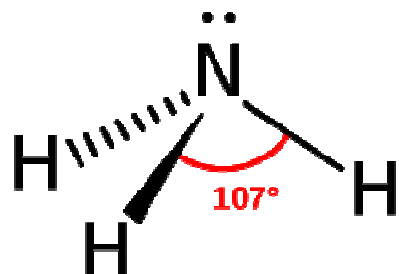


# Production du gaz ammoniac $\text{NH}_3$

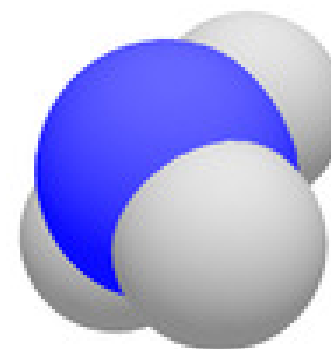
Synthèse bibliographique par Pr. A/Malek ROULA

## Références:

1. N. Glinka : Chimie générale, T1 & T2 ; Ed. Mir, 1984, Moscou
2. Lyalikov Yu. S, Klyachko Yu. A, Theoretical Foundations of Modern Chemical Analysis, Ed. Mir, 1980, Moscou
3. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Ammoniac>
4. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Proc%C3%A9d%C3%A9\\_Haber](https://fr.wikipedia.org/wiki/Proc%C3%A9d%C3%A9_Haber)
5. [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1931/bosch-bio.html](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1931/bosch-bio.html)
6. [https://en.wikipedia.org/wiki/Liquefaction\\_of\\_gases](https://en.wikipedia.org/wiki/Liquefaction_of_gases)
7. <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/nh3/txnh3.htm>
8. Techniques de l'Ingénieur: "Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique" : Réf : J6135 v1 , Jean-Paul MAZAUD , Juin 1997 .



L'ammoniac  $\text{NH}_3$  est un nitrure d'hydrogène.



Dans les conditions normales de température et de pression :

- \*) C'est un **gaz incolore**, d'odeur piquante et irritante, qui est **toxique** et **inflammable** mais qui s'allume difficilement.
- \*) Il est **soluble** facilement dans l'eau :  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$
- \*) Le gaz ammoniac est **corrosif** pour les yeux et les muqueuses des voies respiratoires et des poumons. Il est **mortel** à des concentrations élevées.

Apparence	gaz comprimé liquéfié, incolore à légèrement coloré, d'odeur âcre, intense, suffocante, irritante.
Propriétés chimiques	
Formule brute	$\text{NH}_3$
Masse molaire	$17,0305 \pm 0,0004 \text{ g/mol}$ ; H 17,76 %, N 82,25 %,
pKa	9,23
Propriétés physiques	
T° fusion	$-77,74 \text{ }^\circ\text{C}$
T° ébullition	$-33,35 \text{ }^\circ\text{C}$
Solubilité	dans l'eau à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ : $540 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ,
Masse volumique	$0,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $-33 \text{ }^\circ\text{C}$ , $0,817 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à l'état solide à $-79 \text{ }^\circ\text{C}$ $0,6813$ (gaz)
Densité ( $d_{\text{air}} = 1,0$ )	0,8
T° d'auto-inflammation	$651 \text{ }^\circ\text{C}$
Thermochimie	
$S_{\text{gaz}, 1 \text{ bar}}^0$	$192,77 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$
$\Delta_f H_{\text{gaz}}^0$	$-46,222 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ( $24,85 \text{ }^\circ\text{C}$ )
$\Delta_f H_{\text{liquide}}^0$	$-40,2 \text{ kJ/mol}$
$\Delta_{\text{vap}} H^\circ$	$19,86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1 atm, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )
$C_p$	$2\,105,6 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ( $200 \text{ }^\circ\text{C}$ )
PCS	$382,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , gaz)
PCI	$317,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

# UTILISATIONS DE $\text{NH}_3$

L'ammoniac trouve des applications importantes dans :

**\*) Production d'ammoniaque  $\text{NH}_4\text{OH}$ , de sels nitrates  $(\text{NO}_3)^-$ , des engrais agricoles nitrates et/ou à l'ammonium  $(\text{NH}_4)^+$ ;**

**\*\*) Production et synthèse de médicaments, peintures, polymères, matières synthétiques techniques et explosifs !!!**

**\*\*\*)  $\text{NH}_3$  est un excellent fluide (gaz) de réfrigération R717.**

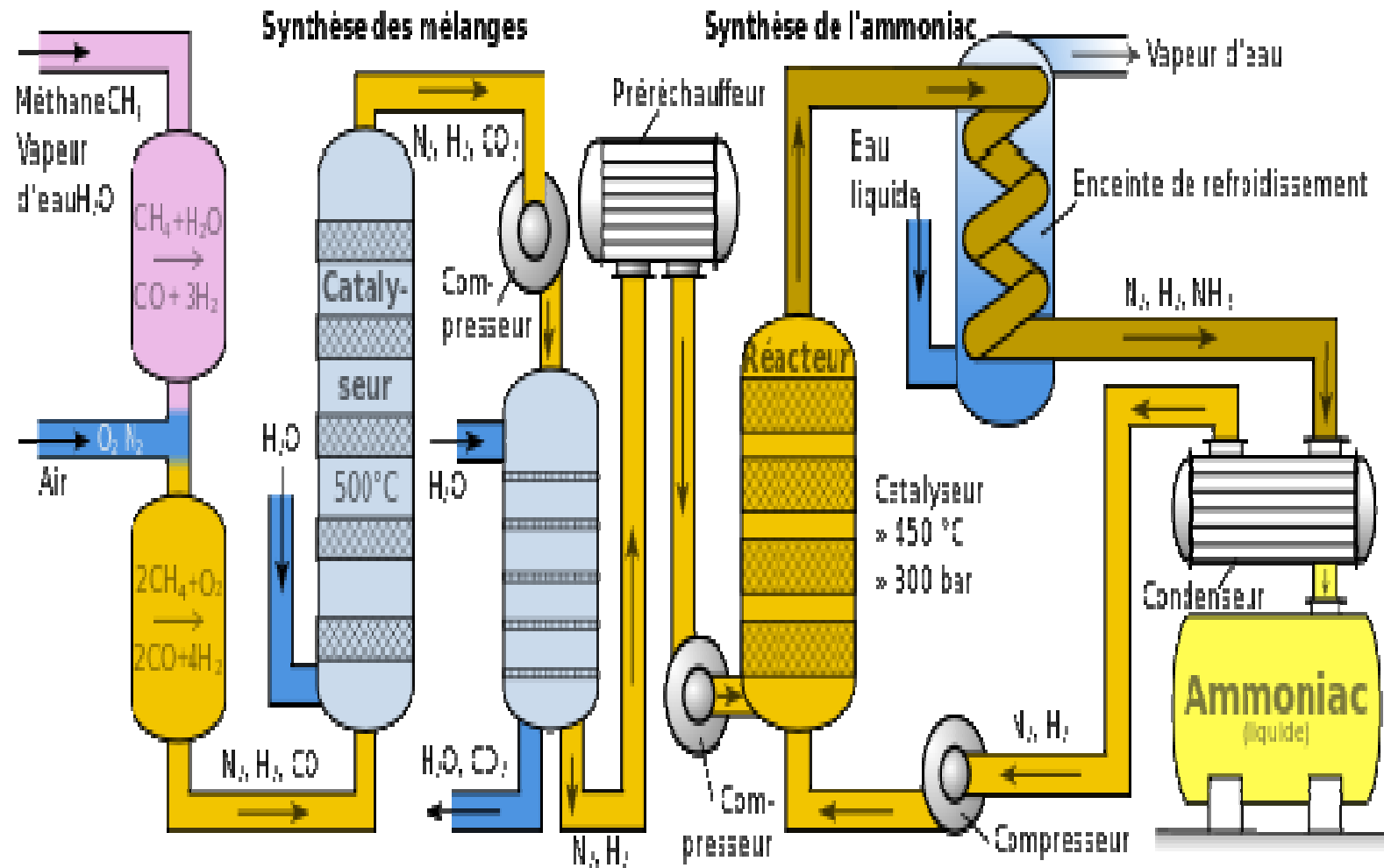
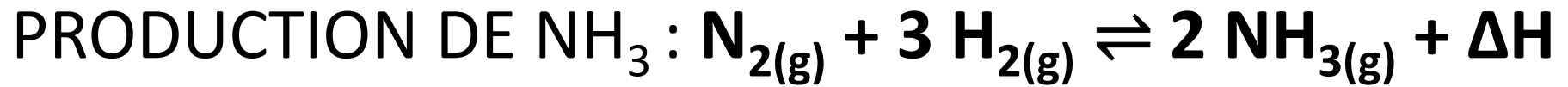
**La lettre R signifie réfrigérant.**

**7 : fluides frigorigènes d'origine inorganique**

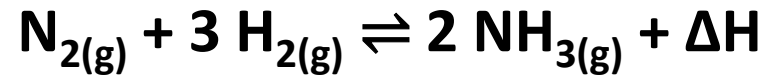
**17 : masse molaire  $M(\text{N}_{\text{H}_3})=17,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .**

**\*\*\*\*) Carburant : c'est un transporteur "d'hydrogène". Il peut être utilisé comme carburant dans des moteurs adaptés (il y en a encore des problèmes de corrosion, de catalyseur, d'additifs et de pollution).**

**\*\*\*\*\*) Détection des fuites : Du fait de son odeur particulière, une fuite d'ammoniac est facilement identifiable à l'odorat (le mercaptan pour détecter  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_3\text{H}_8$  comprend 15%  $\text{NH}_3$ ).**



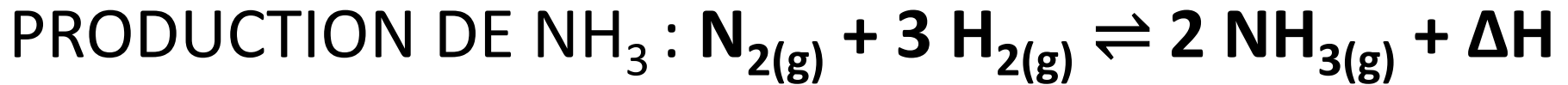
Pour produire 1 t de NH<sub>3</sub> il faut :



658 m<sup>3</sup> de N<sub>2</sub> + 1 974 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> mesurés à 1 bar et 25 °C.

Le diazote N<sub>2</sub> provient de l'air.

Le dihydrogène H<sub>2</sub> est obtenu par vaporéformage du méthane CH<sub>4</sub>



## 1. Production et purification de $\text{H}_{2(g)}$

**1.1. 1<sup>er</sup> Vaporéformage:** Le méthane purifié (sans Soufre mais en présence d'un catalyseur NiO) réagit ensuite avec de la  $(\text{H}_2\text{O})_{\text{vap}}$  :  $\text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + 3 \text{H}_{2(g)}$

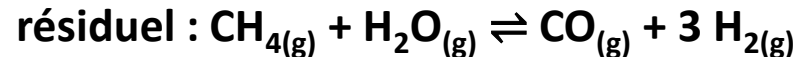
**A la sortie, la concentration en  $\text{CH}_4$  est approx. 11%**

**1.2. 2<sup>ème</sup> reformage** suit en ajoutant de l'air :

**1.2.a : Combustion de l'hydrogène avec l'oxygène de l'air**

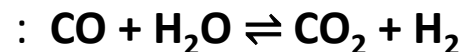
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$  ; réaction fortement exothermique soit  $t^\circ \sim 1500^\circ\text{C}$ .

**1.2.b :** La chaleur dégagée permet la réaction endothermique de vaporéformage du  $\text{CH}_4$



**A la sortie du réacteur de réformage secondaire, la concentration  $\text{CH}_4$  approx. 0,3%**

**1.3. La réaction "du gaz à l'eau"** permet d'obtenir plus de  $\text{H}_{2(g)}$  à partir du CO et de  $(\text{H}_2\text{O})_{\text{vap}}$



**1.4.** Le mélange gazeux passe alors dans un méthaneur , qui convertit la plupart du monoxyde de carbone restant en (méthane + vapeur) à recycler :  $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

**À la fin de ces étapes, tout le  $\text{CH}_4$  et une partie de  $(\text{H}_2\text{O})_{\text{vap}}$  ont été transformés en  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$**

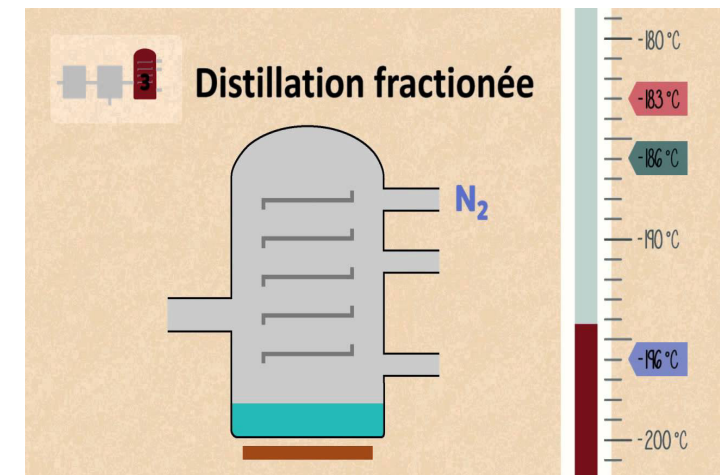
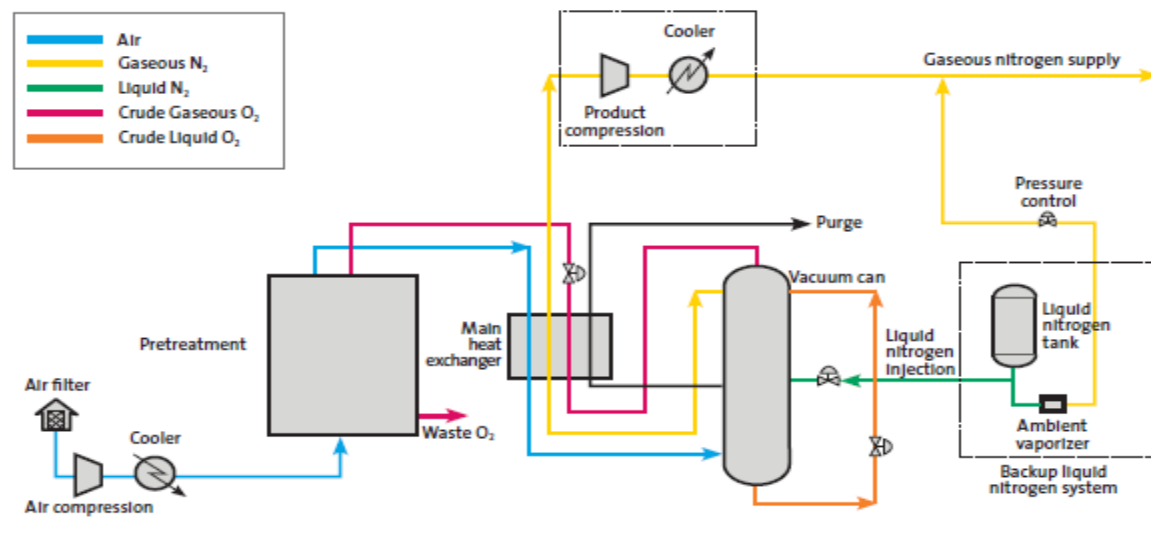
## 2. Extraction de $N_2$ à partir de l'air liquide

Opérations unitaires successives:  
pompage ; filtrage ; déshumidification ; purification chimique ;  
**LIQUEFACTION**

$t^{\circ}_{\text{liq.}}(\text{air}) = -180^{\circ}\text{C}$  ;  $t^{\circ}_{\text{liq.}}(\text{O}_2) = -182,96^{\circ}\text{C}$  ;  $t^{\circ}_{\text{liq.}}(\text{N}_2) = -195,79^{\circ}\text{C}$  ;

$t^{\circ}_{\text{liq.}}(\text{Ne}) = -246,05^{\circ}\text{C}$  ;  $t^{\circ}_{\text{liq.}}(\text{H}_2) = -252,76^{\circ}\text{C}$

Process description



### 3. Synthèse de $\text{NH}_3$ (dans le réacteur chimique)

Introduction du dihydrogène pur ( $\text{H}_{2(g)}$ ) ;

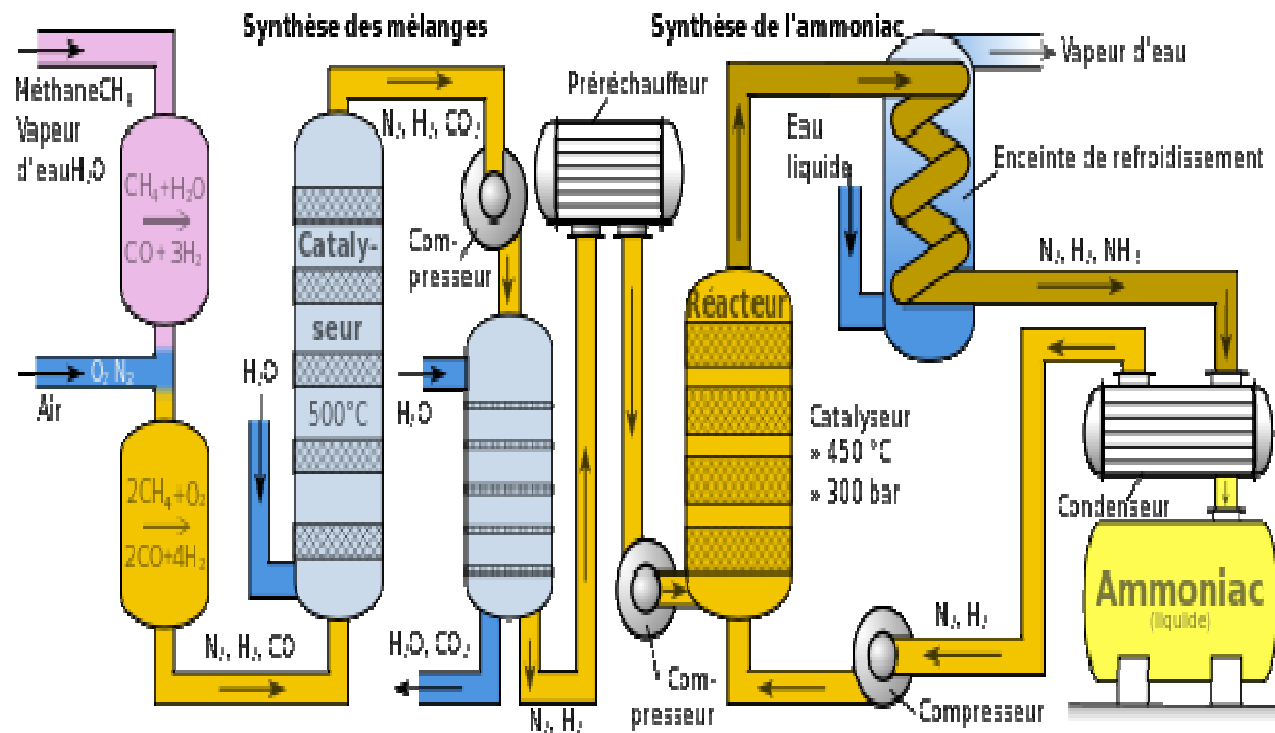
introduction du diazote ( $\text{N}_{2(g)}$ ) ;

synthèse de l'ammoniac ( $\text{NH}_{3(g)}$ ):

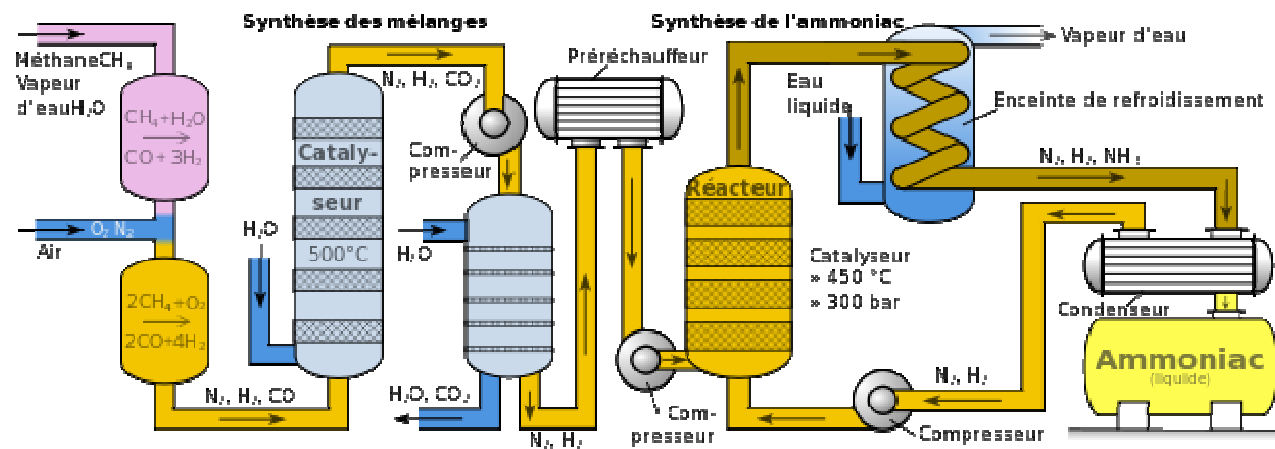


$$\Delta H^\circ = -92,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

$$P = (15 - 25) \text{ MPa} ; t^\circ = (300 - 550)^\circ\text{C}$$



## 4. Extraction (en aval du réacteur chimique)



4.1. Séparation des gaz  $NH_3$  des autres molécules ( $N_{2(g)}$  et  $H_{2(g)}$ ) par liquéfaction :  
 $t^\circ_{liq} NH_3 = - (33 - 78) ^\circ C$  ;  $t^\circ_{liq} N_2 = - 195,79 ^\circ C$  ;  $t^\circ_{liq} H_2 = - 252,76 ^\circ C$ .

4.2. Recyclage des gaz résiduels  $N_2$  &  $H_2$

**Conditions de rentabilité de production :**

$P > 200\text{ atm}$  ;  $t^\circ = [500 - 600] ^\circ C$  ;

Circulation permanente des gaz et des liquides sous haute pression ;  
Recyclage de la chaleur produite.

# Références

1. Glinka. N. N, Chimie générale, T1 & T2 ; Ed. Mir, 1984, Moscou
2. Lyalikov Yu. S, Klyachko Yu. A, Theoretical Foundations of Modern Chemical Analysis, Ed. Mir, 1980, Moscou .
3. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Ammoniac>.
4. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Proc%C3%A9d%C3%A9\\_Haber](https://fr.wikipedia.org/wiki/Proc%C3%A9d%C3%A9_Haber).
5. [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1931/bosch-bio.html](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1931/bosch-bio.html).
6. [https://en.wikipedia.org/wiki/Liquefaction\\_of\\_gases](https://en.wikipedia.org/wiki/Liquefaction_of_gases).
7. <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/nh3/texnh3.htm>.
8. Techniques de l'Ingénieur: "Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique" :  
Réf : J6135 v1 , Jean-Paul MAZAUD , Juin 1997.