

CHAPITRE IV

LES GRANDES SYNTHÈSES MINÉRALES

I. L'ammoniac

1. Quelques propriétés

L'ammoniac est une substance à tendance basique mais il n'est pas tellement réactif, ni très inflammable, les limites d'explosibilité dans l'air se situent entre 15 et 25% en volume. L'ammoniac joue un rôle essentiel dans la nature car l'azote intervient, sous forme combinée, dans tous les processus de métabolisme.

L'ammoniac est gazeux à température ordinaire ce qui est toujours un inconvénient pour le stockage. Des équipements cryogéniques seront souvent nécessaires pour stocker ou transporter l'ammoniac. Il est en général stocké anhydre dans des réservoirs en acier (NH₃ attaque le cuivre) à -33 C et à pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique (1.04 bars).

Bien que gazeux, l'ammoniac a beaucoup d'affinité pour l'eau. En solution ou gazeux, il est malgré tout assez irritant et corrosif pour la peau. Heureusement son odeur puissante le rend vite détectable (déjà à 20 ppm) ce qui permet d'agir (fuir) vite. L'ammoniac est aussi fort suffocant mais il ne provoque des lésions graves qu'à concentration importante (> 1000 ppm) et/ou que pour un certain temps d'exposition (environ une demi heure). Dans le cas d'exposition, on doit laver à l'eau les parties touchées.

2. Production

Il est à noter que la synthèse d'ammoniac repose sur un "vieux" procédé de chimie minérale mis au point industriellement par HABER et BOSCH.

On doit y distinguer 5 étapes principales :

- le **reformage** (primaire et secondaire),
- la **conversion** CO → CO₂ (réaction shift),
- l'enlèvement du CO₂ ou **décarbonatation**
- la **méthanation** (élimination du CO et du CO₂),
- la compression et la **synthèse** (boucle de synthèse).

Le principe du procédé de synthèse de l'ammoniac consiste à faire réagir dans des proportions rigoureusement stœchiométriques (rapport molaire : H₂/N₂ = 3) le diazote de l'air et le dihydrogène suivant la réaction équilibrée suivante :

$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3 \quad r \ 400 \text{ C} \ \Delta H \ \Delta D = - 54 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (pour une mole de NH}_3 \text{ formée)}$$

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 :

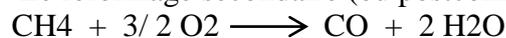
a- Reformage du méthane : Il est réalisé en deux étapes :

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



f

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.

C'est surtout l'hydrogène qui est seul visé, les quantités de CO et de CO₂ devront être éliminées par la suite.

Pour favoriser le reformage, il faut surtout travailler à haute température et à basse pression. Le reformage se fera donc dans un four chauffé par un combustible (souvent le gaz naturel aussi).

La température de travail est de l'ordre de 850 C, elle doit être la plus élevée possible mais on est limité par la résistance même des tubes et par les réactions de formation de coke (le cokage est favorisé aux hautes températures). Le compromis fait que la pression de travail est fixée à environ 25-30 bars.

Le gaz est ensuite dirigé vers le reformage secondaire et mélangé avec de l'air dont le débit est réglé pour obtenir un rapport N₂/H₂ = 1/3.

b- La conversion du CO : est basée essentiellement sur la réaction dite du gaz à l'eau :

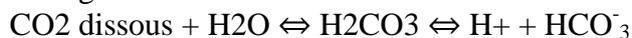
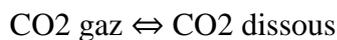


Cette réaction est favorisée par une diminution de la température, la pression n'ayant pas d'influence sur la conversion à l'équilibre.

c- La décarbonatation : repose sur l'absorption de gaz dans une solution liquide, cette méthode est favorisée par des pressions élevées et des températures plus basses.

Pour abaisser sa température, le gaz passe donc encore dans une chaudière de récupération avant la zone de décarbonatation où le CO₂ devra être absorbé par des solutions basiques notamment de NaOH ou de carbonates (Na₂CO₃ ou surtout K₂CO₃) ou encore d'éthanolamines.

On a les réactions suivantes :



Si le H⁺ et le HCO₃⁻ sont consommés par une base, l'ensemble des réactions est déplacé vers la droite et la solubilité du CO₂ s'en trouve augmentée. Plus la base sera forte, plus l'équilibre sera déplacé.

d- La méthanation est la dernière étape de purification avant la compression et la synthèse. Le peu de CO et de CO₂ restant (0.5% maximum au total) sont retransformés en méthan.

Le principe est inverse à celui du reformage, il est basé sur les réactions :



e- La boucle de synthèse est le coeur de l'installation puisqu'elle conduit à la constitution de l'ammoniac.



Cette réaction est favorisée par les basses températures et les pressions élevées.

La boucle de synthèse travaille à des pressions variant de 200 à 300 bars.

Les températures se situent dans le domaine 400 à 500C et le catalyseur est à base de fer α (Fe₃O₄ réduit par H₂ dans le réacteur et déposé sur alumine).

3. Utilisation

L'ammoniac est le **vecteur** porteur d'azote car il intervient dans la synthèse industrielle des autres substances azotées.

La plus grande partie de l'ammoniac (jusqu'à 75% et plus) est consommée par l'industrie des engrais, le reste étant utilisé dans la chimie plus fine (colorants, fibres, produits pharmaceutiques, insecticides, produits d'entretien, etc.) mais aussi pour la fabrication d'acide nitrique.

II- Acide nitrique :

1. Quelques propriétés

L'acide nitrique est du type acide, comme son nom l'indique, ce qui implique aussi du nitrate d'hydrogène dans de l'eau. C'est un acide plutôt très fort, c'est-à-dire corrosif, ce qui en fait un produit très dangereux. L'acide pur ou nitrate d'hydrogène est incolore, liquide et hygroscopique. Il contient de l'azote au degré d'oxydation +5.

Formule : HNO₃

Masse moléculaire : 63 kg kmol⁻¹

II.4 Applications

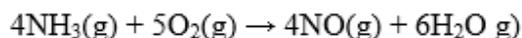
L'acide nitrique est généralement utilisé sous forme de solution aqueuse dans :

- la fabrication d'explosifs, d'engrais, de produits pharmaceutiques, photographiques et colorants,
- des procédés d'oxydation, de nitration,
- la préparation des sels de nitrates métalliques et organiques

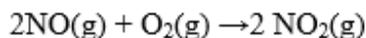
II.5 Production

La préparation industrielle de l'acide nitrique se fait selon le procédé d'Ostwald qui est composé de 3 étapes :

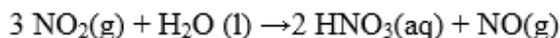
1. oxydation de l'ammoniac par l'oxygène en présence de platine utilisé comme catalyseur



2. oxydation du monoxyde d'azote par l'oxygène



3. dissolution du dioxyde d'azote dans l'eau



Le monoxyde d'azote est recyclé.

II. L'acide sulfurique

1. Quelques propriétés

L'**acide sulfurique** est un acide très dangereux, probablement le plus dangereux, très hygroscopique (il absorbe même l'eau de l'atmosphère) et très corrosif. Il contient du soufre présent sous forme de SO₃ combiné avec de l'eau. L'acide sulfurique est un liquide incolore, visqueux et très peu volatil.

Quelques propriétés :

Formule : H₂SO₄

Masse moléculaire : 98 kg kmol⁻¹

Totalement soluble dans l'eau

2. Utilisation

Les applications de l'acide sulfurique dans l'industrie sont nombreuses et diverses car le soufre intervient dans de nombreuses fabrications. Comme domaines, on peut citer :

- les engrais minéraux (superphosphate) 60%
- la préparation des métaux 5%
- le raffinage du pétrole 5%
- les détergents, les insecticides et fongicides 10%
- les colorants 3%
- les tissus 3%
- les matières plastiques 3%
- les explosifs 3%

L'acide sulfurique est vraiment l'acide le plus utilisé. Il est employé comme solvant, comme déshydratant, comme catalyseur, comme absorbant et bien sûr comme réactif.

3. production d'acide sulfurique

Le principe du procédé peut se résumer comme suit :

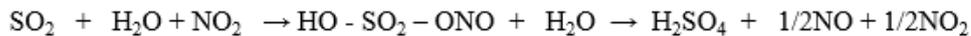
Combustion : matière contenant du soufre + O₂ → SO₂ + autres
(S, H₂S, FeS₂, PbS, CuS, ZnS)

Peroxydation : SO₂ + 1/2 O₂ → SO₃ ΔHR = -98.9 kJ mol⁻¹

Absorption : SO₃ + H₂O → H₂SO₄ ΔHR = -132.4 kJ mol⁻¹

- Procédé « des chambres de plomb »

Le procédé moderne « Petersen » des chambres de plomb correspond à la réaction entre le dioxyde de soufre et l'eau en présence du dioxyde d'azote pris comme catalyseur selon les réactions suivantes:



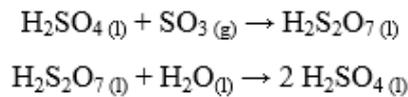
Le procédé des chambres de plomb fournit un acide sulfurique moins concentré et contenant plus d'impuretés, utilisé dans la fabrication des superphosphates.

- Procédé de contact

Le « procédé de contact » est le procédé industriel mis en œuvre actuellement. Il est composé de trois phases :

1. purification du dioxyde de soufre, nécessaire pour éviter l'empoisonnement du catalyseur par des impuretés contenues dans l'air,
2. oxydation de SO₂ en présence de V₂O₅ utilisé comme catalyseur,
3. le trioxyde de soufre (SO₃) est ensuite refroidi dans un échangeur thermique et recueilli dans une tour d'absorption où il est dissous dans de l'acide sulfurique concentré afin de produire de l'oléum.

L'acide sulfurique est ensuite obtenu par hydratation de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (l) (rendement moyen de 30 %) :



- Préparation en laboratoire

L'acide sulfurique peut être préparé en petite quantité en faisant brûler du soufre pour produire du dioxyde de soufre SO_2 et ce dernier est oxydé par le peroxyde d'hydrogène. Les réactions mise en jeu sont les suivantes :



IV.L'acide phosphorique

1. Quelques propriétés

L'acide phosphorique pur ou phosphate d'hydrogène ou encore acide orthophosphorique est une substance solide blanche. Il contient le phosphore P, qui est un élément nécessaire dans tous les phénomènes de croissance animale ou végétale. Le phosphore intervient comme constituant principal dans la constitution de l'ARN et de l'ADN.

Formule : H_3PO_4

Masse moléculaire : 98 kg kmol⁻¹,

2. Utilisations

L'acide phosphorique est principalement utilisé pour faire des engrais, d'ailleurs plus de 80% de la production y passe. Les autres débouchés se trouvent dans les détergents synthétiques (dentifrices, poudres à lessiver par exemple), la métallurgie (traitement des métaux contre la corrosion), l'industrie textile (pigments), l'alimentation (donne un goût acide comme peut le faire l'acide acétique et l'acide citrique, noté E338), etc.

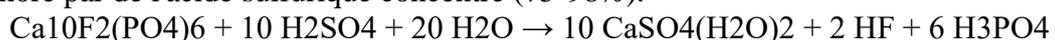
3. Procédés

L'acide phosphorique est produit de deux manières :

- par **voie humide**, il s'agit d'une mise en solution de minerais de phosphates par de l'acide suffisamment fort, c'est le procédé le plus utilisé,
- par **voie sèche**, à l'instar des procédés de fabrication d'acide nitrique et d'acide sulfurique, par oxydation de phosphore suivi d'absorption, c'est un procédé plus onéreux.

a-Procédé par voie humide

Les procédés industriels humides sont basés sur l'attaque de minerais naturels contenant du phosphore par de l'acide sulfurique concentré (75-98%).



Cette réaction est globalement exothermique et elle se déroule dans un grand réacteur cuve parce que tout se passe en phase liquide vu que l'acide d'attaque est liquide.

Après la réaction, on passe à une phase de filtration qui sert à éliminer les sulfates non solubles comme CaSO_4 . Le mélange filtré, contenant l'acide phosphorique, n'est pas très riche en phosphore (30% de P_2O_5 ou 41.4% de H_3PO_4) et les traitements ultérieurs visent à séparer et purifier l'acide obtenu. On peut passer de 42% en poids de H_3PO_4 à 62%, voire 75%, mais cela dépend typiquement des procédés.

b- Procédé par voie sèche

Les procédés industriels par voie sèche sont plutôt basés sur des réactions en phase gazeuse. La première étape est naturellement d'obtenir le phosphore sous forme élémentaire (P₄ par ailleurs ou phosphore blanc, T_f = 33 C et T_b = 280 C).

Pour extraire le phosphore sous sa forme élémentaire à partir de minerai, (Ca₃(PO₄)₂), on doit d'abord faire une **réduction** de ce minerai dans un four électrique. Comme en métallurgie, on utilise du coke comme réducteur et la réaction se passe dans le four à une température moyenne supérieure à 1500 C (voire jusque 2000 C). Le phosphore obtenu est ensuite oxydé par l'oxygène (1200-1300 C) dans un autre réacteur, puis absorbé par de l'eau.

- Réduction



La silice joue un rôle de fondant, elle retient les métaux sous forme de silicates et elle conduit à la formation d'un laitier facile à séparer.

- Combustion - Peroxydation



- Absorption

