

DM 11 – Approche documentaire – Synthèse industrielle de l'ammoniac

L'ammoniac, de formule NH_3 , détient le record mondial de production d'un gaz. Sa production massive industrielle a débuté en 1913 avec le procédé sous catalyse haute pression mis au point par Haber et Bosch, qui est encore celui utilisé aujourd'hui, et qui exploite la réaction



Ces deux scientifiques ont reçu le prix Nobel de chimie en 1918 et 1931 pour leurs travaux.

Le procédé de Haber-Bosch fournit actuellement 150 million de tonne par an (Mt/an) d'ammoniac, employés principalement pour la fabrication de 100 Mt/an d'engrais azotés, sous forme d'ammoniac, de nitrate d'ammonium, et d'urée. Cette production consomme 3-5% de la production mondiale de gaz naturel, source du dihydrogène nécessaire pour sa préparation. On estime que l'ammoniac est directement responsable du tiers de l'accroissement de la population mondiale depuis le milieu du XXe siècle grâce aux progrès de l'agriculture et à la disparition des grandes famines. (source : Société Française de Chimie)

Ce document décrit de manière simplifiée quelques étapes de cette synthèse.

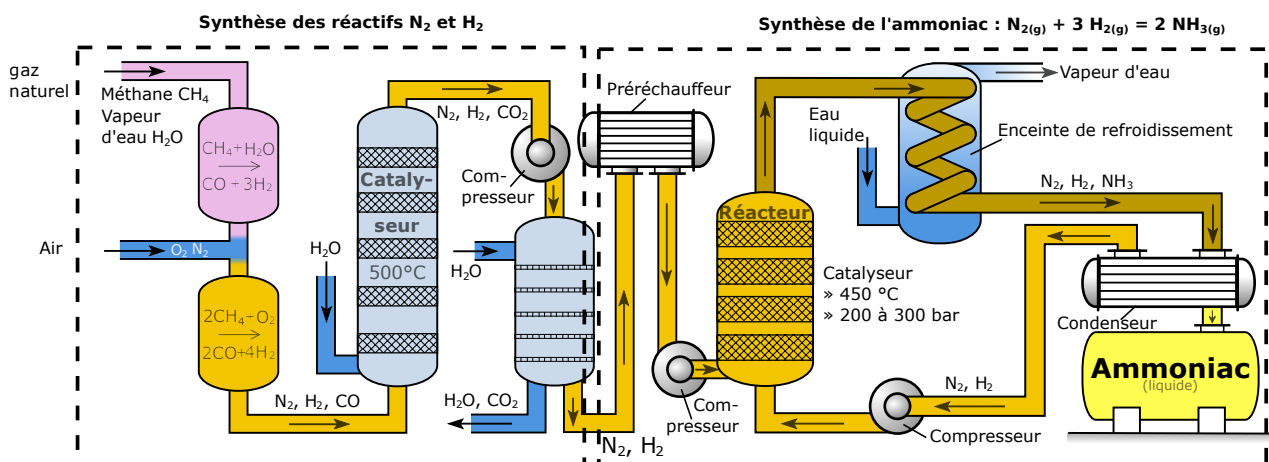


(Unité de production d'ammoniac du groupe Boréal à Rouen.)

Vue d'ensemble

La figure ci-dessous est un schéma de principe simplifié de la synthèse.

Le bloc de gauche décrit l'obtention des réactifs N_2 et surtout H_2 . Ce dernier est obtenu par reformage du méthane CH_4 , via des réactions qui sont optimisées en terme de rendement et d'élimination de produits secondaires indésirables (CO , CO_2). Nous n'étudions pas ces étapes ici, et nous nous concentrons sur le second bloc, qui réalise la réaction 1.



L'étape de synthèse de l'ammoniac

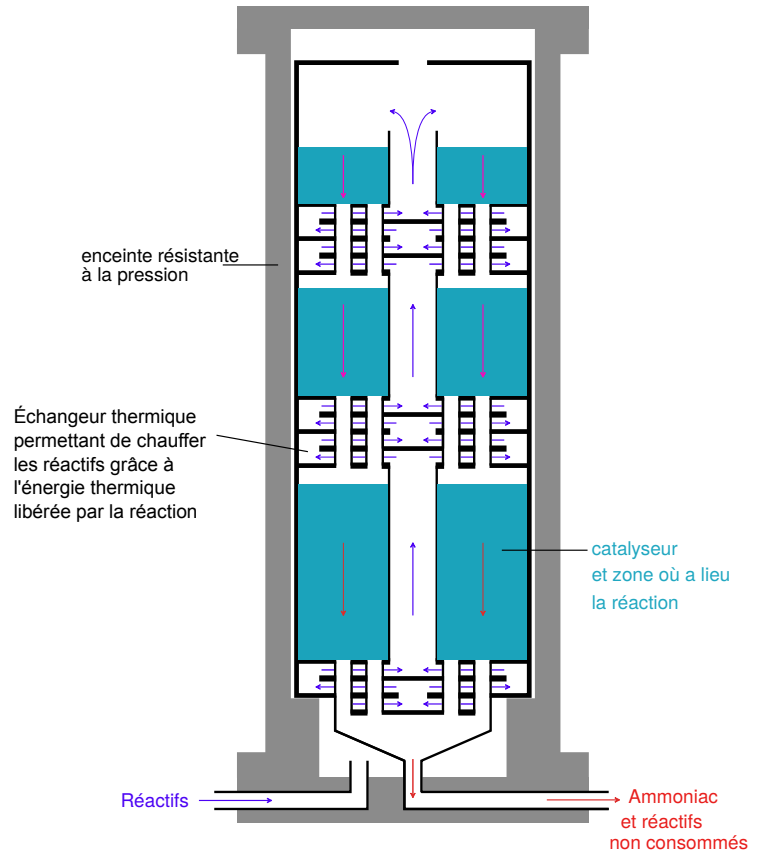
Introduction

Nous nous focalisons maintenant sur la réaction 1. Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques. Si l'on note n_0 la quantité de diazote, on définit le taux de conversion comme $\alpha = \frac{\xi}{n_0}$, avec ξ l'avancement de la réaction 1.

Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, on a $\xi = \xi_{\text{eq}}$. Le taux de conversion est alors appelé taux de conversion thermodynamique, ou encore rendement thermodynamique, et on le note $\alpha_{\text{thermo}} = \alpha(\xi_{\text{eq}})$.

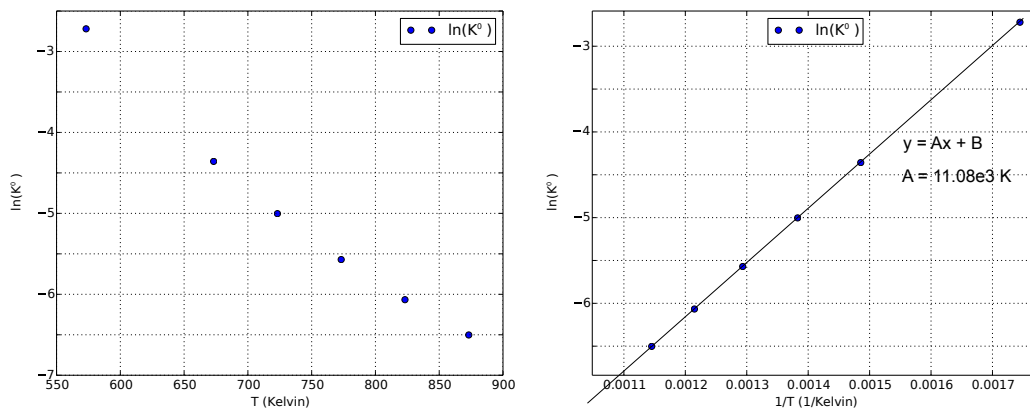
Ceci ignore les aspects cinétiques, et si la réaction est lente, les réactifs peuvent avoir quitté le réacteur (qui fonctionne avec un flux continu, voir image à droite) avant que l'équilibre thermodynamique ne soit atteint. Le taux de conversion réel est alors inférieur à α_{thermo} .

À droite : schéma d'une tour dans laquelle la réaction 1 a lieu. (source : Wikipédia)



Optimisation de la température

Le graphique ci-dessous donne l'évolution de la constante d'équilibre thermodynamique K^0 de la réaction 1 en fonction de la température T . La droite d'équation $y = Ax + B$ est une régression linéaire effectuée sur les points du graphique, et la valeur de A est donnée sur le graphique. Le fait que $\ln(K^0)$ soit du type $\frac{A}{T} + B$ est conforme à la loi de Van't Hoff, et la valeur de A est liée à l'enthalpie standard de la réaction.



Ces graphiques suggèrent qu'il est préférable de travailler à basse température pour maximiser α_{thermo} . Cependant, lorsque la température diminue, la vitesse cinétique de la réaction devient très faible. Il faut donc trouver une température de compromis, assez basse pour que K^0 ne soit pas trop faible, mais assez élevée pour avoir une cinétique raisonnable (voir figure 2 ci-dessous). La vitesse de la réaction est améliorée en utilisant un catalyseur, qui n'est efficace qu'au delà de 400°C. En pratique on choisit donc $T = 450^\circ\text{C}$.

Optimisation de la pression

La constante d'équilibre ne dépend que de la température, mais augmenter la pression permet de déplacer l'équilibre et de favoriser la réaction directe. En effet, il y a 4 moles de réactifs pour 2 moles de produits.

Les courbes des figures 3a et 3b ci-dessous donnent le rendement thermodynamique α_{thermo} en fonction de T et de p . Une pression d'environ 300 atm déplace suffisamment l'équilibre pour obtenir une production raisonnable. Financièrement, par contre, augmenter la pression est une opération coûteuse. En effet, les spécifications des tuyaux, des récipients et des valves doivent être plus sévères que les normes habituelles. Le fonctionnement des pompes et des compresseurs à cette pression demande beaucoup d'énergie. Il y a aussi des considérations de sécurité à prendre en compte. Pour toutes ces raisons, un compromis doit être fait : à chaque passage des réactifs, le taux de conversion est d'environ 15%.

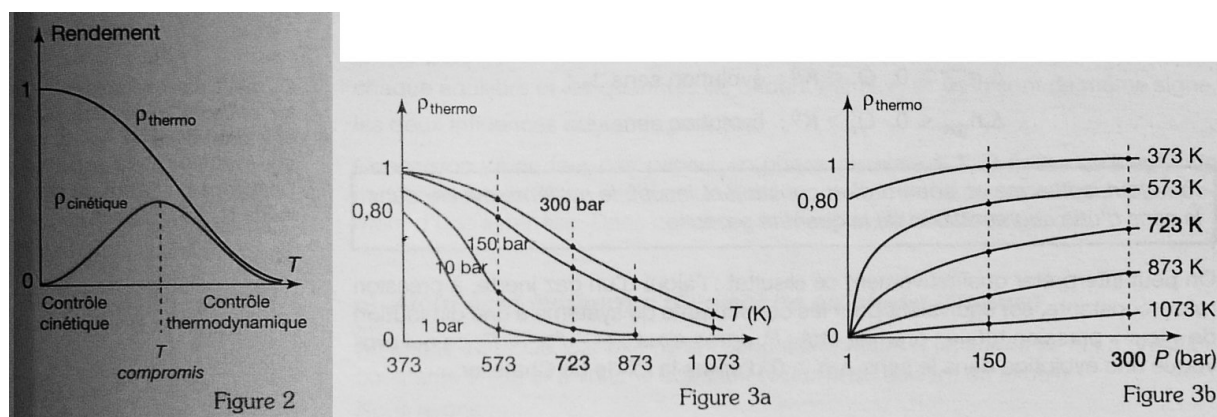


Figure 2 : Taux de conversion (appelé ici rendement ρ) lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, et lorsque l'on prend en compte le fait que la cinétique est lente pour T faible.

Figures 3 : Taux de conversion α_{thermo} à l'équilibre thermodynamique (noté ici ρ_{thermo}) en fonction de T et de p . (source : Tec&Doc PC 2014)

Autres optimisations

Le taux de conversion de la réaction peut être augmenté par extraction du produit (le gaz d'ammoniac) du mélange. En pratique, la séparation entre produit et réactifs n'est pas effectuée au sein du réacteur car la température y est trop élevée, mais à la sortie du réacteur. Les gaz chauds sont refroidis dans le condenseur et l'ammoniac est alors liquéfié, séparé et dirigé vers une cuve. L'hydrogène et l'azote qui n'ont pas réagi sont à nouveau ré-introduits dans le réacteur dans le but de les convertir en ammoniac.

Aspect environnementaux

Comme indiqué sur le schéma de principe, il y a production de dioxyde de carbone (jusqu'à 750 kg par tonne d'ammoniac produit). Il est donc important de le valoriser, en l'utilisant pour fabriquer par exemple de l'urée (engrais) à partir également d'ammoniac (donc production sur le même site).

D'autres gaz sont rejetés dans l'atmosphère (SO_2 , NO_x), et ces rejets doivent respecter les normes en vigueur.

Concernant l'aspect 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 en utilisant la chaleur produite par certaines des réactions qui sont exothermiques, 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/t de NH_3 produit.

Questions

- 1 - D'après les graphiques donnant l'évolution de K^0 en fonction de T , peut-on dire que la réaction 1 est endothermique ou exothermique ?

Justifier par des arguments théoriques que l'on s'attend bien une relation du type $\ln(K^0) = \frac{A}{T} + B$, et en déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction 1.

- 2 - Expliquer, à l'aide du principe de Le Châtelier, pourquoi une augmentation de pression permet d'augmenter le rendement.

- 3 - Écrire l'expression du quotient de réaction Q_r pour la réaction 1, en fonction de p^0 , p la pression totale en gaz, et $\alpha = \xi/n_0$ le taux de conversion (aussi appelé rendement thermodynamique). On prendra les réactifs introduits en proportions stœchiométriques, avec une quantité notée n_0 pour $N_{2(g)}$.

Quelle est la valeur maximale que peut prendre α ?

Décrire comment calculer la valeur du taux de conversion α_{thermo} à l'équilibre pour une température T et une pression p données (ce qui permet de construire les graphiques des figures 3a et 3b). On n'effectuera pas le calcul, mais on écrira l'équation à résoudre (équation qui doit comporter α , $K^0(T)$, p^0 et p_{tot} uniquement).

- 4 - Est-ce qu'un ajout de gaz inerte (hélium ou argon par exemple) permettrait de déplacer l'équilibre dans le bon sens ?

- 5 - On se place en conditions industrielles : $p = 300$ bar et $T = 450^\circ\text{C}$. Que vaut alors le taux de conversion thermodynamique ?

Pourquoi n'est-ce pas la même chose que le taux de conversion de 15% annoncé dans le document ?

- 6 - (Facultatif) Il se trouve que l'équation sur α trouvée à la question 3 peut être résolue analytiquement. Le faire, et montrer qu'on aboutit à l'expression $\alpha = 1 - \frac{1}{\sqrt{A+1}}$ avec $A =$

$$\frac{3\sqrt{3}}{4} \sqrt{K^0(T)} \frac{p_{\text{tot}}}{p^0}.$$

On donne la valeur de la constante de réaction à 450°C : $K^0(723\text{ K}) = 1.8 \times 10^{-4}$ (valeur différente de ce que l'on trouve dans le graphique de la figure page 2, car ce graphique est construit en utilisant l'approximation d'Ellingham). En déduire alors la valeur de α .