

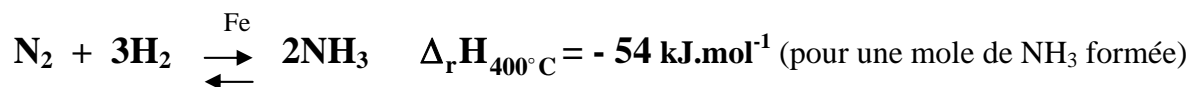
PARTIE C

GENIE CHIMIQUE

Fabrication industrielle de l'ammoniac

L'ammoniac est avec l'acide sulfurique et l'éthylène l'un des plus importants produits chimiques de synthèse, du point de vue des quantités produites. Il est utilisé à près de 90% pour la fertilisation des sols. Malgré la tendance actuelle à une relative diminution des quantités d'engrais apportés aux cultures, la consommation d'ammoniac continue à croître, compte tenu de l'évolution de la population de la planète. Les principaux engrais fabriqués à partir d'ammoniac sont : l'urée, le nitrate, le sulfate et les phosphates d'ammonium. L'ammoniac constitue également le réactif de base de nombreuses synthèses : acide nitrique, acrylonitrile, acide cyanhydrique, amides et amines. En métallurgie, l'ammoniac permet les traitements de nitruration des aciers. Il est également un agent de réfrigération classique de l'industrie du froid.

Le principe du procédé de synthèse de l'ammoniac consiste à faire réagir dans des proportions rigoureusement stœchiométriques (rapport molaire : $\text{H}_2/\text{N}_2 = 3$) le diazote de l'air et le dihydrogène suivant la réaction équilibrée suivante :

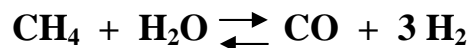


Le dihydrogène est obtenu par reformage du méthane (ou d'autres hydrocarbures plus lourds) par la vapeur d'eau, suivi de la conversion du monoxyde de carbone. Les réactions principales sont les suivantes :

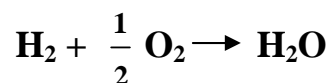
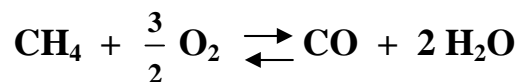
- **Reformage du méthane :**

Il est réalisé en deux étapes :

- le reformage primaire que l'on peut représenter par la réaction suivante :

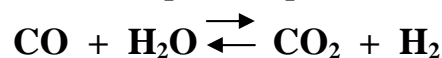


- le reformage secondaire (ou postcombustion) qui a lieu en présence d'air :



Il permet par élimination du dioxygène qui réagit, de récupérer le diazote de l'air, réactif dans la réaction de synthèse.

- **Conversion du monoxyde de carbone : par la vapeur d'eau**



Nous nous intéresserons par la suite uniquement à la réaction de synthèse de l'ammoniac.

1. Description de l'étape de synthèse de l'ammoniac (voir schéma de principe en annexe I)

Après les opérations précédentes de reformage et de conversion, le mélange gazeux obtenu ne contient pratiquement plus que du dihydrogène et du diazote dans les conditions stoechiométriques, ainsi qu'un petit pourcentage de gaz inertes (méthane et argon), représentant **1,25 %** de la quantité de matière totale des gaz (en mol).

Ce mélange gazeux est comprimé de 25 bar à la pression de la réaction de synthèse : 150 bar.

La température de sortie des gaz est maintenue constante à 400°C.

Le catalyseur utilisé est du fer associé à de faibles quantités d'oxydes métalliques jouant le rôle de promoteurs.

Le taux de conversion global aux bornes de l'installation est de **90 % pour** chaque réactif.

A la sortie du réacteur, le mélange gazeux est refroidi dans une série d'échangeurs avec production de vapeur haute pression.

L'ammoniac est ensuite condensé dans un ensemble de réfrigération à basse température et séparé des gaz qui n'ont pas réagi. Ces gaz sont en partie recyclés à l'alimentation du réacteur de synthèse.

La récupération de l'ammoniac n'est pas totale et une petite fraction se retrouve dans le recyclage, mélangée aux réactifs gazeux non transformés.

Une purge disposée sur la ligne de recyclage permet d'éliminer totalement les gaz inertes présents dans les réactifs frais. Le débit molaire sur cette ligne de purge (point **F**) représente **7,41 %** du débit molaire des gaz sortant de l'unité de condensation (point **E**). Ce rapport des deux débits est maintenu constant à l'aide d'une boucle de régulation.

2. Bilan matière de la synthèse de l'ammoniac :

2.1. A l'aide des données numériques figurant dans le schéma de principe de l'annexe I et des indications fournies précédemment, compléter les étiquettes présentes sur les lignes d'écoulement aux points **A, B, C, E, F et G de l'annexe I (à rendre avec la copie)**.

Pour cela, on pourra répondre aux questions intermédiaires suivantes :

- 2.1.1. Calculer le débit d'ammoniac présent dans les gaz de purge en F. En déduire le débit total d'ammoniac fabriqué.
- 2.1.2. Calculer les débits de diazote et de dihydrogène consommés par la réaction, puis les débits de diazote et de dihydrogène frais injectés en A. En déduire les débits de diazote et de dihydrogène n'ayant pas réagi et éliminés par la purge
- 2.1.3. Calculer le débit de gaz inertes injectés en A, puis le débit de mélange injecté en A et le débit de purge en F.
- 2.1.4. Calculer les débits au point E puis sur la ligne de recyclage G.
- 2.1.5. En déduire les débits d'alimentation du réacteur puis à l'aide de bilans sur la partie condensation, calculer les débits au point C.

2.2. Montrer que le taux de conversion des réactifs dans le réacteur est de 40 %. Comparer avec le taux de conversion global

2.3 Questions concernant le procédé :

- 2.3.1 Quelles sont les conditions de température et de pression favorisant la réaction de formation de l'ammoniac du point de vue thermodynamique ?
- 2.3.2 Comment justifier une température aussi haute pour la synthèse ?
- 2.3.3 Pourquoi une augmentation du pourcentage de gaz inertes est-elle défavorable ?

3. Bilan thermique aux bornes du réacteur de synthèse :

La réaction de synthèse est fortement exothermique. Le réacteur doit donc être refroidi pour que la température de la réaction soit maintenue à **400°C**. Le liquide réfrigérant est de l'eau liquide à 250°C sous 40 bar qui est transformée en vapeur saturée : **250°C, 40 bar**, à la sortie des échangeurs.

La température d'entrée des réactifs dans le réacteur est de **250°C**.

On supposera que le réacteur est alimenté avec 13 610 kmol/h de mélange et que l'on y forme 2 509 kmol/h d'ammoniac.

- 3.1. Calculer la puissance thermique libérée par la réaction de synthèse.
- 3.2. Calculer la puissance thermique à évacuer par le système de refroidissement.
- 3.3. Calculer le débit massique de vapeur d'eau saturante produite à 250 °C.
- 3.4. Cette vapeur doit être ensuite utilisée pour faire tourner des turboalternateurs. Peut-elle être utilisée telle quelle ?

On donne :

- Capacité thermique moyenne des réactifs : $\bar{C}_p = 29,5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{°C}^{-1}$
- Chaleur latente de vaporisation de la vapeur d'eau (250°C, 40 bar) : $L_V = 1715 \text{ kJ.kg}^{-1}$

4. Dimensionnement d'une colonne d'absorption d'ammoniac :

Afin d'être réutilisés dans la boucle de synthèse, les gaz de la ligne de purge doivent être débarrassés de l'ammoniac. Pour cela les gaz de purge sont lavés à contre-courant dans une colonne d'absorption à plateaux (**voir annexe II, à rendre avec la copie**) par une solution aqueuse d'ammoniac, à 0,1 % d'ammoniac en quantité de matière.

La colonne est prévue pour traiter environ 650 kmol/h de gaz à 20°C et sous 1,0 bar contenant 1,4 % d'ammoniac. Le rendement de l'absorption doit être de 90 %.

Les gaz sont supposés parfaits et occupent 24,0 L/mol à 20°C sous 1,0 bar.

- 4.1. A l'aide de la courbe d'équilibre, déterminer le pourcentage maximum d'ammoniac dans l'eau sortant de la colonne. En déduire le débit minimum d'eau pure correspondant.
- 4.2. La vitesse des gaz ne devant pas dépasser 0,5 m/s, calculer le diamètre à donner à cette colonne.
- 4.3. Quelles seraient les conséquences d'une augmentation de la pression dans la colonne d'absorption ?

5. Régulation de rapport sur le procédé :

Représenter sur le schéma de l'**annexe IV (à rendre avec la copie)**, la boucle de régulation de rapport entre les débits des lignes de purge et de recyclage afin d'éliminer les gaz inertes qui entrent dans le procédé avec les réactifs frais.