

AMMONIAC

I- Généralité :

Composé binaire d'**azote**, au degré d'oxydation -3 et **hydrogène**, de formule **NH₃**. A la pression atmosphérique, c'est un gaz à l'odeur irritante, qui se liquéfie à -33°C et se solidifie à -78°C ; la molécule possède une structure pyramidale avec l'atome d'azote à son sommet et les trois atomes d'hydrogène au sommet de la base, les angles de liaison **H – N – H** étant à 107°

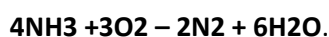
Les deux électrons qui ne sont pas employés dans les liaisons **N – H** occupent une orbitale située du côté opposé au plan contenant les trois atomes d'hydrogène ; il en résulte une certaine facilité à former des liaisons avec les électrons-accepteurs, ce qui donne à l'ammoniac des propriétés basiques, selon la définition de **Lewis**.

L'ammoniac est soluble dans l'eau, se comportant en base selon la réaction



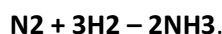
dont la constante d'équilibre est $1,8 \cdot 10^{-5}$.

L'ammoniac gazeux brûle à l'air libre, en formant de l'azote et de l'eau, selon la réaction



II- Synthèse de l'ammoniac :

La synthèse de l'ammoniac à partir de l'hydrogène et de l'azote se fonde sur la réaction d'équilibre :



Une telle réaction se fait vers la droite avec une diminution du nombre de moles, et ainsi la quantité d'ammoniac produite augmente avec la pression. De plus, la réaction est **exothermique**.

Réalisée à pression élevée et à température relativement basse, la réaction ne se fait pas à une vitesse industriellement intéressante, car il est nécessaire d'activer l'azote et l'hydrogène. Cette activation peut être obtenue soit en réchauffant les réactifs à la température adéquate (**activation thermique**), soit à une température plus basse (environ **400°C**), mais en utilisant un catalyseur (**activation catalytique**).

Malgré la présence de catalyseurs, la température à laquelle la synthèse de l'ammoniac est industriellement réalisée est supérieure à **380°C** (au-dessous, la vitesse de formation de l'ammoniac serait trop faible), et inférieure à **520°C** (afin d'éviter le frittage du catalyseur).

Chaque processus de production de l'ammoniac possède un plan original du réacteur de synthèse (**convertisseur**) auquel correspondent des valeurs de pression et une quantité d'ammoniac contenue dans les gaz entrants / sortants différentes selon les processus.

Cependant, la température de chaque couche est normalement de **400-420°C** à l'entrée et de **480-510°C** à la sortie.

La tendance actuelle consiste à réaliser la synthèse à **150-200 atm.**, et avec des quantités d'ammoniac à l'entrée / sortie respectivement de **3%** et **16%** du volume.

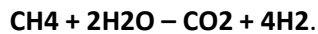
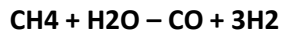
Les différents réacteurs, en général de forme cylindrique verticale, diffèrent énormément en ce qui concerne la direction du flux de gaz (**axial** ou **radial**), le nombre de couches (de **2** à **4**) et les dimensions des particules de catalyseur, enfin les modes de refroidissement du gaz intercouche peut être effectué à l'aide d'échangeurs internes ou externes au réacteur, en produisant de la vapeur, ou par mélange de gaz froid (**quench**).

La seconde méthode est matériellement plus simple, mais moins efficace, du fait que le gaz utilisé pour le refroidissement ne traverse pas les couches du catalyseur situées en amont, et que par conséquent la quantité d'ammoniac contenue dans le gaz à la sortie du convertisseur est plus faible.

III- Processus industriels de production :

Aujourd'hui, l'ammoniac est principalement produit à partir du gaz naturel, par la **méthode « steam reforming »**.

Le gaz naturel, après une **désulfuration** poussée, est mélangé à de la vapeur puis soumis à une réaction (**réformé**) sur un catalyseur à base de nickel (**reformateur primaire**) à **800°C**, formant un mélange d'hydrogène, oxyde de carbone et anhydride carbonique selon les réactions :



La réaction étant endothermique, on fournit la chaleur de la réaction en brûlant du combustible autour des tubes contenant le catalyseur sur lequel passe le mélange vapeur-gaz naturel. La chaleur sensible des fumées est utilisée pour réchauffer l'alimentation l'air, la vapeur. Le gaz réformé est mélangé à de l'air dans un récipient (**reformer secondaire**) rempli de catalyseur à base de nickel ; l'oxygène de l'air réagit avec le méthane résiduel du gaz réformé en le chauffant à environ **1000°C**.

Le gaz obtenu à (**1000°C**) est refroidi, en dégageant de la vapeur, et l'oxyde de carbone se convertit selon la réaction :

CO + H₂O – CO₂ + H₂, en deux phases successives :

- 1) à environ **400°C** sur catalyseur à base d'oxyde de fer (**conversion à haute température**) ;
- 2) à environ **210°C** sur catalyseur à base de cuivre (**conversion à basse température**).

Le gaz, mélange d'hydrogène, d'azote et d'anhydride carbonique, est refroidi, et l'anhydride carbonique est séparé par absorption de solutions alcalines régénérées par la chaleur fournie par ce même gaz de processus.

Le gaz décarbonisé contient cependant encore de petites quantités d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique, qui pourraient altérer le catalyseur de synthèse et que l'on fait réagir à l'hydrogène sur un catalyseur à base de nickel ; ils sont transformés en méthane, qui est inerte face au catalyseur de synthèse, selon la réaction inverse de reforming.

Le mélange hydrogène-azote purifié (gaz de synthèse), avec les composants du rapport **3 : 1**, est comprimé sous pression de synthèse et mélangé au gaz ayant partiellement réagi à la sortie du réacteur. L'ammoniac produit est séparé par condensation, alors que les gaz résiduels de la réaction sont renvoyés au convertisseur, où l'hydrogène et l'azote réagissent sur un catalyseur à base de fer et à haute température pour former de l'ammoniac.

IV- Utilisations :

L'ammoniac est utilisé dans la fabrication de l'**acide nitrique**, du **sulfate** et du **nitrate d'ammonium**, de l'**urée**, de l'**acide cyanhydrique** : il constitue donc le composé de base de la préparation des **engrais azotés**.

Dans le domaine **nucléaire**, il peut servir à la production d'**hydrogène** très pur, de par sa dissociation entre azote et hydrogène, ou par le biais de la réaction inverse à la réaction de synthèse.

L'ammoniac est conservé et transporté liquide sous pression dans des récipients en acier ordinaire.