

AD - Synthèse industrielle de l'ammoniac

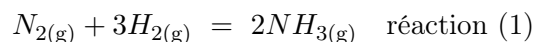
L'azote est un élément essentiel à l'industrie des engrais. Malheureusement, il n'existe pratiquement pas de composés azotés sous forme de gisements économiquement exploitables et il est donc nécessaire de recourir à une synthèse industrielle.

Pour des raisons de coût, les composés azotés recherchés sont synthétisés à partir d'ammoniac, dont 75% de la production annuelle mondiale, plus de 100 millions de tonnes en 2012, est consommée par l'industrie des engrais.

Ce document décrit de manière simplifiée quelques aspects de la synthèse industrielle de l'ammoniac.

1 Le principe général

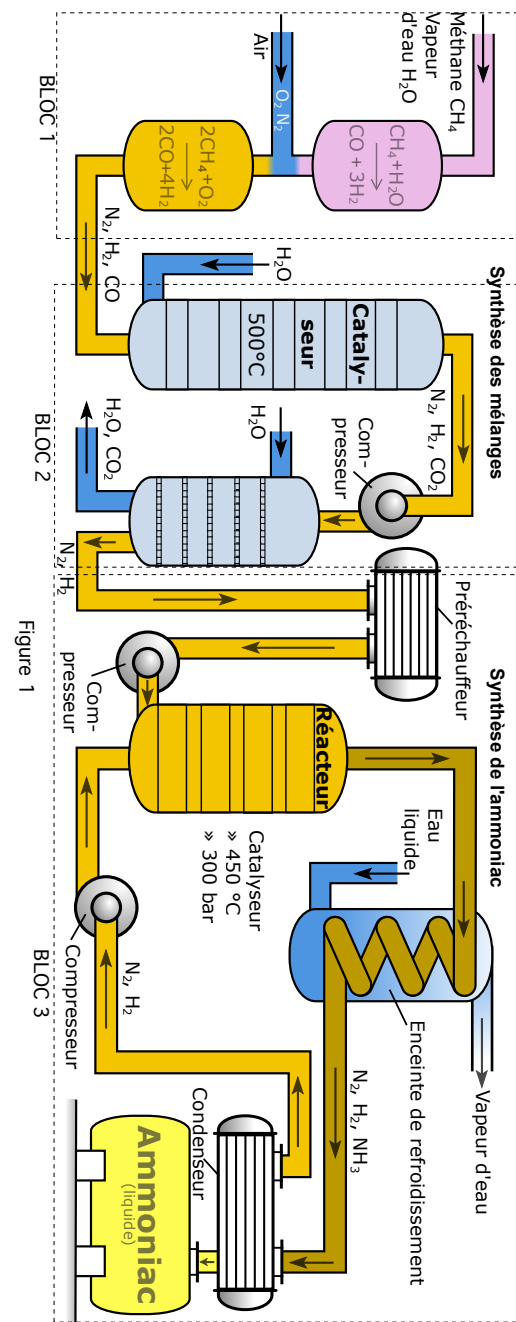
La synthèse de l'ammoniac est réalisée par réaction directe entre le dihydrogène et le diazote, en présence d'oxydes de fer comme catalyseur selon :



Le procédé doit respecter les contraintes suivantes :

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.
2. On fait de plus réagir le diazote et le dihydrogène dans des proportions stœchiométriques.
Le diazote provient de l'air. Le dihydrogène est produit par reformage du méthane (ou d'autres hydrocarbures plus lourds) par la vapeur d'eau.
3. Il est nécessaire de limiter la présence de gaz inertes dans le réacteur afin d'améliorer le rendement de la réaction.
Il faut de plus éliminer toute trace de CO et CO_2 afin d'éviter notamment la désactivation du catalyseur de la synthèse d'ammoniac.

Le procédé industriel de Haber-Bosch, finalisé en 1913, répond aux différentes contraintes évoquées ci-dessus. Un schéma de principe, simplifié (source wikipédia), est donné ci-contre.



2 Étude des différentes étapes

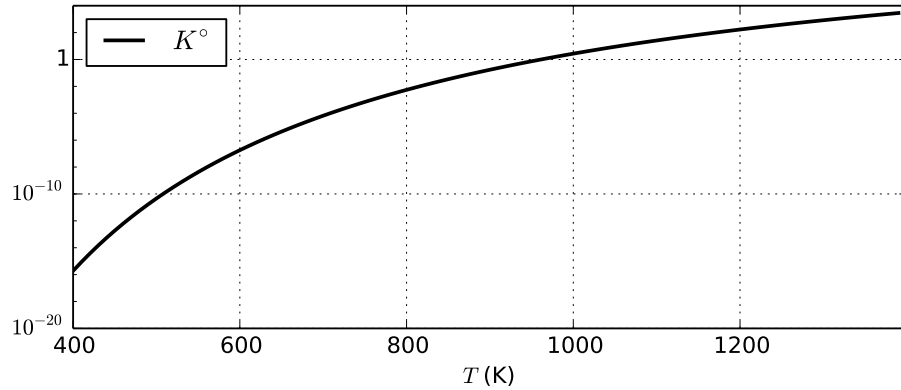
2.1 Bloc 1 : reformage, production de H_2

Le bloc 1 (Cf. schéma de principe) réalise la production de H_2 par reformage du méthane :

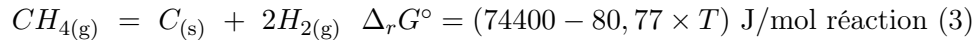
→ Le reformage primaire :



La figure ci-dessous représente la constante d'équilibre de cette réaction en fonction de la température.



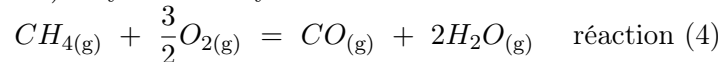
Lors de ce reformage primaire, une réaction parasite de cokage peut se produire, selon :



En pratique, on travaille à une pression de 25-30 bars. À la température de travail, la conversion du méthane est d'environ 90%. Il faut donc une étape supplémentaire pour brûler le méthane restant.

→ Le reformage secondaire :

Les gaz en sortie du réacteur de reformage primaire sont mélangés à de l'air (**de débit variable**). Il y a alors oxydation du méthane selon :



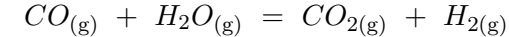
En sortie du bloc 1, la température des gaz est de l'ordre de 1000°C et le mélange gazeux contient moins de 0,5% de méthane.

2.2 Bloc 2 : purification du mélange

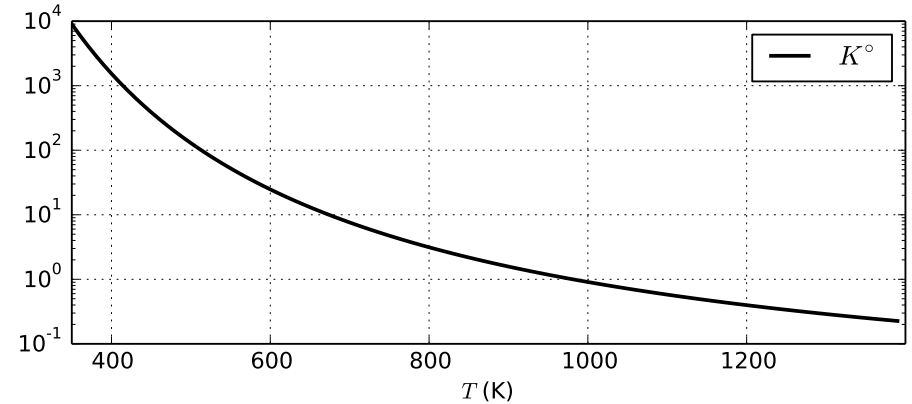
Il est indispensable de purifier le mélange gazeux en CO et CO_2 avant son entrée dans le bloc 3. La purification est réalisée en trois étapes.

Conversion du monoxyde de carbone

Le mélange gazeux en sortie du bloc 1 est refroidi par passage dans une chaudière, à une température d'environ 400°C, condition acceptable pour la conversion de CO , selon la réaction :



La figure ci-dessous présente la constante d'équilibre pour cette réaction en fonction de la température :



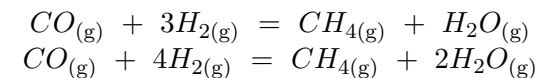
Décarbonatation

La décarbonatation repose sur l'absorption de gaz dans une solution liquide. Le mélange gazeux passe à nouveau dans une chaudière de refroidissement puis est dissous dans une solution de soude ou de carbonate de sodium.

Méthanisation

Les traces de monoxyde et dioxyde de carbone sont retransformées en méthane qui se comporte dans le bloc 3 comme un gaz inerte.

On se place dans des conditions expérimentales permettant les réactions totales suivantes :



2.3 bloc 3 : boucle de synthèse

La boucle de synthèse est le cœur de l'installation puisqu'elle conduit à la formation de l'ammoniac.

La réaction (1) se déroule dans les proportions stœchiométriques. Le tableau (2) de l'annexe fournit les données thermodynamiques qui permettent d'évaluer l'enthalpie standard de réaction et d'en déduire les conditions qualitatives de température et pression favorables.

L'étage de compression est réalisé par un ensemble de plusieurs compresseurs et échangeurs.

3 Aspects environnementaux

3.1 La valorisation du dioxyde de carbone produit

Il est important de valoriser le dioxyde de carbone produit, dont la production peut atteindre 750 kg par tonne d'ammoniac produit. Cela permet d'augmenter le rendement global de l'installation. Le dioxyde de carbone produit est utilisé pour produire de l'urée (engrais) à partir notamment d'ammoniac.

3.2 La gestion énergétique

Grâce à une exploitation judicieuse de l'énergie produite, presque tous les procédés liés à la synthèse d'ammoniac peuvent fonctionner de façon autonome, c'est-à-dire que seule la mise en route nécessite de la vapeur d'origine externe ou produite par une chaudière d'appoint. Les besoins en énergie d'installations modernes autonomes sont environ de 29 GJ/tonne de NH_3 produit.

3.3 La gestion des déchets

Les gaz du reformeur primaire et des chaudières à vapeur sont rejetés dans l'atmosphère par les cheminées. Les valeurs limites admissibles (en NO_x , SO_2 ,...) doivent être respectées.

Tous les autres effluents produits par les installations renferment des composants combustibles qui permettent d'alimenter le système de chauffage au gaz de l'installation. En cas d'incident, les gaz de procédé (H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , NH_3 , N_2 , H_2O) doivent être brûlés temporairement dans une torchère.

Les eaux usées sont évacuées avec ou sans traitement préalable au rejet, selon leur degré de pollution.

Les résidus boueux recueillis à l'épuration des circuits de refroidissement doivent faire l'objet d'une mise en décharge appropriée à leur nature.

Catalyseurs épuisés et produits d'épuration :

Selon l'usage prévu et le mode de fonctionnement des installations, la durée de vie des catalyseurs employés dans les installations de production d'ammoniac varie entre 2 et 8 ans. Les catalyseurs dont l'activité est devenue insuffisante sont remplacés. La plupart des catalyseurs renferment des quantités notables d'oxydes et de sulfures des métaux lourds Co, Ni, Mo, Cu, Zn, Fe, non solubles dans l'eau. Les déchets retournent en partie chez le fabricant en vue d'un retraitement ou sont récupérés par des usines métallurgiques en vue du recyclage des métaux. À défaut, il faut prévoir une mise en décharge réglementaire en fonction de la composition des produits.

3.4 Des sites industriels classés Seveso

Les sites de production d'ammoniac sont des sites dangereux en raison notamment 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.

3.5 Les évolutions

La tendance actuelle est de diminuer la pression (100-150 bars) de la boucle de synthèse. Cette diminution doit donc être compensée d'une part par une diminution de la température mais aussi par l'utilisation de catalyseurs plus performants. Les recherches se poursuivent afin de trouver d'autres méthodes de synthèse de l'ammoniac moins coûteuses, des valeurs élevées de pression et de température nécessitant des matériels résistants et particulièrement chers.

Sources : ce document est une adaptation des documents proposés par Éric Boyer et Nadine Trajujo.

Annexes

Tableau 1 : taux de conversion théorique (en %) de la synthèse de NH_3 pour une transformation se faisant dans les proportions stœchiométriques à P et T.

	P=10 bar	P=100 bar	P=200 bar	P=300 bar
T=473 K	71,6	90,7	93,4	94,6
T=673 K	10,1	45,5	58,2	64,8
T=773 K	3,2	22,7	34,7	42,5
T=973 K	0,53	5	9,3	13,1

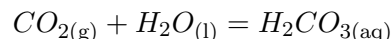
Tableau 2 : données thermodynamiques (tous les constituants sont gazeux)

	NH_3	H_2	N_2	H_2O	CO	CO_2
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-46,15	0	0	-241,8	-110,5	-393,5
S_m° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	192,3	130,4	191,4	188,8	197,6	213,7
$C_{p,m}^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	38,9	29,1	29,4	33,6	29,1	36,5

pK_a des couples de l'acide carbonique :

H_2CO_3/HCO_3^- : 6,37 ; HCO_3^-/CO_3^{2-} : 10,32

Équilibre de dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau



Exploitation du document.

1. Conditions de la synthèse

- Justifier les points 1 et 3 des conditions de la synthèse de l'ammoniac : pression élevée, température de compromis, absence de gaz inertes (Cf. principe général).
Un raisonnement est attendu, raisonnement qui pourra être confirmé par le tableau 1.
- Le mélange étant recyclé lors de la synthèse, justifier l'intérêt de travailler avec un mélange stœchiométrique.
- En analysant le schéma du bloc 1, identifier le mode d'action permettant l'obtention d'un mélange stœchiométrique.

2. Obtention du tableau 1 de l'annexe :

- Pour la réaction 1 réalisée dans les proportions stœchiométriques, montrer que le choix de la température et de la pression fixe l'état d'équilibre.
- En appelant n_0 le nombre de moles initial de N_2 et ξ_{eq} , l'avancement à l'équilibre, rappeler la définition du taux de conversion α .
- Expliquer la démarche qui permet de déterminer les valeurs du tableau (on ne demande pas de résoudre l'équation).

- Lors de l'étape de reformage primaire, la réaction (3) de cokage est qualifiée de parasite bien qu'elle permette une production de dihydrogène. Expliquer.
- Compte-tenu des caractéristiques des réactions (2) et (3), proposer une estimation de la température de fonctionnement pour le reformage primaire. Commenter le choix de la pression de travail.
- Commenter et justifier les conditions retenues pour les deux premières étapes de purification du mélange : conversion du monoxyde de carbone et décarboxylation.
- Résumer en quelques lignes les aspects environnementaux de la synthèse.