

Préparation du gaz pour la synthèse de l'ammoniac

La préparation du gaz de synthèse de l'ammoniac doit répondre à trois impératifs :

- être économique, en particulier sur le plan de la consommation énergétique,
- purifier suffisamment le gaz pour ne pas empoisonner le catalyseur de synthèse,
- permettre d'avoir le rapport optimal azote/hydrogène.

Les matières premières possibles sont : le charbon, le naphta, le fuel, les gaz de cokerie, le gaz d'électrolyse et le gaz naturel. Aujourd'hui, toutes les nouvelles installations en Europe de l'Ouest se font à partir de méthane ou de gaz naturel pour des raisons d'économie, ce qu'illustre le tableau suivant.

	Gaz nat.	Naphta	Fuel	Charbon
Investissement relatif	1,0	1,18	1,5	2,0
Consom. d'énergie relative	1,0	1,05	1,11	1,45

Tableau donnant l'investissement et la consommation en fonction de la matière première utilisée pour un atelier de 1 000 tonnes/jour.

Aussi la part du gaz naturel ne cesse de croître pour dépasser 80 % en 1990 pour une capacité totale de fabrication d'ammoniac de 110 millions de tonnes. Nous nous contenterons d'approfondir la purification à partir du gaz naturel qui est la seule matière première aujourd'hui utilisée en France (figure). Toutes les opérations successives de catalyse se passent en série à des pressions de l'ordre de 32-28 bar.

Désulfuration

On élimine catalytiquement les mercaptans en H₂S selon un procédé analogue à l'HDS des gasolés (voir fiche n° 3). Les catalyseurs utilisés sont des solides à base de molybdène associé au cobalt, au nickel ou au cuivre. Le sulfure d'hydrogène est ensuite absorbé sur ZnO dans deux réacteurs en série :



Le choix et la durée de vie des catalyseurs dépendent de la teneur en soufre et de l'encombrement des matériels.

Reformage primaire (préparation de l'hydrogène)



La réaction est endothermique ($\Delta H = + 206 \text{ kJ. mol}^{-1}$). La formation d'hydrogène et de CO est favorisée par une température élevée, un rapport vapeur/gaz élevé et une pression basse. En même temps, on a la réaction équilibrée : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ($\Delta H = - 41 \text{ kJ. mol}^{-1}$). La réaction se fait dans des tubes (200 à 400 par four) de 10-12 m de longueur et de diamètre intérieur compris entre 90 et 140 mm.

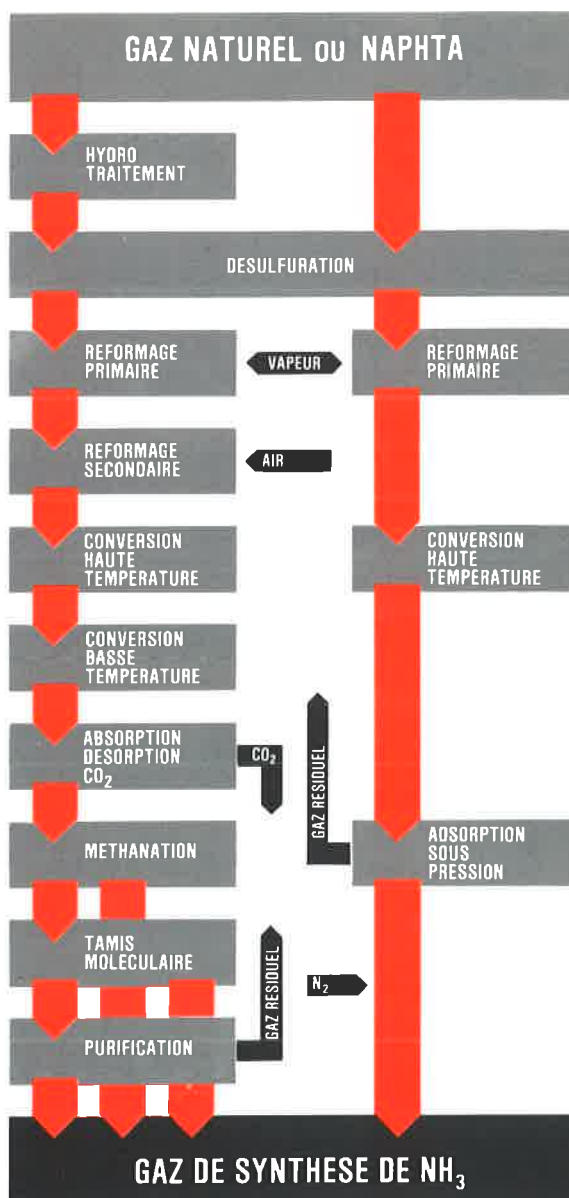


Figure - Schémas de principe de la préparation du gaz pour la synthèse de l'ammoniac à partir du gaz naturel ou du naphta. La préparation nécessite des ateliers plus ou moins complexes (voie de gauche ou voie de droite) en fonction des procédés et des matières premières utilisées.

Les fours récents comprennent des tubes peu épais (10-12 mm) en maunaurite 36 X. Les catalyseurs étaient traditionnellement des anneaux Raschig en alumine imprégnés par du nickel à environ 10 à 12 %. Depuis une dizaine d'années, les fabricants de catalyseurs proposent des formes originales (roues dentées, barillet de revolver, anneaux percés de plusieurs trous, anneaux à croisillons, etc.) destinées à améliorer les transferts de chaleur et à minimiser la perte de charge, ainsi que des promoteurs nouveaux (La). La seconde évolution concerne le rapport vapeur/gaz qu'on maintenait au-dessus de 3,5 au début des années 80 et qu'on diminue vers 2,8 à 2,5 pour économiser l'énergie. L'inconvénient majeur est le risque de formation de dépôts carbonés qui peut réduire considérablement la durée de vie du catalyseur (4 à 8 ans pour un rapport vapeur/gaz > 2,8). L'effort actuel de recherche porte sur l'amélioration de la résistance au cokage sous faible pression de vapeur d'eau.

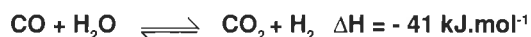
Reformage secondaire (combustion du CH₄ résiduel et introduction d'azote)

Selon les procédés, le taux de méthane en sortie de réformage primaire est variable, mais généralement il est de l'ordre de 7,5 % pour une température voisine de 830 °C. On rajoute de l'air en quantité telle que l'azote contenu donnera en synthèse le bon rapport H₂/N₂. L'oxygène brûle une partie du gaz introduit et la température avoisine alors 1 100 à 1 200 °C. Le catalyseur, aluminat de calcium ou nickel (12 à 20 %) déposé sur alumine en anneaux Raschig de gros diamètre (10 à 16 mm), doit, ainsi que tout le four, être exempt de silice pour éviter le dépôt ultérieur nuisible aux transferts de chaleur (durée de vie : 5 à 10 ans).

Dans les procédés les plus récents, économes en énergie, on augmente la « part » de reformage secondaire (exothermique) puis on élimine, avant la synthèse, l'excédent d'azote pour revenir à la stoechiométrie.

Conversion du monoxyde de carbone

Après refroidissement des gaz à la sortie du reformage secondaire, la concentration de CO oscille autour de 10-15 % selon les procédés. On transforme ce monoxyde de carbone en dioxyde de carbone :



La réaction est généralement effectuée en deux étapes, à température de plus en plus basse.

a) Conversion haute température (COHT)

La conversion haute température se fait à environ 320-370 °C sur un catalyseur massique pastillé de type Fe₂O₃-Cr₂O₃ coprécipité. La diminution du rapport H₂O/hydrocarbure qui favorise l'apparition de méthanol et d'amines (mono-, di-, et triméthylamine) a conduit à des développements

récents tendant à réduire la formation de ces sous-produits gênants pour l'environnement lors de l'élimination ultérieure de CO₂. En outre, on tend à réduire la teneur résiduelle en soufre des catalyseurs commerciaux pour minimiser l'empoisonnement initial des catalyseurs de COBT. Les catalyseurs sont placés dans des réacteurs à plusieurs étages. Leur durée de vie est de 4 à 6 ans.

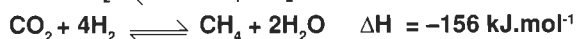
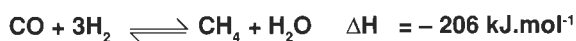
b) Conversion basse température (COBT)

La transformation des 2 à 3 % de CO résiduel en CO₂ se fait à 205-240 °C sur des catalyseurs massiques CuO/ZnO/Al₂O₃ avec comme promoteur les alcalins, à des concentrations variables comprises entre 20 et 40 % en poids pour chacun des oxydes. Ils permettent d'amener la concentration résiduelle en CO à une teneur inférieure à 0,2 %. Les catalyseurs sont très actifs mais sensibles au soufre et au chlore et sont souvent précédés d'un réacteur de garde by-passable contenant le plus souvent le même catalyseur susceptible d'être remplacé en marche. Dans la chaîne ammoniac, c'est ce catalyseur qui représente la plus grosse dépense en catalyseur rapportée à la tonne d'ammoniac fabriquée (durée de vie : 1 à 5 ans).

Absorption/désorption de CO₂ et méthanation

Avant la boucle de synthèse, il faut éliminer totalement tous les composés oxygénés, poisons du catalyseur de synthèse, en particulier CO, CO₂, O₂ et H₂O, puis il peut être économique d'éliminer les composés inertes, en particulier le méthane et l'argon. La majeure partie du CO₂ est éliminée par absorption/désorption dans des solutions aqueuses de carbonate de potassium additionné d'activateurs divers (procédés Benfield, Giammarco-Vetrococke, Catacard, Carbosolvan, Carsol...). Dans d'autres cas, on utilise des éthanolamines.

En général, malgré la consommation d'hydrogène, les oxydes de carbone sont transformés en méthane sur un catalyseur supporté contenant environ 20 à 40 % de nickel à des températures de 250 à 350 °C, mais pouvant à des concentrations plus fortes en CO₂, dépasser 500 °C. Les réactions de méthanation sont :



Le catalyseur de méthanation est très stable et robuste (durée de vie : 10 à 20 ans).

Purification finale

Après la méthanation, le gaz contient encore au maximum 5 à 10 ppm de CO-CO₂. Dans de nombreuses installations on se contente de faire ensuite passer le gaz dans la boucle de synthèse dans une zone où, par lavage à l'ammoniaque, on élimine l'eau résiduelle. Dans d'autres cas, on purifie le gaz de synthèse sur tamis moléculaire (PSA), par séparation cryogénique (procédé Braun), ou par lavage à l'azote liquide.

Pour en savoir plus :

(1) SRI International, Process Economies Program, Ammoniac Report.

(2) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Ammonia, vol. A2.