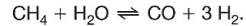


Synthèse de l'ammoniac – Facteurs d'influence thermodynamiques et cinétiques

REMARQUE – En pratique, le diazote utilisé provient de l'air atmosphérique, et le dihydrogène est obtenu par conversion du méthane :



Les proportions 1 N₂, 3 H₂ sont sensiblement vérifiées dans les réacteurs industriels.

• Influence de la température

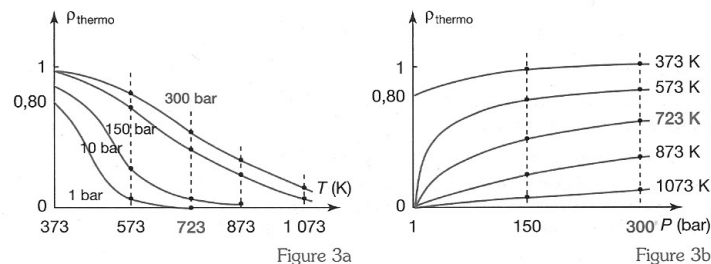
La réaction, étant exothermique, est favorisée par une diminution de température. Les tables de thermodynamique permettent de calculer la température d'inversion : $T_i = 464 \text{ K}$ ($T_i : 191 \text{ °C}$) de cet équilibre. Pour obtenir un bon rendement, il faudrait travailler à des températures inférieures à T_i .

Mais se pose alors le problème cinétique : à de telles températures, la vitesse de la réaction est quasi nulle. On doit donc accepter un *compromis* (réacteur en continu avec temps de séjour de l'ordre de la minute) : t de l'ordre de 450 °C, et utiliser un catalyseur (fer dispersé par des oxydes de potassium K₂O et d'aluminium Al₂O₃, promoteurs augmentant l'activité catalytique) pour obtenir une vitesse convenable (Fig. 2).

On améliore le rendement médiocre par un *recyclage du diazote et du dihydrogène n'ayant pas réagi*.

• Influence de la pression

La réaction correspond à $\Delta_r n = -2$; elle est donc favorisée par une pression élevée. On améliore le rendement en travaillant sous des pressions de 250 à 300 bar. Dans les proportions stœchiométriques, le rendement ne dépendant que de T et de P , des logiciels de simulation permettent de tracer les variations de $\rho_{\text{thermo}}(T, P)$ selon des diagrammes isobares (Fig. 3a) et isothermes (Fig. 3b). On visualise, pour le compromis de température choisi, l'intérêt de travailler à haute pression.



b) Réalisation industrielle

mélange stœchiométrique	rendement thermodynamique
$P = 250 \text{ bar}$	(τ_{∞}) = 50 %
$t = 450 \text{ °C}$	rendement réel
temps de passage sur catalyseur $\approx \text{min}$	$\approx 20 \text{ %} \rightarrow$ nécessité recyclage

La production française est de l'ordre de 3.10^6 tonnes par an, la majeure partie de NH₃ étant utilisée sous forme de sels ammoniacaux comme engrais, et le reste servant d'agent de synthèse minérale (acide nitrique) ou organique.

Minimiser une réaction parasite – Exemple de la synthèse industrielle de l'acide nitrique

• **Analyse** : le premier travail est d'ordre thermodynamique. Il faut notamment analyser l'influence de la température et de la pression sur les deux réactions en compétition.

– Si l'une des réactions (1) est endothermique ($\Delta_r H^0 > 0$) et l'autre (2) exothermique ($\Delta_r H^0 < 0$), le choix d'une température supérieure à la température d'inversion de (1) et inférieure à celle de (2) permet, sous contrôle thermodynamique, de favoriser fortement (1).

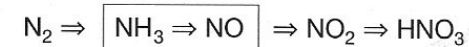
– De même si une élévation de pression déplace (1) dans le sens direct ($\Delta_r n_{\text{gaz}} < 0$) et (2) dans le sens indirect ($\Delta_r n_{\text{gaz}} > 0$), le choix d'une pression élevée permet de favoriser fortement (1).

Mais parfois le choix de T et P ne suffit pas pour éliminer la réaction parasite.

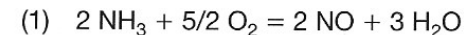
• **Exemple** : synthèse industrielle de l'acide nitrique HNO₃, indispensable pour les engrais.

– *La matière première azotée* est le diazote mais il est impossible d'oxyder directement N₂. On utilise donc l'ammoniac (synthèse industrielle décrite en 3.3) comme source initiale, son oxydation en monoxyde d'azote (qui lui-même s'oxyde en dioxyde d'azote dont l'hydrolyse conduit à HNO₃) constituant l'étape clé du procédé (*synthèse d'Ostwald*).

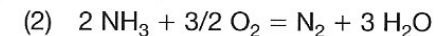
Chaîne de production :



– L'action du dioxygène de l'air conduit aux *deux réactions compétitives* :



(la réaction principale d'Ostwald désirée)



(la réaction parasite puisque nous ramenant au diazote, source de l'ammoniac).

La chaîne de production industrielle de l'ammoniac est décrite dans le paragraphe 6 en approche documentaire.

Figure 2

Figure 3a

Figure 3b

– Le premier paramètre d'influence à analyser est la température.

Les réactions (1) et (2) sont fortement exergoniques (Fig. 4) et quasi totales à toute température (pas de température d'inversion).

On remarque néanmoins que :

$$\Delta_r G_{(2)}^0 \ll \Delta_r G_{(1)}^0 \ll 0.$$

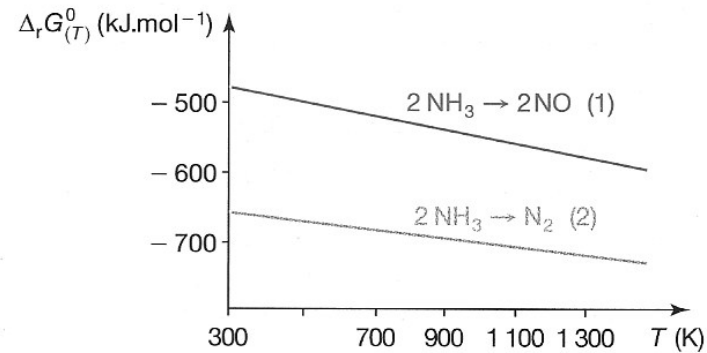


Figure 4

Sous contrôle thermodynamique, l'oxydation de l'ammoniac conduit au produit le plus stable, le diazote. Il nous faut donc basculer en contrôle cinétique en utilisant un catalyseur sélectif (toiles de platine rhodié) dont le but est d'accroître considérablement la vitesse de (1) sans modifier celle de (2).

L'industrie choisit des proportions stœchiométriques, une température de 800 °C et un temps de séjour très bref (10^{-3} s), ce qui élimine la réaction parasite et donne un rendement supérieur à 96 % en monoxyde d'azote.

– Le second paramètre d'influence à analyser est la pression.

Les réactions (1) et (2) se font toutes deux avec une augmentation de la quantité gazeuse. La pression ne permet pas de les distinguer. Il faut donc travailler à basse pression, la pression atmosphérique convenant très bien.

L'industrie choisit une pression de 2 à 4 bar pour réduire le volume de l'installation.