

Chapitre CG08

Optimisation d'un procédé chimique : synthèse de l'ammoniac

Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'optimisation des transformations chimiques, aspect essentiel du métier de l'ingénieur chimiste : comment modifier les conditions opératoires pour améliorer le taux de transformation du réactif limitant. Pour ce faire, nous utilisons toutes les compétences acquises dans les chapitres précédents et les appliquons à un procédé industriel très important, la synthèse de l'ammoniac.



FIGURE 8.1 – A historical (1921) high-pressure steel reactor for production of ammonia via the Haber process is displayed at the Karlsruhe Institute of Technology, Germany

Sommaire

8.1 Données de procédé	1
8.1.1 Matières d'œuvre	1
8.1.2 Synthèse industrielle de l'ammoniac	2
8.1.3 Secteurs d'utilisation	3
8.2 Analyse du procédé	3
8.2.1 Aspects thermodynamiques	3
8.2.2 Aspects cinétiques	5

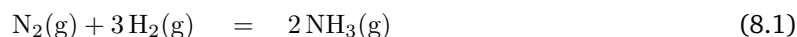


FIGURE 8.2 – Un site de fabrication d'ammoniac datant de 1980 (à vendre...)

Nous avons pour l'instant toujours raisonné sur des systèmes particulièrement simples, où l'évolution pouvait se traduire par une seule réaction chimique, éventuellement deux, et négligé totalement les facteurs cinétiques. Dans la réalité de la production chimique, il en est évidemment tout autre. Les transformations chimiques sont rarement sélectives et instantanées !

En outre, les « meilleures conditions » issues d'un calcul thermodynamique ne sont pas nécessairement les plus économiques ou les plus sûres pour une production à l'échelle industrielle. L'ingénieur doit donc jongler entre différents impératifs et réaliser le meilleur compromis entre tous les facteurs qui entrent en jeu pour une production efficace, rentable, de préférence écologique et, bien entendu, sécurisée d'un produit chimique. Il est par conséquent contraint à l'optimisation des procédés.

Nous allons nous pencher sur un exemple particulièrement bien étudié, la synthèse de l'ammoniac NH_3 . Le procédé semble simple, un mélange de dihydrogène et de diazote est transformé en ammoniac selon la réaction d'équation :



Le procédé a été mis au point en Allemagne par Fritz HABER et Carl BOSCH en 1910, sur la base de travaux du premier nommé et d'un français, Robert LE ROSSIGNOL. HABER et BOSCH reçurent respectivement le prix NOBEL de chimie en 1918 et en 1931.

Pour des détails sur le procédé actuel, des données numériques, les conditions industrielles de production, l'utilisation de l'ammoniac, se reporter par exemple aux sites :

<http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/ammonia.html> et

<https://www.lelementarium.fr/product/ammoniac/>

8.1 Données de procédé

NOTE – Les données de cette section sont reprises du site <https://www.lelementarium.fr/product/ammoniac/> maintenu entre autres par la Société Française de Chimie (données compilées par Jean-Louis VIGNE) et du site <http://www.essentialchemicalindustry.org>, consultés en août 2020.

En 2019, la production mondiale d'ammoniac a été de 182 millions de tonnes. La Chine est de loin le premier producteur mondial avec 49 millions de tonnes (données 2019) ; dans l'Union européenne, on a produit près de 16 millions de tonnes en 2018. En France la capacité de production est d'environ 1,5 million de tonnes, on y a produit en 2018 1,2 million de tonnes d'ammoniac et importé presque autant. Il n'y a plus de producteur à capitaux français depuis le premier juillet 2013 même s'il reste quatre usines de production sur le territoire dont une au Havre qui produit (en 2018) 0,4 million de tonnes par an.

8.1.1 Matières d'œuvre

Pour produire 1 t d'ammoniac il faut 658 m^3 de diazote et $1\,974 \text{ m}^3$ de dihydrogène, mesurés sous pression standard et à $T = 298 \text{ K}$. Le diazote provient de l'air. Le dihydrogène est obtenu principalement par vaporéformage du gaz naturel (composé de méthane CH_4) mais aussi, particulièrement en Chine, à partir du charbon (les réserves y sont immenses et la production peu coûteuse), lors de l'élaboration du coke ou par gazéification en présence d'eau.

En 2015, le gaz naturel est la matière première adoptée pour 69 % des capacités mondiales de production d'ammoniac, le charbon et le gaz de cokerie pour 29 % (à 95 % en Chine), le fuel ou le naphta pour 2 %. En Chine, en 2016, le charbon représente 82 % des matières premières utilisées. Pour le plus important producteur aux USA – CF Industries – le gaz naturel représente 35 % des coûts de production (il faut 0,6 t de gaz naturel pour produire 1 t d'ammoniac).

Dans l'Union européenne, en 2012, la part du gaz naturel (issu des gisements de la mer du Nord ?) est de 90 %. Toute la production française d'ammoniac est effectuée à partir de gaz naturel.

L'air (source de diazote) est introduit après le vaporéformage et avant la conversion. À ce stade, le gaz de synthèse contient de 5 à 11 % de méthane non transformé. Un réformage secondaire (ou post-combustion) permet d'éliminer le dioxygène de l'air par combustion avec le méthane restant.

Toute une chaîne de traitement permet d'éliminer le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone produits simultanément. On obtient alors le gaz de synthèse constitué le plus souvent d'un mélange diazote / dihydrogène en proportions stœchiométriques, souillé de traces de méthane et d'argon.

Voici figure 8.3 un schéma synoptique simplifié du procédé complet.

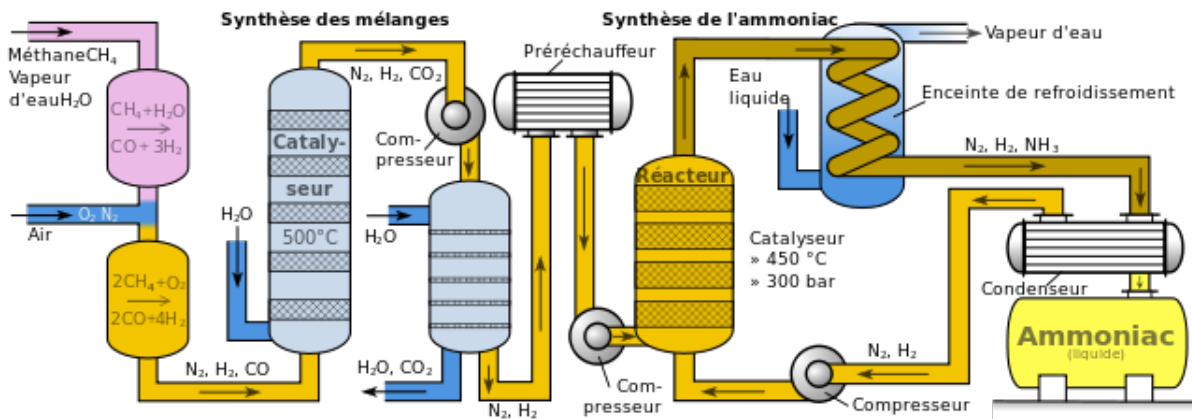


FIGURE 8.3 – Schéma synoptique du procédé (repris de Wikipédia)

On trouve un diagramme plus complet – mais moins détaillé – faisant apparaître les systèmes de purge (élimination du méthane et de l'argon qui s'accumuleraient, au bout de trop nombreux recyclages) à l'adresse : <http://www.inclusive-science-engineering.com/wp-content/uploads/2012/01/Block-diagram-of-ammonia-production-from-natural-gas.jpg>. Il est présenté figure 8.4.

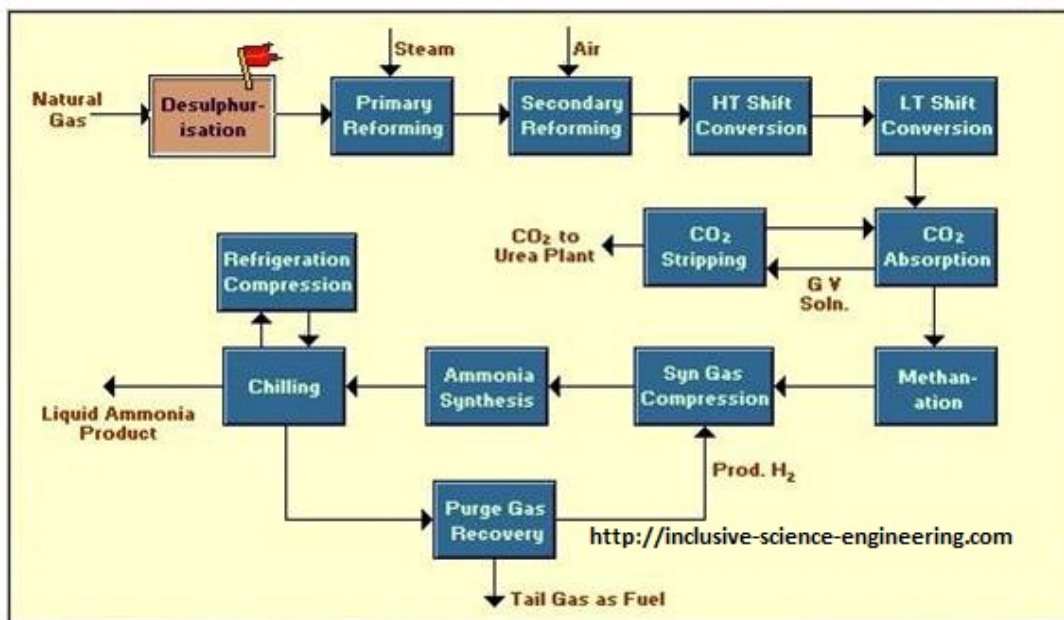


FIGURE 8.4 – Schéma de bloc du procédé (avec purges)

8.1.2 Synthèse industrielle de l'ammoniac

La synthèse proprement dite de l'ammoniac a lieu à haute pression (8 à 30 MPa), à une température de 350 à 500 degrés Celsius, en présence de catalyseurs contenant du fer. **Le taux de transformation du mélange est faible**, environ 20 %, ce qui nécessite un recyclage du gaz non converti après récupération de l'ammoniac par refroidissement.

L'ammoniac est obtenu anhydre, liquide, à -33°C , et stocké à cette température, à la pression atmosphérique. Les réservoirs contiennent jusqu'à 36 000 t de ce produit.

Un four de production d'ammoniac contient environ cent tonnes de catalyseur, sous forme de grains de 1,5 à 20 mm, avec une durée de vie qui peut atteindre dix ans. Dans les réacteurs fonctionnant à pression relativement basse (8 à 10 MPa), les catalyseurs contiennent environ 5 % d'oxyde de cobalt. Un catalyseur à base de rubidium et de ruthénium est utilisé dans une unité de production de 150 000 t/an à Kitimat en Colombie Britannique (Canada).

Chaque unité de production peut donner jusqu'à 3 300 t d'ammoniac par jour. La plus grande usine, au

monde, est celle exploitée par CF Industries, aux États-Unis en Louisiane, à Donaldsonville, avec une capacité de 3,933 millions de t/an d'ammoniac. Elle comprend six unités de production d'ammoniac, cinq d'urée (voir ci-dessous) avec une capacité de production de 2,390 millions de t/an, quatre d'acide nitrique, trois de solutions urée/nitrate d'ammonium à 32 % d'azote avec une capacité de production de 2,952 millions de t/an. La capacité de stockage est de 127 000 t d'ammoniac.

La plus grande usine européenne de production d'ammoniac, exploitée par Yara, est située à Sluiskil, aux Pays-Bas. Les trois unités de production possèdent une capacité de 1,9 million de tonnes / an. La consommation moyenne d'énergie est de 34,7 GJ/t dans l'Union européenne, de 27 GJ/t pour les nouvelles unités de production.

Rappelons que du dioxyde de carbone (2,1 t/t d'ammoniac) est obtenu comme coproduit dans la synthèse. Celui-ci peut être utilisé pour produire de l'urée, vendu aux distributeurs de gaz industriels, ou rejeté dans l'atmosphère...

8.1.3 Secteurs d'utilisation

L'ammoniac est un intermédiaire dans la fabrication d'acide nitrique, d'urée, de nitrate d'ammonium, utilisés en grande partie dans les secteurs cités ci-dessous et principalement les engrais.

- Les engrais azotés représentent 82 % de la consommation mondiale d'ammoniac. En 2016, dans le monde, l'ammoniac a été utilisé directement pour un peu moins de 4 % de la fertilisation azotée, le reste a été transformé et utilisé sous forme d'urée pour 48 % de la fertilisation azotée, de solutions NPK (azote, phosphore, potassium) ou urée/nitrates pour 14 %, de nitrates pour 8 %, de phosphates d'ammonium pour 6 %.

Signalons qu'aux États-Unis, l'utilisation des engrais azotés est principalement réalisée directement avec de l'ammoniac (26 % de la fertilisation azotée) alors que dans d'autres régions, par exemple en Inde et en Chine, l'urée domine, avec respectivement 81 et 67 % de la fertilisation azotée ou, en Europe, le nitrate d'ammonium, avec 46 % de la fertilisation azotée.

- plastiques et fibres (polyuréthane, résines urée-formol, nylon, acrylonitrile...), explosifs (nitrate d'ammonium) : ces utilisations représentent 18 % de la consommation mondiale, à 77 % par la chimie, 17 % la fabrication d'explosifs, 5 % l'environnement.

Citons quelques utilisations plus anecdotiques :

- l'ammoniac intervient, en étant recyclé, dans le procédé Solvay de fabrication du carbonate de sodium ;
- c'est un fluide réfrigérant : 45 tonnes d'ammoniac circulent dans 80 km de canalisations pour réfrigérer la piste de bobsleigh de La Plagne (Savoie) construite pour les Jeux Olympiques d'hiver d'Albertville de 1992. Il est utilisé en remplacement des CFC ;
- une part encore faible de la production d'ammoniac, mais en forte croissance, est utilisée pour piéger (par une solution aqueuse concentrée) les oxydes d'azote émis par les centrales thermiques ;
- l'ammoniac est utilisé pour éliminer l'aflatoxine (substance toxique) des sous-produits du pressage de l'huile d'arachide employés pour fabriquer des tourteaux pour l'alimentation animale.

8.2 Analyse du procédé

Nous allons maintenant analyser le procédé industriel au regard des données thermodynamiques et des contraintes cinétiques.

8.2.1 Aspects thermodynamiques

L'usuel de chimie permet d'exprimer, dans l'approximation de linéarité d'icelle, l'affinité chimique standard sous la forme :

$$\mathcal{A}^\circ(T)/\text{kJ mol}^{-1} = -0,200 \times (T/\text{K}) + 92,2 \quad (8.2)$$

La réaction est exothermique, l'entropie standard est négative, conformément au signe de la somme des nombres stœchiométriques. La température d'inversion vaut $T_i = 460 \text{ K}$ soit un peu moins de 200 degrés Celsius.

Un calcul rapide montre que la variance du système le plus général est égale à trois, ce qui laisse trois degrés de liberté au système : on peut donc choisir la température, la pression et imposer une condition supplémentaire, par exemple sur les fractions molaires des réactifs.

8.2.1.1 Choix de la température

Conformément à la relation de VAN'T HOFF, la constante d'équilibre est une fonction décroissante de la température :

$$\ln K^\circ(T) = \frac{11,1 \times 10^3}{(T/\text{K})} - 24,1 \quad (8.3)$$

D'un point de vue thermodynamique, il convient donc de se placer en dessous de la température d'inversion, ce qui n'est pas conforme aux choix industriels (le réacteur fonctionne à une température comprise entre 350 et 500 degrés Celsius !). Il doit donc y avoir un problème d'origine cinétique : aux températures où la thermodynamique est favorable, la vitesse de la transformation chimique est trop faible pour être exploitable, un compromis doit être trouvé.

Pour optimiser la cinétique, on introduit un catalyseur, ce qui permet de ne pas trop augmenter la température et de ne pas trop baisser le taux de conversion du réactif limitant à l'équilibre chimique. Le compromis industriel est indiqué dans la sous-section précédente : on se place à une température comprise entre 350 et 500 degrés Celsius.

Le taux de conversion étant alors voisin de 20 %, il convient de recycler les réactifs qui n'ont pas réagi. Le réacteur étant alimenté en continu, il semble judicieux de l'alimenter avec un mélange en proportions stœchiométriques, de manière à ce que le mélange en sortie de réacteur garde la même composition qu'à l'entrée. D'ailleurs, un calcul mené en exercice montre que la fraction molaire en ammoniac est maximale dans le mélange gazeux, à l'équilibre chimique, si les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques !

✎ REMARQUE – En pratique, il semblerait que le rapport entre les proportions de diazote et de dihydrogène soit souvent légèrement inférieur à 3 (rapport stœchiométrique) mais il y a peu d'informations fiables à ce sujet.

8.2.1.2 Choix de la pression

Plaçons-nous, ce qui est une hypothèse hardie – au vu des conditions industrielles ! – dans le modèle des gaz parfaits. Le quotient réactionnel a pour expression :

$$Q_r = \frac{y(\text{NH}_3)^2}{y(\text{N}_2) y(\text{H}_2)^3} \left(\frac{p^\circ}{p} \right)^2$$

Si le mélange initial est en proportions stœchiométriques, il l'est aussi à l'équilibre chimique et le quotient réactionnel se simplifie alors puisque la fraction molaire en dihydrogène vaut trois fois la fraction molaire en diazote. En utilisant les deux relations précédentes et le caractère ternaire de la phase il vient :

$$Q_r = \frac{y(\text{NH}_3)^2}{27 \frac{(1 - y(\text{NH}_3))^4}{256}} \left(\frac{p^\circ}{p} \right)^2$$

À l'équilibre chimique, le quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre, ce qui nous donne la relation :

$$\frac{y(\text{NH}_3)^2}{(1 - y(\text{NH}_3))^4} = \frac{27}{256} K^\circ(T) \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^2 \quad (8.4)$$

Il est assez facile d'exprimer la fraction molaire en ammoniac, à l'équilibre, en fonction de la pression, à température donnée. On voit très facilement que plus la pression est élevée, plus la fraction molaire en ammoniac est grande.

Le choix d'une pression voisine de 250 bar est justifié encore une fois par des compromis de coût, de rendement et de sécurité. Il existe dans le monde quelques installations où le rendement est proche de l'unité, mais où la pression dans le réacteur est de plusieurs milliers de bars !

8.2.2 Aspects cinétiques

Deux points sont importants à développer : l'introduction d'un catalyseur et le choix d'un réacteur ouvert.

8.2.2.1 Choix du catalyseur

Comme indiqué dans les données de procédé, le catalyseur est le plus généralement à base de fer. Il est obtenu par réduction *in situ* d'oxyde de fer Fe_3O_4 (par le dihydrogène du gaz de synthèse) préalablement mélangé avec de petites quantités de promoteurs structuraux et texturaux qui ont pour effet de conserver au catalyseur ses propriétés au cours du temps :

- les promoteurs texturaux (l'alumine, la silice) protègent le catalyseur du phénomène de **frittage**, c'est-à-dire l'agglomération des grains qui entraîne une diminution de l'aire spécifique du catalyseur et, donc, de son activité ;
- les promoteurs structuraux comme l'oxyde de potassium augmentent le nombre de sites actifs.

8.2.2.2 Choix du réacteur

Le réacteur est un réacteur ouvert, alimenté en continu, avec soutirage des produits et recyclage des gaz qui n'ont pas réagi. Il faut trouver un compromis entre le temps de séjour (plus il est long, plus le taux de conversion atteint est proche de la valeur à l'équilibre thermodynamique) et la vitesse de la réaction, donc la température (plus elle est grande, plus la vitesse est grande mais plus elle est petite, plus le taux de conversion à l'équilibre est grand).

On peut, moyennant des hypothèses cinétiques assez violentes, obtenir l'expression du taux de transformation α en fonction du temps de séjour dans le réacteur, pour une température donnée, et tracer un graphe $\alpha(T)$ pour différentes valeurs du temps de séjour. On obtient des courbes analogues à celles de la figure 8.5. Ici le temps de séjour τ_3 est évidemment inférieur à τ_4 et α_∞ représente le taux de conversion pour un temps de séjour infini, c'est-à-dire à l'équilibre chimique.

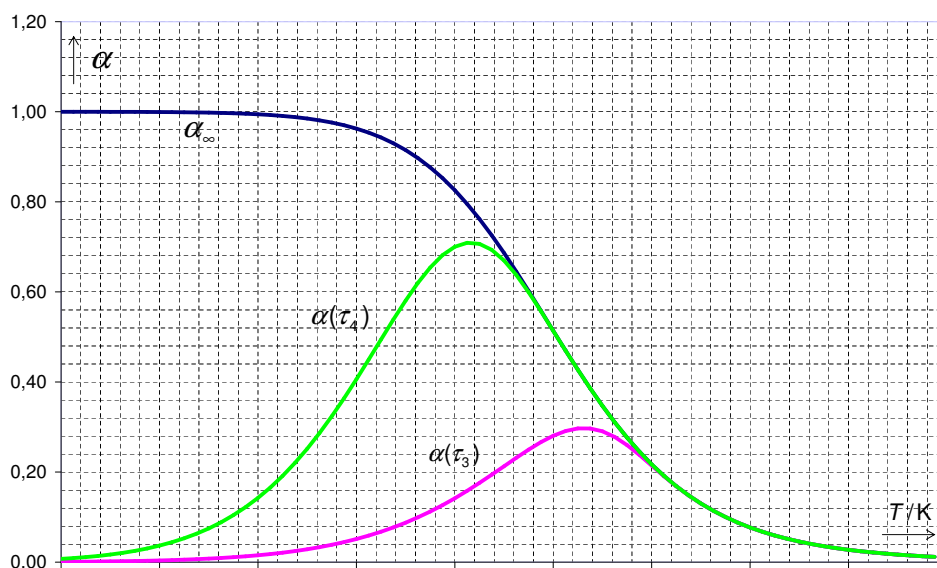


FIGURE 8.5 – Représentation du taux de conversion en fonction de la température, pour différents temps de séjour

Pour un temps de séjour donné, la courbe $\alpha(T)$ présente un maximum qui donne la meilleure valeur de la température. Ensuite, il faut optimiser le système, entre un temps de séjour long et une température basse d'une part, un temps de séjour court et une température élevée.

En pratique, on opère avec plusieurs lits de catalyseurs successifs, en laissant d'abord s'échauffer le mélange gazeux pour obtenir une grande vitesse de transformation mais un taux de conversion faible. Puis on refroidit le mélange avant de l'envoyer sur un deuxième lit de catalyseur, à une température un peu plus faible mais où le taux de conversion peut être plus élevé, et ainsi de suite.