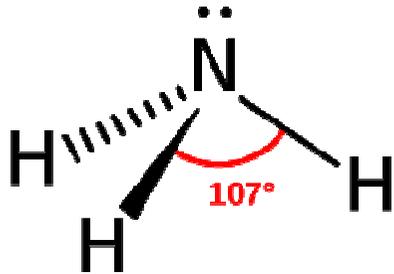


# Production du gaz ammoniac NH<sub>3</sub>

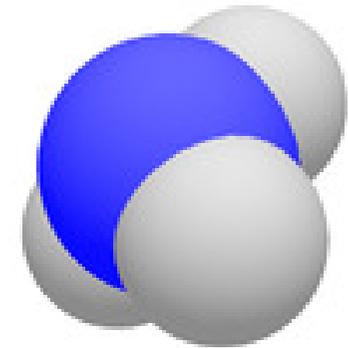
Synthèse bibliographique par Pr. A/Malek ROULA

## 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/texnh3.htm>
8. Techniques de l'Ingénieur: "Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique" : Réf : J6135 v1 , Jean-Paul MAZAUD , Juin 1997 .



L'ammoniac NH<sub>3</sub> 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.
<b>Propriétés chimiques</b>	
<u>Formule brute</u>	<u>NH<sub>3</sub></u>
<u>Masse molaire</u>	17,0305 ± 0,0004 g/mol ; H 17,76 %, N 82,25 %,
<u>pKa</u>	9,23
<b>Propriétés physiques</b>	
<u>T° fusion</u>	-77,74 °C
<u>T° ébullition</u>	-33,35 °C
<u>Solubilité</u>	dans l'eau à 20 °C : 540 g·l <sup>-1</sup> ,
<u>Masse volumique</u>	0,7 g·cm <sup>-3</sup> à -33 °C, 0,817 g·cm <sup>-3</sup> à l'état solide à -79 °C 0,6813 (gaz)
<u>Densité (d<sub>air</sub> = 1,0)</u>	0,8
<u>T° d'auto-inflammation</u>	651 °C
<b>Thermochimie</b>	
<u>S<sub>gaz, 1 bar</sub><sup>0</sup></u>	192,77 J/mol·K
<u>Δ<sub>f</sub>H<sub>gaz</sub><sup>0</sup></u>	-46,222 kJ·mol <sup>-1</sup> (24,85 °C)
<u>Δ<sub>f</sub>H<sub>liquide</sub><sup>0</sup></u>	-40,2 kJ/mol
<u>Δ<sub>van</sub>H<sup>0</sup></u>	19,86 kJ·mol <sup>-1</sup> (1 atm, 25 °C)
<u>C<sub>p</sub></u>	2 105,6 J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> (200 °C)
<u>PCS</u>	382,8 kJ·mol <sup>-1</sup> (25 °C, gaz)
<u>PCI</u>	317,1 kJ·mol <sup>-1</sup>

# UTILISATIONS DE NH<sub>3</sub>

L'ammoniac trouve des applications importantes dans :

**\*) Production d'ammoniaque NH<sub>4</sub>OH, de sels nitrates (NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, des engrais agricoles nitrates et/ou à l'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>;**

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

**\*\*\*\*) NH<sub>3</sub> est un excellent fluide (gaz) de réfrigération R717.**

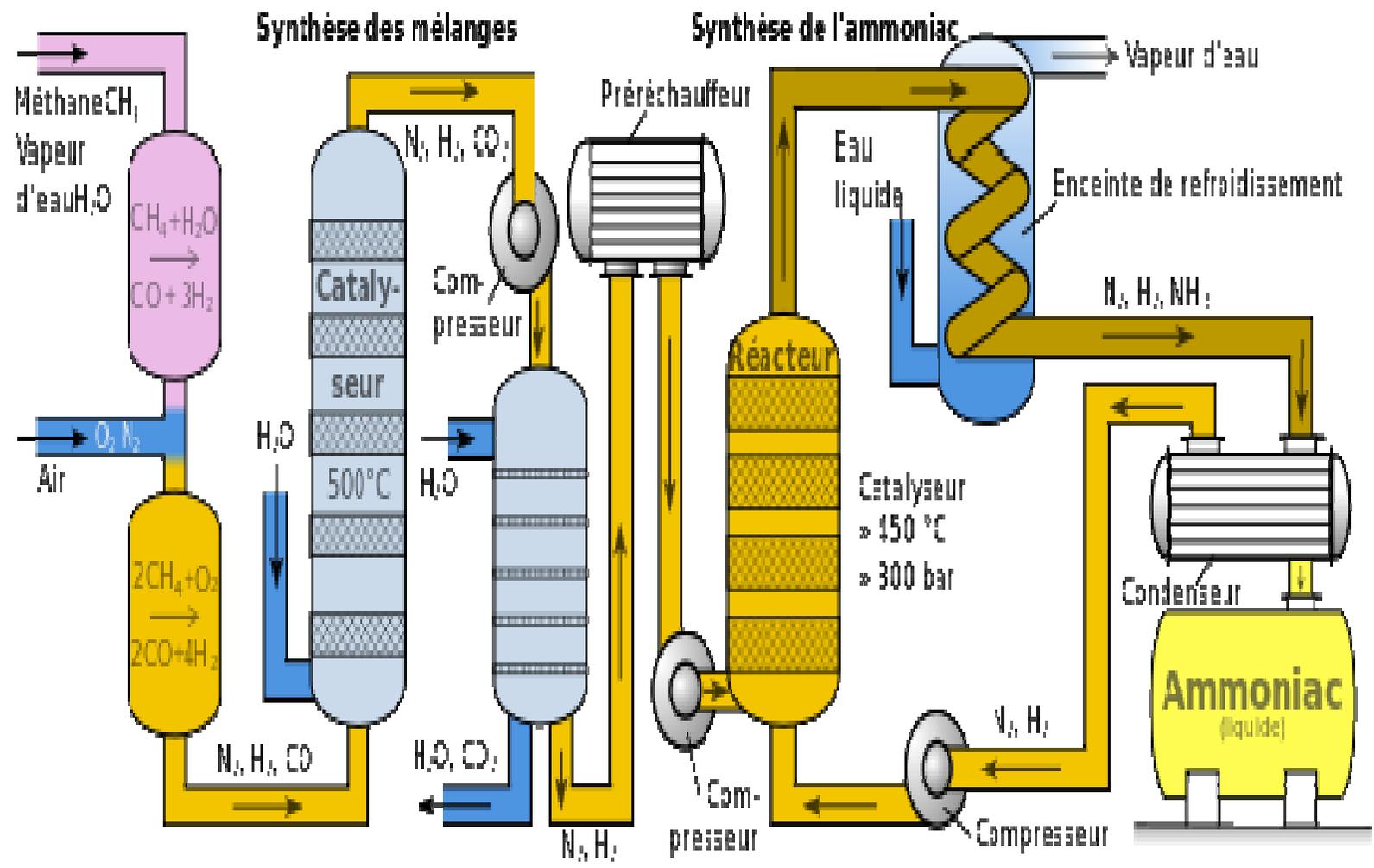
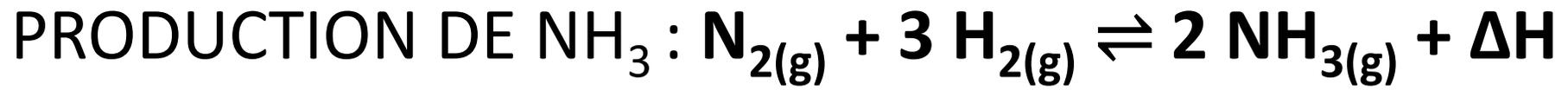
**La lettre R signifie réfrigérant.**

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

**17 : masse molaire M(N<sub>H3</sub>)=17,0 g.mol<sup>-1</sup>.**

**\*\*\*\*\*) Carburant : c'est un transporteur "d'hydrogène". Il peut être utilisé comme carburant dans des moteurs adaptés (il y 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 CH<sub>4</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> comprend 15% NH<sub>3</sub>).**



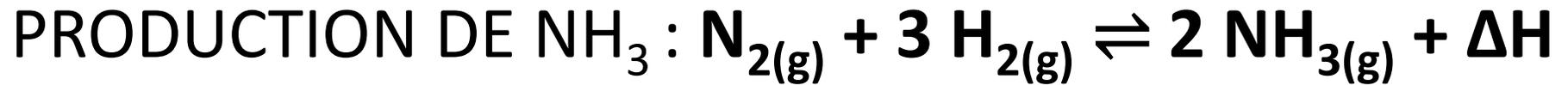
Pour produire 1 t de NH<sub>3</sub> il faut :



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 H<sub>2(g)</sub>

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

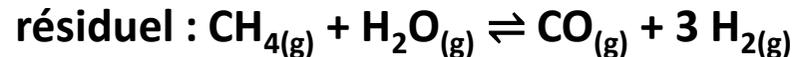
**A la sortie, la concentration en CH<sub>4</sub> est approx. 11%**

**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**

O<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub> → 2 H<sub>2</sub>O ; réaction fortement exothermique soit t° ~1500°C.

**1.2.b : La chaleur dégagée permet la réaction endothermique de vaporéformage du CH<sub>4</sub>**



**A la sortie du réacteur de réformage secondaire, la concentration CH<sub>4</sub> approx. 0,3%**

**1.3. La réaction "du gaz à l'eau"** permet d'obtenir plus de H<sub>2(g)</sub> à partir du CO et de (H<sub>2</sub>O)<sub>vap</sub>



**1.4.** Le mélange gazeux passe alors dans un méthaneur , qui convertit la plupart du monoxyde de carbone restant en (méthane + vapeur) à recycler : CO + 3 H<sub>2</sub> ⇌ CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O

**À la fin de ces étapes, tout le CH<sub>4</sub> et une partie de (H<sub>2</sub>O)<sub>vap</sub> ont été transformés en CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>**

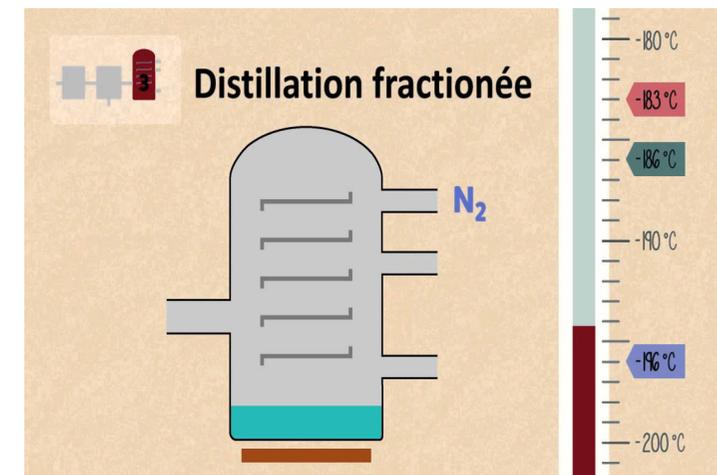
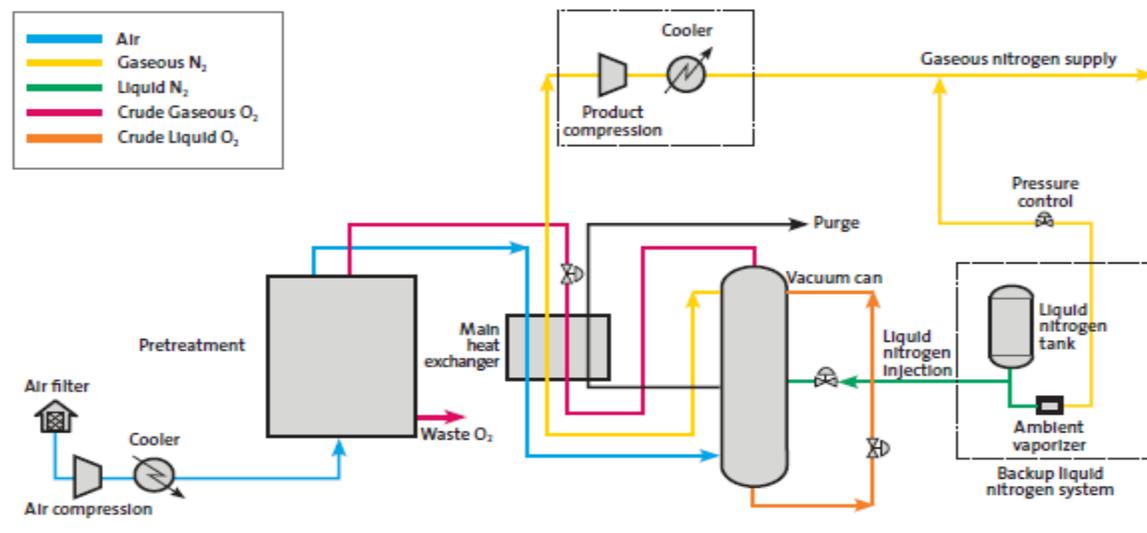
## 2. Extraction de N<sub>2</sub> à partir de l'air liquide

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

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

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

### Process description



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

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

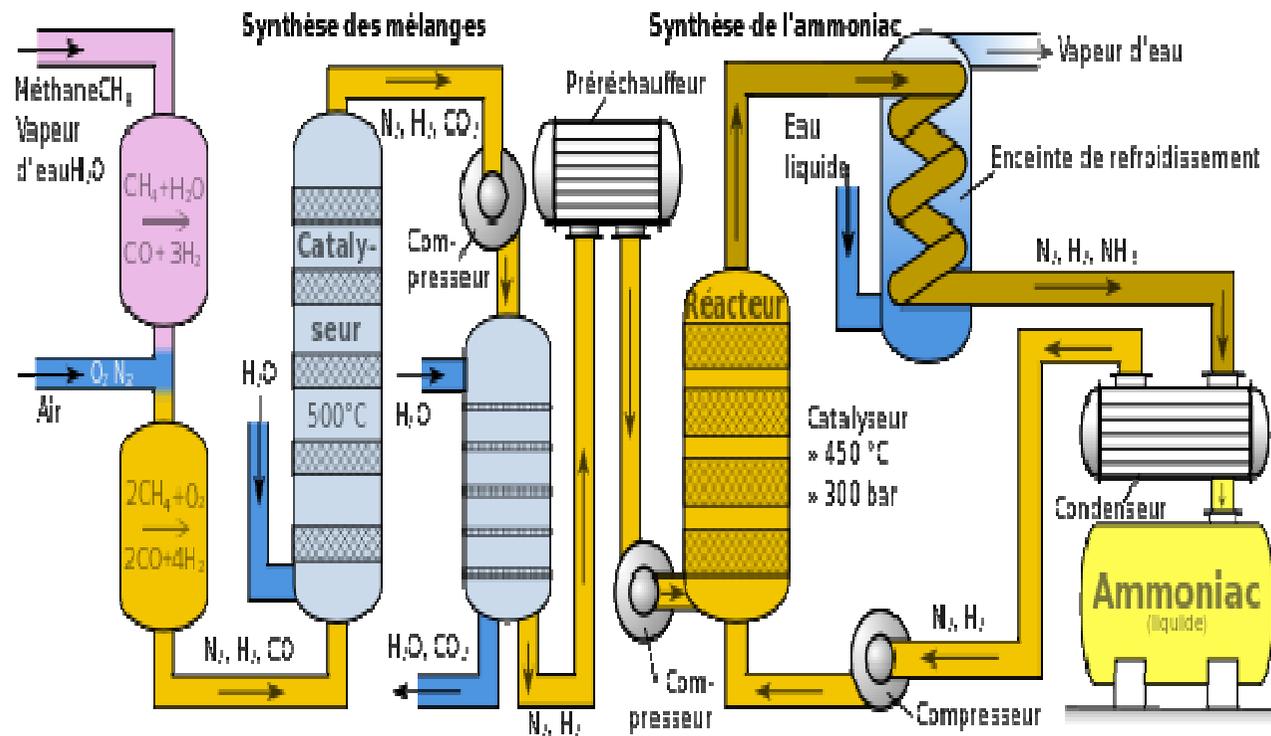
introduction du diazote ( $\text{N}_{2(g)}$ ) ;

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

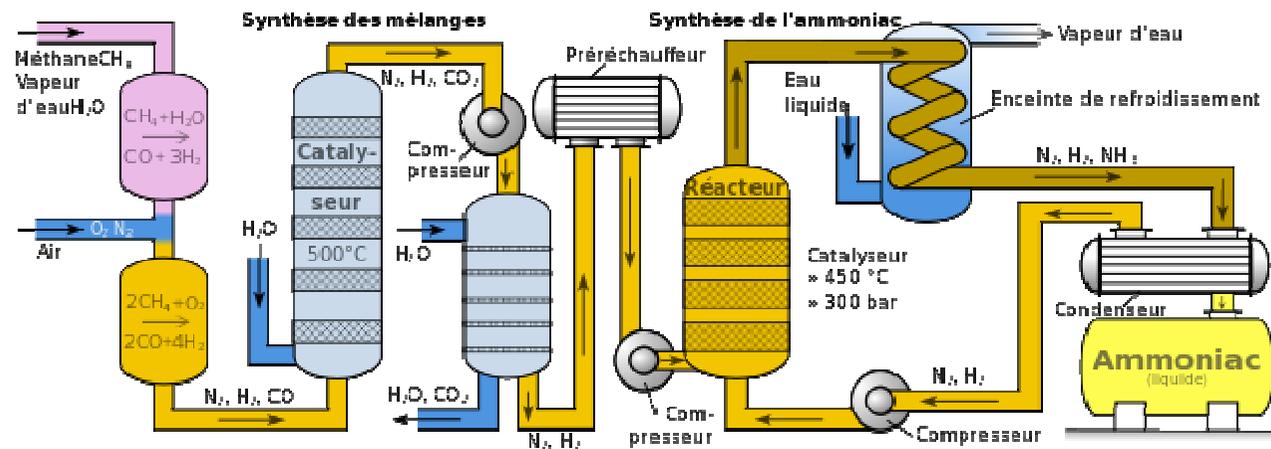


$$\Delta H^\circ = -92,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

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



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



4.1. Séparation des gaz  $\text{NH}_3$  des autres molécules ( $\text{N}_{2(\text{g})}$  et  $\text{H}_{2(\text{g})}$ ) par liquéfaction :  
 $t^\circ_{\text{liq}} \text{NH}_3 = - (33 - 78) ^\circ\text{C}$  ;  $t^\circ_{\text{liq}} \text{N}_2 = - 195,79 ^\circ\text{C}$  ;  $t^\circ_{\text{liq}} \text{H}_2 = - 252,76 ^\circ\text{C}$ .

4.2. Recyclage des gaz résiduels  $\text{N}_2$  &  $\text{H}_2$

**Conditions de rentabilité de production :**

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

**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/txnh3.htm>.
8. Techniques de l'Ingénieur: "Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique" : Réf : J6135 v1 , Jean-Paul MAZAUD , Juin 1997.