équilibre est inchangée, et on peut, par méthode numérique à nouveau, tracer l'évolution de la variable réduite à l'équilibre $\alpha_{\text{éq}}$ en fonction de l'ajout de gaz non réactif $\alpha_1 = \frac{2n_1}{n_0}$, ce qui donne :

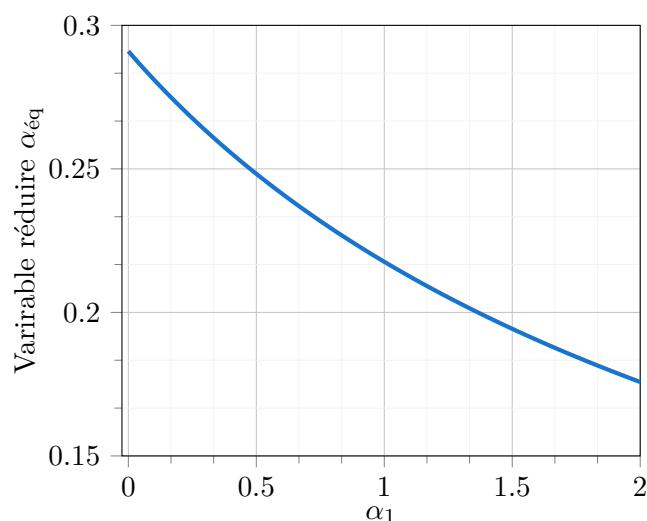


Fig. 1.3 – Évolution du rendement en fonction de α_1

Le rendement décroît donc avec l'ajout d'espèces non réactives gazeuses comme le prévoit le principe de LE CHÂTELIER.

Influence de la température

Les données thermodynamiques tabulées à 298 K sont les suivantes :

| Espèces | N ₂ | H ₂ | NH ₃ |
|--------------------------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|
| $\Delta_f H^\circ$ en kJ · mol ⁻¹ | 0 | 0 | -46,3 |
| S_m° en J · K ⁻¹ · mol ⁻¹ | 191,5 | 130,6 | 192,3 |

Tab. 1.2 – Données thermodynamiques à 298 K

On en déduit les grandeurs de réaction suivantes :

$$\begin{cases} \Delta_r H^\circ = -92,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S^\circ = -198,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K} \end{cases}$$

La réaction est exothermique, et donc thermodynamiquement favorisée à basse température. La valeur de la constante d'équilibre se déduit de $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, soit :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

ce qui permet le tracé suivant :

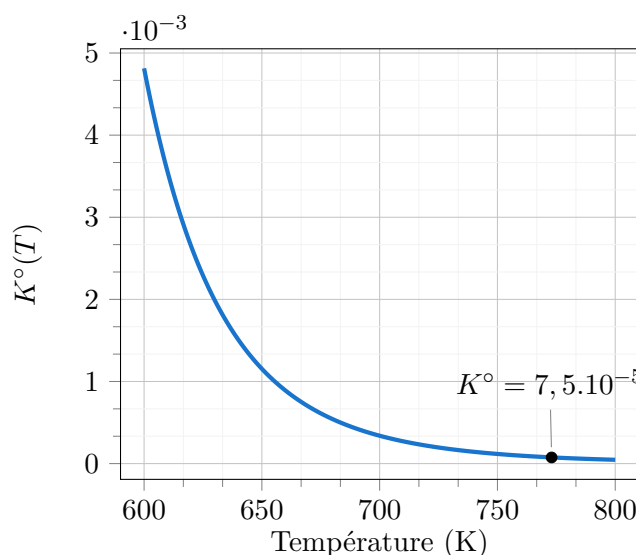


Fig. 1.4 – Évolution de la constante d'équilibre en fonction de la température

La valeur de la constante d'équilibre à $T = 500^\circ\text{C}$ est d'environ $K^\circ \simeq 7,5 \cdot 10^{-5}$ et on peut s'interroger sur les motivations qui poussent un industriel à se placer dans des conditions thermodynamiques si défavorables.

Comme bien souvent, la réponse est à chercher du côté de la cinétique.

Aspects cinétiques

La loi d'ARRHENIUS $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ montre que généralement, la vitesse de réaction est une fonction croissante de la température. C'est le cas de la cinétique de la réaction de synthèse de l'ammoniac. À basse température, alors que la réaction de synthèse est thermodynamiquement favorisée, la cinétique est si lente que la réaction est très peu observée. On favorise donc les hautes températures, malgré un rendement thermodynamique plus faible, pour s'assurer d'une production en temps raisonnable.

Le choix industriel de se placer à haute température est donc le fruit d'un compromis entre rendement thermodynamique amélioré à basse température et cinétique chimique. La température de synthèse du

procédé HABER-BOSCH est fixée aux alentours de 500 °C.

L'utilisation de catalyseur est également fondamentale dans l'accélération de la cinétique de réaction. Après de nombreux essais, HABER a utilisé l'osmium $_{76}\text{Os}$ au tout début, et l'équipe de BOSCH a testé plus de 20000 composés par la suite. Les catalyseurs actuels sont à base de fer et contiennent un ensemble de promoteurs³ divers.

1.3 Aspects environnementaux

1.3.1 Valorisation des sous-produits de la synthèse

Reformage de CH_4

Cette étape, qui précède la synthèse de l'ammoniac, produit de grandes quantité de CO_2 , environ 750 kg par tonne d'ammoniac produite. Plutôt que de le relâcher dans l'atmosphère, le dioxyde de carbone est généralement exploité pour produire de l'urée (engrais) en utilisant une partie de l'ammoniac synthétisé.

Exploitation du N_2 et H_2 résiduel

La réaction de synthèse de NH_3 n'est pas totale, et une grande partie du diazote et du dihydrogène injecté dans le réacteur se retrouve à la sortie. Les températures de vaporisation des espèces présentes en sortie de réacteur sont données ci-dessous :

| Espèces | N_2 | H_2 | NH_3 |
|-----------------------|--------------|--------------|---------------|
| T_{vap} (°C) | -196 | -252 | -33 |

Tab. 1.3 – Température de vaporisation des produits de la réaction

On en tire profit lors du passage dans le condenseur où l'ammoniac est liquéfié et les gaz diatomiques sont réinjectés dans le réacteur.

1.3.2 Gestion énergétique

La production de NH_3 consomme environ $35 \times 10^3 \text{ MJ} \cdot \text{t}^{-1}$ produite, sachant que la production mondiale est d'environ $171 \times 10^6 \text{ t/an}$. C'est donc une industrie très consommatrice d'énergie fossile. On estime que 3 à 5 % de la production de CH_4 (soit environ 1 à 2 % de la production d'énergie mondiale) est utilisée pour la synthèse de l'ammoniac.

3. impuretés qui décuplent l'effet catalytique

1.3.3 Risques industriels

Les sites de production d'ammoniac sont des sites dangereux en raison des conditions d'exploitation et de l'utilisation de gaz hautement inflammables.

L'usine AZF de Toulouse qui a explosé en 2001 était par exemple une usine de production d'ammoniac, d'urée et de nitrates. Un stock d'environ 300 à 400 t de nitrate d'ammonium destiné à la production d'engrais a explosé dans un bâtiment, creusant un cratère de forme ovale de 70 m de long et 40 m de largeur, et de 5 à 6 m de profondeur.

La détonation a été entendue à plus de 80 km de Toulouse. Un séisme de magnitude 3,4 a été enregistré.



Fig. 1.5 – Photographie de l'usine AZF de Toulouse après son explosion en 2001

Compléments d'information

On pourra consulter les liens suivants :

- Page wikipédia sur le procédé HABER-BOSCH : https://fr.wikipedia.org/wiki/Procédé_Haber,
- Page wikipédia sur l'historique de la synthèse de l'ammoniac https://fr.wikipedia.org/wiki/Histoire_du_procédé_Haber-Bosch