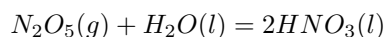


Analyse documentaire : Fabrication de l'acide nitrique

La première description de synthèse de l'acide nitrique date du XIII^e siècle (réaction du sulfate de cuivre sur le salpêtre). Ce procédé a été modernisé par utilisation de la réaction entre l'acide sulfurique et le nitrate de sodium (issu de gisements naturels au Chili essentiellement) : la réaction d'un ion sulfate sur un ion nitrate engendre notamment du pentoxyde nitrique $N_2O_{5(g)}$ qui, mis au contact de l'eau, donne de l'acide nitrique HNO_3 :



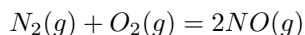
Cette méthode a été la seule méthode développée industriellement jusqu'au début du XX^e siècle. Elle a été depuis supplantée par des méthodes permettant l'élaboration d'acide nitrique sans utilisation préalable des ions nitrate (tous les pays ne disposent pas de gisements importants comme le Chili). Nous étudierons ici les méthodes d'obtention de l'acide nitrique utilisées à l'échelle industrielle, à la lumière des connaissances acquises dans le cours de thermodynamique chimique. La synthèse de l'acide nitrique présente une importance industrielle marquée, car il intervient dans des domaines variés de la chimie. On le rencontre :

- en synthèse industrielle organique (il permet la nitration de composés organiques, ou il agit comme oxydant lorsqu'il est utilisé dilué à chaud) ;
- dans l'élaboration d'engrais azotés (ex. : le nitrate d'ammonium $NH_4NO_3(s)$) ;
- en métallurgie et microélectronique (il réagit avec la plupart des métaux) ;
- dans le domaine de l'armement (il entre dans la composition de certains ergols oxydant pour moteur-fusées).

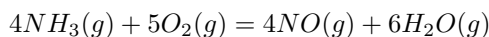
Voies de synthèse de l'acide nitrique

Production du monoxyde d'azote

Le monoxyde d'azote $NO(g)$ est un intermédiaire clé dans la synthèse de l'acide nitrique. La synthèse directe :



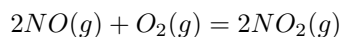
a été mise en oeuvre par passage d'air dans un arc électrique (courant électrique visible dans un isolant comme un milieu gazeux, et qui apparaît par ionisation du milieu isolant). Cette synthèse a été utilisée à l'échelle industrielle au début du XX^e siècle. Kuhlmann a découvert en 1839 un mode de préparation du monoxyde d'azote $NO(g)$, par combustion catalytique de l'ammoniac sur toile de platine :



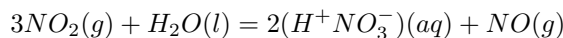
Cette deuxième réaction s'est imposée avec la production d'ammoniac $NH_3(g)$ à l'échelle industrielle. Elle est désormais la seule voie de synthèse du monoxyde d'azote utilisée industriellement.

Oxydation du monoxyde d'azote et traitement par l'eau

Le monoxyde d'azote est oxydé en dioxyde d'azote $NO_2(g)$ par le dioxygène en excès :



Le dioxyde d'azote synthétisé est ensuite absorbé par de l'eau, ce qui conduit à la formation d'acide nitrique :



Ces réactions ont lieu dans des tours dites d'oxydo-absorption où peuvent être menées parallèlement des réactions d'oxydation du monoxyde d'azote NO (produit par la réaction avec l'eau) en dioxyde d'azote afin de le réutiliser dans le processus d'élaboration de l'acide nitrique. On observe industriellement deux types de conditions opératoires (mises au point par la Société Grande Paroisse) :

- le processus monopression pour lequel la pression est la même pour la production de monoxyde/dioxyde d'azote et pour le processus de traitement par l'eau ;
- le processus bipression pour lequel on impose une basse pression pour la synthèse du monoxyde/dioxyde d'azote et une haute pression pour le processus de traitement de l'eau.

Le processus monopression est plus simple et nécessite un investissement plus limité pour la construction des installations. Le processus bipression est plus efficace et nécessite une quantité moindre de catalyseur pour la réaction d'oxydation de l'ammoniac. Il est le dispositif le plus répandu en Europe. Notons que la technologie mise en œuvre dans l'absorbeur (lieu de réaction entre les oxydes d'azote et l'eau) doit permettre de contrôler la teneur en oxydes d'azote dans les gaz qui s'échappent de l'unité (les oxydes d'azote sont des polluants extrêmement nuisibles).

Etude du procédé bipression

Description du procédé par un schéma-type

Industriellement, le fonctionnement d'une installation est résumé par un schéma-type qu'il convient de savoir lire. Nous présentons figure ci-dessous le schéma correspondant à l'installation bipression. Nous développons ensuite les différentes étapes et les conditions imposées.

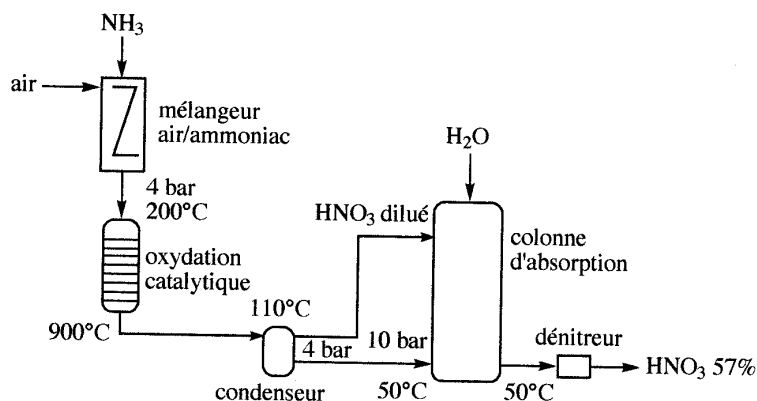
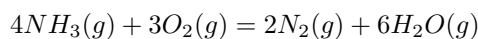
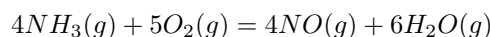


Schéma-type du processus bipression de fabrication de l'acide nitrique

Étude thermodynamique de l'oxydation de l'ammoniac

Nous étudions l'étape de synthèse du monoxyde d'azote, les réactifs utilisés sont l'air et l'ammoniac. Les réactions possibles s'écrivent :



Les données thermodynamiques à 298 K sont fournies :

Espèce	$O_2(g)$	$N_2(g)$	$NH_3(g)$	$NO(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	0	-45,9	90,2	-242
S_m° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	205	192	193	211	189

Vous montrerez les résultats suivants :

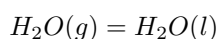
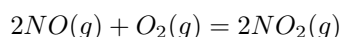
- les deux réactions sont des réactions totales (fortes constantes d'équilibre) pour θ comprise entre 200° C et 900° C ;
- les deux réactions sont favorisées thermodynamiquement par une basse pression ;
- les deux réactions sont favorisées thermodynamiquement par une basse température.

Le premier processus est favorisé par rapport au second en faisant intervenir la cinétique des processus. Un catalyseur accélère sélectivement la formation du monoxyde d'azote (il s'agit d'un catalyseur platine-rhodium). Il est important de noter le coût important du catalyseur : le platine est un métal dont le prix est égal à 1,2 fois celui de l'or, tandis que le rhodium est un métal dont le prix est voisin de celui de l'or. On observe dans les conditions optimisées (température, pression, catalyseur) une conversion à 96% de l'ammoniac en monoxyde d'azote. Le choix des conditions est le suivant : le mélange gazeux initial est présent sous la pression de 4 bar, il traverse entre 20 et 40 toiles de platine rhodié superposées, la température en entrée de réacteur est égale à 200° C (900° C en sortie).

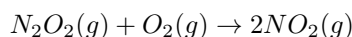
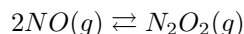
- Pourquoi ne pas opérer a priori à une température plus basse que 200° C ?
- Pourquoi la température en sortie de réacteur est-elle aussi élevée ?

Etude thermodynamique et cinétique de l'oxydation du monoxyde d'azote

Le monoxyde d'azote est oxydé en dioxyde d'azote pendant que la vapeur d'eau est condensée sous forme d'eau liquide :



L'enthalpie standard de réaction de l'oxydation vaut $\Delta_r H^\circ = -114$ kJ.mol⁻¹ à 298 K. Cette oxydation est favorisée à basse température tant pour des raisons thermodynamiques que cinétiques. En effet, la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote par le dioxygène présente l'originalité de posséder une constante de vitesse qui augmente lorsque la température diminue. Ce résultat cinétique est expliqué par le mécanisme de l'oxydation :



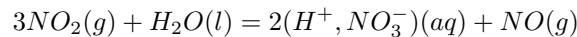
Le premier équilibre est rapidement établi avec pour constante d'équilibre K_1° et la deuxième réaction possède la constante de vitesse k_2 . Vous montrerez que la loi de vitesse s'écrit :

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{RTK_1^{\circ}k_2}{p^{\circ}}[NO]^2[O_2]$$

en supposant que les gaz sont des gaz parfaits. Vous expliquerez ensuite pourquoi la vitesse peut être une fonction décroissante de la température. La présence conjointe d'eau et de dioxyde d'azote dans le condenseur entraîne la formation d'acide nitrique dilué qui est envoyé au sommet de la tour d'absorption.

Etude thermodynamique de la réaction entre le dioxyde d'azote et l'eau

Le dioxyde d'azote gazeux est comprimé jusqu'à une pression de 10 bar, il est refroidi et envoyé au pied d'une colonne d'absorption. Cette colonne contient un grand nombre de plateau perforés (permettant la circulation des fluides) et un serpentín de refroidissement. Les gaz riches en dioxyde d'azote sont lavés à contre-courant par de l'acide nitrique dilué et par de l'eau injectés en tête de colonne. La réaction de synthèse est observée :



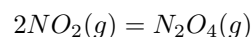
Vous justifierez les points suivants, sachant que la réaction précédente est exothermique :

- la réaction est favorisée par une pression élevée ;
- la présence de serpentins parcourus par de l'eau froide est favorable à la thermodynamique du processus.

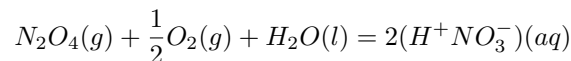
Un dispositif (qualifié de dénitreur) permet de piéger d'éventuels oxydes d'azote en sortie de la tour d'absorption (pour éviter toute pollution de l'atmosphère). On obtient l'acide nitrique à 57% en masse. Le mélange gazeux ascendant (gaz de queue) est lui aussi traité afin d'éviter toute pollution de l'atmosphère par des oxydes d'azote.

Une alternative : le procédé SOLNOX

Un deuxième procédé constitue une voie de synthèse de l'acide nitrique à partir d'ammoniac. Le début du processus est identique à ce qui a déjà été présenté (formation du dioxyde d'azote). Le mélange gazeux est refroidi à 0° C, de façon à favoriser la dimérisation du dioxyde d'azote en tétraoxyde d'azote :



Vous indiquerez si la réaction de dimérisation du dioxyde d'azote est endothermique ou exothermique. Le tétraoxyde de diazote est oxydé par le dioxygène apporté par de l'air comprimé (à 70°C) :



L'avantage du processus est d'éviter la présence de monoxyde d'azote en produit de réaction. Le procédé a été mis au point par PCUK, et une unité industrielle a fonctionné à l'usine de La Madeleine (Nord) de 1979 (PCUK) à 1993 (Rhône-Poulenc), aucune licence n'ayant été concédée à d'autres sociétés. Elle a été abandonnée car les conditions expérimentales avaient pour conséquence une très importante corrosion des installations, même si des alliages métalliques inoxydables spécialement adaptés ont été mis au point.