



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université 20 Août 1955 –SKIKDA

Faculté de Technologie

Département de Pétrochimie et de Génie des procédés

Support de cours

***Procédés industriels de
chimie minérale de base***

Proposer par : Dr KRID FERAL

Le26/04/2015

Année universitaire 2014/2015

Sommaire	page
<i>Introduction</i>	01
<i>Chapitre 1 : BILAN matière et énergétiques</i>	02
1. Principe de base	02
2. Relation fondamentale du génie chimique	03
2.2. Principe de conservation.....	04
3. Application de la formulation aux bilans matières.....	07
4. Application de la formulation au bilan d'énergie.....	10
4.1. L'énergie cinétique	11
4.2. L'énergie potentielle.....	11
4.3. L'énergie interne.....	11
4.4. La chaleur	12
4.5. Le travail.....	12
<i>Chapitre 2 : L'eau – ses utilisations-son traitements</i>	18
L'eau.....	18
1. Utilisation industrielle.....	18
2. Ressource.....	19
2.1. Les eaux souterraines.....	19
2.2. Les eaux de surfaces.....	19
3. Qualité de l'eau.....	20
3.1. Le titre hydrotimétrique	20
3.2. Le titre alcalimétrique.....	21
3.3. la turbidité	22
4. Problèmes créés par l'utilisation industrielle de l'eau.....	23
4.1. Dépôts	24
4.2. Erosion.....	25
4.3. Développements bactériologique.....	25
4.4. pollution	25
5. Traitement des eaux.....	26

5.1. Désinfection.....	26
5.2. Filtration	27
5.3. Coagulation ou floculation.....	27
5.4. Sédimentation ou décantation.....	28
5.5. Adoucissement de l'eau.....	28
6. Résines échangeuse d'ions.....	29
6.1. Elimination de la dureté de l'eau.....	33
6.2. Déminéralisation.....	35
Chapitre : L'air dans l'industrie chimique	39
1. L'air dans l'industrie chimique.....	39
2. Liquéfaction de l'air	40
2.1. La purification	40
2.2. La réfrigération.....	41
Chapitre 4 : Filière de l'azote.....	46
1.L'ammoniac	46
1.1. Quelques propriétés.....	46
2. Utilisation et obtention.....	47
3. Les procédés de production de l'ammoniac.....	47
3.1. Obtention du mélange.....	47
3.2. Phases Ia et Ib : le reformage	48
3.3. Phase II : la conversion de monoxyde de carbone.....	49
3.4. Phase III : la décarbonatation.....	50
3.5. Phase IV : la méthanation.....	52
3.6. Phase V : la compression et la synthèse.....	53
4. L'acide nitrique	54
4.1Utilisation et obtention.....	56
5. Les procédés classiques de production de l'acide nitrique.....	57
5.1. Oxydation de l'ammoniac.....	57

5.2. Péroxydation du monoxyde d'azote.....	58
5.3. Adsorption des oxydes d'azote.....	58
Chapitre 5 : Filière du soufre.....	61
1. Le soufre.....	61
2. Extraction du soufre à l'état natif.....	62
2.1. Extraction minière traditionnelle.....	62
2.2. Procédé FRASCH.....	63
2.3. Traitement du gaz naturel et du pétrole (procédé claus).....	64
3. Production de dioxyde de soufre par traitement des sulfures minéraux.....	67
4. Le dioxyde de soufre.....	67
5. l'acide sulfurique	68
5.1. Les procédés de production d'acide sulfurique.....	70
5.2. Aspect économique.....	72
Chapitre 6 : Filière du chlore	73
1. Le chlore.....	73
2. Electrochimie du chlore.....	74
3. L'acide chloridrique.....	78
3.1. Quelques propriétés.....	78
3.2. Utilités et procédés.....	79
4. La soude /hydroxyde de sodium -soude caustique.....	81
4.1. Quelques propriétés.....	81
4.2. Utilités et procédés.....	82
4.3. La soude caustique.....	85
4.3.1. Quelques propriétés.....	85
4.3.1. Utilités et procédés.....	86

Chapitre 7 : industrie des sels alcalins et des engrais	94
1. Carbonate de sodium	94
1.1 Obtention	94
1.2. Quelques procédés de fabrication	94
1.2.1. procédé leblanc	95
1.2.2. procédé solvay	96
1.3. Propriétés	97
1.4. Utilisation industrielles	97
2. Les engrais	100
2.1. Engrais phosphatés.....	100
2.2. Engrais azotés.....	101
2.3. Engrais potassiques.....	101
2.4. Engrais composés	102
2.5. Le nitrate d'ammonium	103
2.6. L'urée.....	104
2.7 Le sulfate de d'ammonium	105
2.8. Les engrais phosphaté.....	105
3. Conclusion sur les engrais	
Chapitre 8 : Combustion et combustible	107
1. Généralités	107
2. Les combustibles solides	108
3. Les combustibles liquides	108
4. Combustible du carbone	109
4.1. Combustion de l'hydrogène	109
4.2. Combustion du soufre	109
Bibliographie	112

INTRODUCTION

L'industrie inorganique ou minérale peut être considérée comme la plus ancienne des industries parce qu'elle est basée sur des matières premières que l'homme a découvertes rapidement compte tenu, non pas de sa vitesse, mais de leur accessibilité directe et/ou relativement aisée.

Les produits de l'industrie minérale sont d'ailleurs indispensables au fonctionnement de beaucoup d'autres secteurs. Il est facile de trouver dans la vie courante des exemples d'applications de ces intermédiaires de base de l'industrie inorganique que sont l'ammoniac, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, la soude et la soude caustique.

Toutefois, avant d'aborder l'étude de quelques procédés de chimie industrielle inorganique, il convient de parler de deux matières premières "minérales" de très grande importance dans et de cette industrie ainsi que de l'industrie chimique en général, à savoir l'eau et l'air.

- A partir de quelles matières premières va-t-on faire le produit et où sont-elles disponibles ?
- Quelles sont les quantités disponibles de matières premières et leur qualité ?
- Quelle va être la situation de l'entreprise ?
- Quels sont les procédés qui vont permettre de fabriquer le produit ?
- Quel est le marché pour le produit envisagé ?

Compte tenu des matières premières, des procédés et du marché, la production sera-t-elle rentable ?

Ce sont ces questions qu'il faut nécessairement se poser pour accéder à la compréhension d'un procédé quelconque de l'industrie inorganique.

1. Principes de base

Pour étudier des procédés ou des processus intervenant dans l'industrie chimique, il faut tout d'abord les "idéaler", c'est-à-dire les imaginer ou les **modéliser**, c'est-à-dire aussi convenir et admettre ou accepter certaines hypothèses.

Quand les hypothèses de l'étude sont fixées, le Génie Chimique dispose alors de trois groupes de relations fondamentales :

1. Les **lois de conservation**, afin d'écrire des bilans :

- Exprimant la conservation de la matière ;
- Exprimant la conservation de l'énergie ;
- Exprimant la conservation de la quantité de mouvement.

2. Les **équations d'état**, afin de caractériser les équilibres entre les phases.

3. Les **lois cinétiques**, afin de rendre compte des vitesses de réalisation des phénomènes lors des transferts de matière ou de chaleur.

On peut le retenir comme ;

Conservation = **Bilan** (rien ne se crée, rien ne se perd)

Equations d'état = **Equilibre** (un système tend vers un équilibre)

Cinétique = **Vitesse** (les phénomènes ont tous une vitesse).

Ces lois doivent être appliquées aux processus en distinguant aussi :

- S'il s'agit de phénomènes stationnaires, permanents, ne variant pas au cours du temps ou de phénomènes transitoires, en mouvement, variant avec le temps ;
- S'il s'agit de transferts simples ou transferts simultanés, seulement un transfert de chaleur ou de matière ou de quantité de mouvement ou un mélange des précédents ;

- S'il s'agit de systèmes à une ou plusieurs phases, c'est-à-dire si ce sont des systèmes homogènes ou des systèmes hétérogènes.

L'ingénieur devra aussi connaître la distribution des conditions opératoires dans les appareils. Elle est rarement uniforme malheureusement, ce qui fait notamment apparaître la notion de temps de séjour dans les appareils. Mais, comprendre le sens physique des relations fondamentales est déjà un grand pas vers l'avant.

2. Relations fondamentales du génie chimique

Comme on vient de le préciser, le Génie Chimique fait abondamment appel aux lois de **conservations** de la **matière**, de l'**énergie** ou de la **quantité de mouvement**.

L'application de ces lois s'exprime en général par des **bilans** rapportés à l'unité de temps. Les quantités transférées s'appellent ordinairement des **flux** (ou plus restrictivement des débits) rapportés à l'unité de temps et parfois aussi à l'unité de surface (normale à la direction du transfert).

Ces bilans s'appliquent à un appareil tout entier (aspect unitaire), ou à un élément déterminé de cet appareil, ou encore (notion plus physique mais aussi plus difficile à assimiler) à un élément de volume infiniment petit de la matière considérée (aspect tranche élémentaire).

Ces bilans peuvent aussi être établis sur plusieurs appareils pris ensemble dans un même système ou encore sur le procédé global pris comme un système (aspect général).

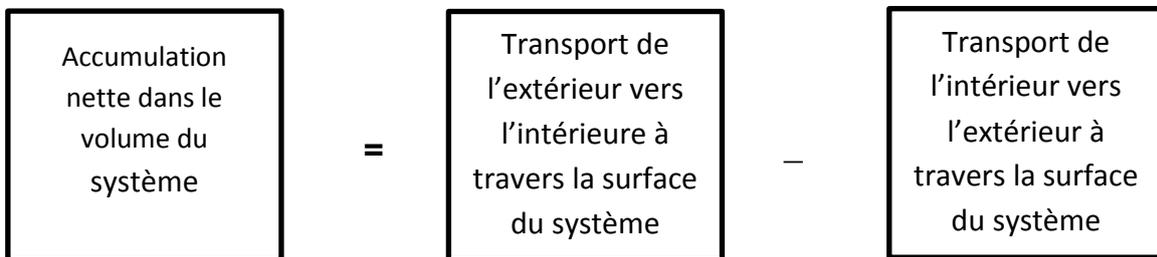
En plus des lois de conservation, il faut ajouter les **lois cinétiques** qui mettent en évidence un potentiel de transfert (moteur qui assure le transfert de la matière, de l'énergie, etc.) et les **lois d'équilibres** qui mettent en évidence le contact idéalisé entre les phases en présence (on peut dire aussi l'équilibrage des "forces" en présence qui assure finalement la stabilité ou l'immobilité d'un système).

2.2. Principes de conservation

Afin de fixer les idées, dans les processus qui nous intéressent, on ne tient pas compte des variations de masse, c'est-à-dire pas de réactions nucléaires ou encore pas de mobile se déplaçant à la vitesse de la lumière. Admettant cela, on peut dire que les lois de conservations s'expriment que dans l'univers, la matière, l'énergie, la quantité de mouvement sont conservées.

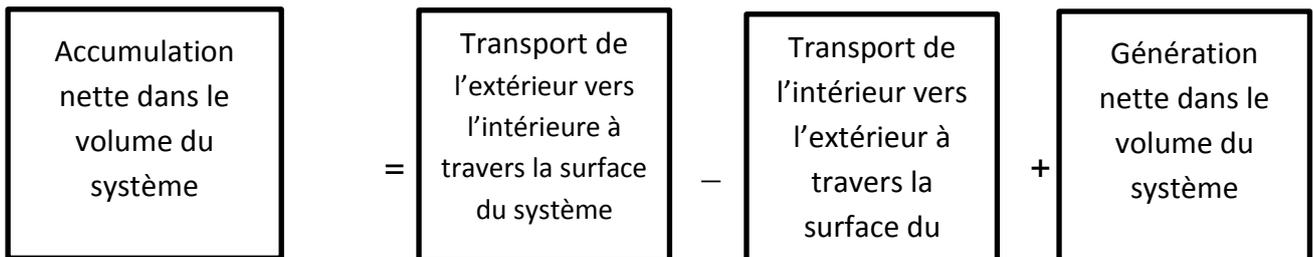
Ces principes de conservations se traduisent par les expressions suivantes de bilan général :

 Pour toutes opérations physiques



Ou encore : $A = E - S$

Pour les opérations chimiques, on peut écrire :



Parce que cette manière d'écrire est **propre à un constituant** et dépend des **unités** utilisées, en l'occurrence la **mole**, qui est l'**unité** la plus **pratique** pour étudier les **réactions chimiques**.

Ces relations fondamentales s'appliquent à un domaine particulier qui est appelé le **système**. C'est par exemple, une cuve, une colonne à distiller,

un haut-fourneau, un compresseur, un filtre, un broyeur, une pompe, etc., limité par une **surface**, dite de contrôle, c'est les parois de l'appareil en question, renfermant un espace appelé le **volume**, dit de contrôle, c'est l'intérieur de l'appareil.

Ce système échange de la matière et/ou de l'énergie et/ou de la quantité de mouvement avec l'**extérieur** (en fait, le reste de l'univers) et il peut y avoir éventuellement accumulation dans son volume.

Précisons quand même, que **le système a des limites qu'on lui impose**, c'est donc aussi bien un **appareil particulier** que tout un **procédé**. Quand le système est défini, l'extérieur l'est aussi par voie de conséquence.

Les lois universelles de conservation (issues de l'observation et de l'expérimentation) montrent aussi que la matière et l'énergie ne font que **changer de forme**. Dire que "rien ne se perd, rien ne se crée" et "faire un bilan", ce sont des voies tout à fait équivalentes.

Ces relations sont donc applicables pour écrire des bilans :

- Relatifs à la matière (globalement ou à chaque constituant du système) ;
- Relatifs à l'énergie (il n'y a qu'un seul bilan) ;
- Relatifs à la quantité de mouvement (en général, un bilan par sortie).

Ces relations sont générales puisqu'elles sont applicables à toutes sortes de bilans, seulement il faudra prendre garde aux **unités choisies** car les différents termes de ces relations doivent toujours être cohérents au point de vue des unités.

Pour les bilans matière, l'unité de masse (kg) ou l'unité molaire (kmol) est souvent utilisée, plus rarement (plus dangereusement) l'unité volumique (m^3) car normalement le volume d'une matière dépend de la température et la pression (considérer le volume constant est une hypothèse de travail à préciser et surtout à discuter).

Les bilans d'énergie sont exprimés en unité d'énergie, soit des joules (J) dans le système SI mais industriellement on utilise plutôt le kJ ou MJ.

Les bilans de quantité de mouvement sont exprimés en unité d'impulsion, soit le kg m s^{-1} dans le système SI. Mais comme pour les chimistes industriels, ces bilans se ramènent à des bilans de pression, ils s'exprimeront en unité de pression (bar, pascal, etc.).

Précisons encore que tous ces bilans sont généralement ramenés à l'unité de temps, ce qui fait que le bilan matière s'exprimera en kg s^{-1} ou en k mol s^{-1} , le bilan énergétique en J s^{-1} ou W (watt). Le bilan impulsion n'est pas sujet à l'unité de temps, il reste en termes de pression.

En symbolisation MLT, les équations aux dimensions sont :

- ◆ Pour les bilans matière : M T^{-1} ou T^{-1} ;
- ◆ Pour le bilan d'énergie : $\text{M L}^2 \text{T}^{-3}$;
- ◆ Pour le bilan d'impulsion : $\text{M L}^{-1} \text{T}^{-2}$.

Lorsque le système (de volume délimité par une surface déterminée) est en régime (le système fonctionne de manière permanente), l'accumulation nette est nulle et ce qui entre est égal à ce qui sort.

Dans le cas d'un réacteur chimique, on ajoutera cependant, le terme faisant le bilan chimique de ce qui est généré et/ou de ce qui est consommé.

Lorsque le système est en **phase intermédiaire** (c'est-à-dire en phase de démarrage par exemple), l'**accumulation nette est non nulle** et donc variable au cours du temps. Le système est donc en évolution avec le temps et il évoluera soit vers un équilibre stable (où l'accumulation sera ou redeviendra nulle) ou vers un état instable (l'accumulation ne devient pas nulle mais le système déborde ou explose ou s'arrête). Les systèmes en phase de démarrage sont des exemples de systèmes en phase intermédiaire, ils tendent normalement vers un état stationnaire.

En fait ci-dessus, on vient de mettre en opposition, l'étude statique des systèmes et leur étude **dynamique**.

La stationnarité totale, c'est-à-dire toutes les variables du système (température, pression, débits) qui gardent une valeur constante au cours du temps, n'existe pas dans l'industrie, ni autre part d'ailleurs, c'est seulement une hypothèse confortable de travail. En général, dans le procédé industriel,

les variables oscillent autour de valeurs moyennes mais dans des intervalles relativement petits (il y a intérêt, qualité du produit oblige).

Remarque : normalement, tous les procédés industriels sont régulés, c'est-à-dire contrôlés par des appareils qui empêchent une variable quelconque de s'éloigner trop de sa valeur de régime (concrètement, on l'y ramène par une action sur une autre variable). La régulation et les **régulateurs** (appareils de contrôle) sont un autre aspect du Génie Chimique. Cette discipline étudie plus particulièrement les systèmes évoluant au cours du temps, c'est-à-dire dynamiquement. Par contre ici, il a été précisé qu'il s'agira presque toujours de système statique, n'évoluant pas au cours du temps, l'accumulation sera donc généralement nulle sauf situation particulière.

Il devient maintenant nécessaire de montrer comment faire le recensement des entrées sorties pour faire un bilan dans chaque espèce de bilan.

3. Application de la formulation aux bilans matières

Il vient d'être vu que le bilan de matière est basé sur la loi de conservation de la matière qui dit que rien ne se perd et rien ne se crée.

Dans un **système** complètement fermé, aucune matière ne peut entrer ou sortir et la quantité de matière intérieure doit être constante, celle-ci peut éventuellement changer de forme, mais la masse totale reste inchangée. Supposons maintenant que le système est ouvert et que des flux de matières entrent et sortent du système, comme le montre la figure ci-dessous :

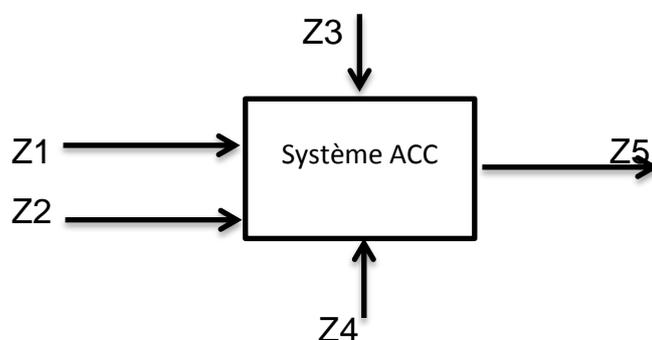


Figure 1. Représentation schématique des flux de matières à système ouvert

Les flux Z1, Z2 et Z3 entrants dans le système, les flux Z4 et Z5 sont sortants du système, Acc représente une éventuelle accumulation dans le système. Cette dernière valeur n'est pas la quantité de matière à l'intérieur du système mais c'est la variation positive ou négative de matière due aux entrées et aux sorties du système. Le système est maintenant en communication avec le milieu extérieur et il échange de la matière.

En appliquant, l'expression générale de bilan global ($A = E - S$), on a :

$$Acc = Z1 + Z2 + Z3 - Z4 - Z5 \quad (1)$$

Où les symboles Z peuvent être des débits totaux exprimés en kg s^{-1} ou kmol s^{-1} (plus rarement en $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ mais cela arrive, surtout dans l'utilisation courante en industrie).

Acc : Représente l'accumulation de matière, si le système est en régime stationnaire, Acc est nul.

Ceci conduit à écrire l'expression générale pour les bilans matière :

$$ACC = \sum_{i=1}^{IN} Zi - \sum_{o=1}^{OUT} Zo \quad (2)$$

Où

Acc : est l'accumulation de matière ;

Zi : est la quantité totale de matière du flux i entrant ;

IN : est le nombre de flux entrant ;

Zo : est la quantité totale de matière du flux o sortant ;

OUT : est le nombre de flux sortant.

Cette relation est unique ; et c'est le bilan matière global appliqué à la quantité totale de matière du flux.

Dans le cas où les flux sont constitués de plusieurs substances (N) en proportions différentes, comme le montre la figure ci-après :

Il est permis d'appliquer la relation $A = E - S$, moyennant l'utilisation des symboles écrits ci-dessus, à n'importe laquelle des substances. Cela s'écrit, pour la substance j par exemple :

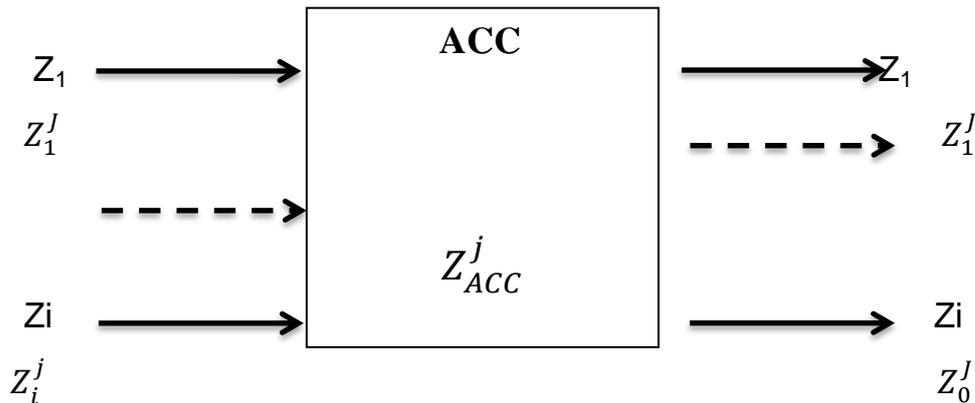


Figure 2. Représentation de l'accumulation de la matière.

Où les symboles Acc, Zi, Zo, IN, OUT, gardent leur signification respective définie ci avant, tandis que le symbole Zo désigne la proportion (la fraction) de la substance j quelconque dans un des flux entrant (i) ou sortant (o).

Le symbole Z est exprimé en fraction massique (kg par kg) ou molaire (mole par mole) ou encore en terme de concentration (mole par kg ou mole par m³), de toute manière l'unité employée pour Z doit être cohérente avec l'unité choisie pour Z (débit total).

Les variables comme les fractions (z) sont des variables assez pratiques et recherchées car elles ont l'avantage de ne pas dépendre de la masse du système.

Avec la première formulation avec les débits totaux et la deuxième concernant les substances définies par leurs proportions, c'est-à-dire qu'il y a autant de relations de ce type qu'il y a de constituants dans le système global, on dénombre au total **N + 1 bilans de matière** si N est le nombre total de constituants.

Cependant, il faut être conscient que l'ensemble des N + 1 bilans ne constitue pas un ensemble d'équations indépendantes, puisque n'importe laquelle des équations peut être déduite des N autres par combinaison.

Une remarque s'impose aussi dans le cas du bilan de matière partiel, c'est-à-dire appliqué à un constituant particulier. Quand il y a une ou des réactions chimiques, il faut ajouter au bilan un terme de plus qui représente le bilan chimique du constituant en question. Mais, c'est bien sûr dans le cas où on fait le bilan partiel en unité molaire ou en unité massique car le bilan total en masse ne met pas ce terme en évidence.

On n'insistera jamais assez sur l'**importance des unités choisies**. A priori, on peut prendre n'importe lesquelles, à l'unique condition qu'elles soient cohérentes. On dit aussi à condition que l'équation aux dimensions soit vérifiée.

Par souci de cohérence, il y a souvent, voire toujours intérêt à choisir les unités internationales (dites unités SI) et à vérifier l'équation aux dimensions.

Pour les systèmes en régime stationnaire, qui seront les systèmes que l'on étudiera le plus, l'accumulation de matières Acc est égale à zéro.

4. Application de la formulation au bilan d'énergie

Le bilan d'énergie, tout comme le bilan de matière, nécessite la comptabilisation de toutes les énergies en jeu puisque le principe de conservation affirme que l'énergie ne fait que de changer de forme.

Au sens physique du terme, l'énergie peut être définie comme la capacité d'un système à faire un certain travail qui va permettre de vaincre une certaine résistance le long d'une certaine distance.

L'énergie que possède un système peut être très différente, on dit qu'elle correspond à des états différents. L'**énergie** est aussi une **propriété unique du système**, elle ne dépend que de son état et pas du chemin parcouru .

Quelques exemples pour éclaircir :

- Un four en fonctionnement n'a pas le même état énergétique que le même four à l'arrêt et ces états ne dépendent pas de la manière ou du nombre de fois que ce four a été utilisé.

- Une voiture se déplaçant sur l'autoroute n'a pas le même état énergétique que si elle est en stationnement et aucun de ces états ne dépend des chemins déjà parcourus.

Afin d'appliquer le bilan d'énergie dans le domaine particulier du Génie Chimique (système genre fluide), on va faire la revue des énergies en jeu pour déduire une formule générale applicable dans les procédés chimiques.

4.1. L'énergie cinétique

C'est l'énergie que possède un objet ou un système en **mouvement**.

L'expression de calcul est :

$$E_c = \frac{mv^2}{2} \quad (3)$$

Où

E_c est l'énergie cinétique ;

m est la masse de l'objet en mouvement ;

v est la vitesse de l'objet.

L'unité SI est le J et l'équation aux dimensions est $M L^2 T^{-2}$.

4.2. L'énergie potentielle

C'est l'énergie que possède un objet ou un système du fait de sa **position** dans un champ de gravité. L'expression est :

$$E_p = m g h \quad (4)$$

Où

E_p est l'énergie potentielle ;

m est la masse de l'objet en mouvement ;

g est l'accélération dans le champ de pesanteur ;

h est la hauteur à laquelle se trouve l'objet.

L'unité SI est le J et l'équation aux dimensions est $M L^2 T^{-2}$.

L'énergie d'un système est unique si ce système ne se dégrade pas matériellement.

4.3. L'énergie interne

C'est l'énergie que possède un objet ou un système du fait de l'**agitation** de ses molécules (par translation, par vibration, par rotation).

Il n'y a pas de formule directe pour l'énergie interne symbolisée par U, elle est définie en termes de chaleur et de travail. Il n'y a pas non plus de valeur absolue pour l'énergie interne, elle est toujours définie à une constante (référence près), heureusement seules les variations seront importantes. La température est cependant considérée comme une mesure de l'énergie interne.

L'unité SI est le J et l'équation aux dimensions est $M L^2 T^{-2}$.

NB : l'énergie interne totale est désignée par U et l'énergie interne molaire par u.

U est une variable extensive tandis que u est une variable intensive. Il vient :

$$U = Z u \quad (5)$$

où

Z : représente alors le nombre de moles ou de kg de matière.

4.4. La chaleur

C'est de l'**énergie en transit**. Quand un système transfère de l'énergie vers un autre système, il le fait sous forme de chaleur ou de travail. La chaleur est l'énergie transmise entre un corps chaud et un corps froid par **différence de température**. L'apport de chaleur augmente l'énergie interne d'un système. La formule la plus simple s'écrit :

$$Q = m c \Delta T \quad (6)$$

et on peut aussi écrire :

$$Q = \int_{T_{ref}}^T m c dT \quad (7)$$

Où

Q est la chaleur échangée ;

m est la masse du corps qui a échangé la chaleur ;

c est la chaleur spécifique du corps ;

ΔT est la différence de température entre l'état initial et l'état final.

L'unité SI est le J et l'équation aux dimensions est $M L^2 T^{-2}$.

4.5. Le travail

C'est aussi de l'**énergie en transit**. Le travail est réalisé par une **force** sur une certaine **distance**. La formule la plus simple s'écrit :

$$\tau = FI \quad (8)$$

et aussi :

$$\tau = \int_0^L F dL \quad (9)$$

Où

τ est le travail effectué ;

F est la force qui exécute le travail ;

L est la distance parcourue pour faire le travail.

L'unité SI est le J et l'équation aux dimensions est $M L^2 T^{-2}$.

Les trois premières formes de l'énergie représentent l'ensemble énergétique d'un système genre fluide (en mouvement ou non). On peut écrire en toute généralité :

$$E = E_c + E_p + U + \text{autres} \quad (10)$$

Cet ensemble énergétique est l'énergie totale du système, elle a une forme unique et ne dépend pas du chemin parcouru. "Autres" est considéré comme négligeable dans les phénomènes qui nous intéressent en Génie Chimique.

Les deux dernières notions (chaleur et travail) dépendent du chemin parcouru (constatation expérimentale). De plus, lors du transfert de l'énergie par le travail ou la chaleur, il peut y avoir des pertes au milieu extérieur (le

système ne reçoit pas tout, par exemple à cause des frottements, de la mauvaise isolation, des pertes dans les parois, etc.).

Il est aussi considéré que la chaleur et le travail sont positifs quand ils sont reçus par le système.

Une ultime remarque sur les unités pour les systèmes ouverts stationnaires, on utilise habituellement le $J s^{-1}$ (ou W) ou des unités dérivées. Le fait que ce soit par unité de temps ne modifie guère la situation surtout dans le cas de la stationnarité.

Il est maintenant possible d'écrire le bilan d'énergie du système proposé dans la figure ci-dessous, réduit à une seule entrée i et une seule sortie o pour simplifier :

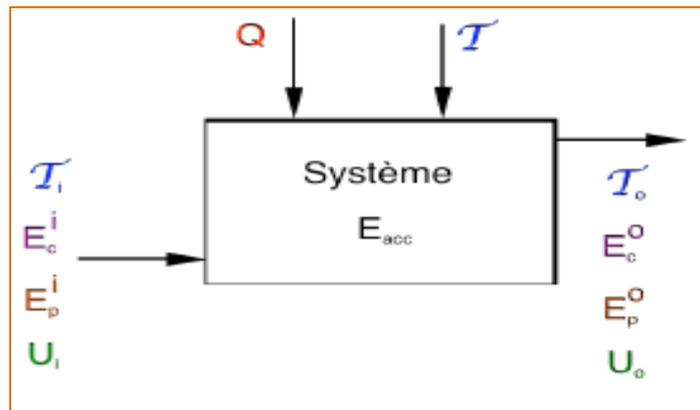


Figure3. Représentation de l'énergie accumulée par le système.

$$E_{Acc} = \left(\frac{m_i v_i^2}{2} + m_i g h_i + U_i + \tau_i \right) - \left(\frac{m_o v_o^2}{2} + m_o g h_o + U_o + \tau_o \right) + Q + \tau \quad (11)$$

E_{Acc} est l'énergie accumulée dans le système ;

Les autres symboles ont été définis ;

Les unités des différentes formes d'énergie restent à définir mais de toute façon, elles seront soumises au temps ou à un intervalle de temps (l'unité SI habituelle est le $J s^{-1}$).

Les travaux τ_i et τ_0 représentent les travaux qu'il faut nécessairement effectuer pour amener la matière dans le système. Ce sont aussi les travaux effectués par des **forces extérieures** (par exemple, le travail réalisé par une pompe pour pousser le fluide dans le tuyau, égal à $P V$). Le **travail** τ restant symbolise un travail supplémentaire différent des deux autres, qui est retiré ou fourni au système (par exemple, on force le tuyau où circule le fluide, à tourner sur lui-même, à changer de pression, etc.).

La **chaleur** Q qui apparaît dans l'expression est la chaleur apportée ou fournie par le milieu extérieur (par exemple, une résistance chauffante). La chaleur apportée par les matières entrantes ou sortantes est comprise dans l'énergie interne.

Pour que l'expression soit générale, on peut ajouter des signes somme (Σ) devant les parenthèses pour étendre le bilan à tous les flux entrant et sortant du système.

Il n'y a qu'**un seul bilan d'énergie** compte tenu de l'unicité de l'énergie.

Par souci de cohérence et par prudence, on vérifiera toujours les unités et/ou les équations aux dimensions des bilans d'énergie, qu'ils soient exprimés en $J s^{-1}$ ou en J .

Il est important de préciser que dans le bilan d'énergie que l'on aura à faire dans le cadre du Génie Chimique ou dans le cas d'étude de procédés, certains termes (ou leurs variations) sont négligeables (E_c) ou tout simplement ils disparaissent (E_p), un exemple numérique tentera de fixer les idées car ce n'est pas nécessairement évident à admettre sans valeurs.

Comme il s'agira souvent d'utiliser des fluides, l'expression utilisée peut être reformulée comme suit :

$$E_{Acc} = \sum_{i=1}^{IN} H_i - \sum_{0=1}^{OUT} H_0 + Q + \tau \quad (12)$$

où

Q est la somme de toutes les chaleurs échangées avec l'extérieur ;

τ est la somme de tous les travaux échangés avec l'extérieur ;

H est l'enthalpie des flux entrant ou sortant .

Les autres symboles ont été définis.

Cette expression de l'énergie est la plus utilisée en Génie Chimique.

Il faut aussi noter que l'expression de l'**enthalpie** est donnée par :

$$H = U + P V \quad (13)$$

où **H** est l'enthalpie ;

U est l'énergie interne ;

P est la pression ;

V est le volume.

Cette enthalpie globalise donc l'énergie interne U du système additionnée du travail des forces (extérieures) de pression agissant sur les volumes de matière. Ce dernier travail est celui qui force le fluide de volume V à entrer ou à sortir du système lorsqu'il est soumis à une pression P. L'enthalpie est aussi appelée la chaleur à pression constante.

Comme cela a été dit dans le paragraphe relatif au bilan matière, si le système est en régime stationnaire, l'énergie accumulée EA dans le volume du système est nulle.

Cette expression est générale car elle permet de retrouver d'autres lois de bilans. En effet :

- la thermodynamique raisonne notamment sur des systèmes fermés qui ne bougent pas. Donc, il n'y a pas de termes d'énergie cinétique, ni de termes d'énergie potentielle. Il n'y a pas non plus de flux d'entrée ou de sortie. Alors, on a :

$$E_{Acc} = \Delta U = Q + T \quad (14)$$

C'est le **premier principe de la thermodynamique**.

- En mécanique des fluides, on traite notamment de systèmes fluides (liquide ou gazeux) en écoulement stationnaire parfait, comme par exemple les conduites parcourues par un liquide idéal. Donc, il n'y a pas d'accumulation et généralement on n'échange pas de chaleur ou de travail supplémentaire.

Alors, il vient :

$$0 = \left(\frac{m_i v_i^2}{2} + m_i g h_i + \tau_i \right) - \left(\frac{m_o v_o^2}{2} + m_o g h_o + \tau_o \right) \quad (15)$$

On récupère de l'enthalpie, le travail des forces extérieures qu'on a remis sous le vocable T indice i ou o et qui est de la forme P V.

Si on divise par la masse $m_i = m_o$ puisqu'il y a écoulement stationnaire et aussi par g, on obtient :

$$\left(\frac{v_i^2}{2g} + h_i + \frac{P_i}{\rho g} \right) - \left(\frac{v_o^2}{2g} + h_o + \frac{P_o}{\rho g} \right) = 0 \quad (16)$$

Qui est l'**équation de BERNOULLI**, l'équation la plus utilisée en hydrodynamique des fluides. ‘

L'eau

1. Utilisation industrielle

Toutes les industries quel que soit leur type, utilisent de l'eau pour une grande variété d'applications. L'industrie utilise annuellement jusqu'à 4 à 5% du volume d'eau disponible mais n'en traite actuellement que le tiers.

Les utilisations de l'eau dans l'industrie sont variées et l'eau trouve des applications principalement :

Transfert de chaleur, probablement la plus grosse utilisation de l'industrie, condenseurs, refroidisseurs sont autant d'échangeurs qui utilisent l'eau pour extraire la chaleur, une centrale électrique peut consommer plus de 3 milliards de litres par jour, une entreprise chimique (genre raffinerie) en consomme autant et même plus 4 à 5 milliards de litres par jour, comme vapeur, utilisée de nouveau dans les transferts de chaleur mais dans les chaudières ou pour chauffer, ou encore utilisée pour faire tourner les turbines à vapeur, comme matière première dans le sens où l'eau intervient dans l'élaboration du produit final, dans les industries fabriquant des boissons ou dans les techniques qui impliquent l'hydratation.

Comme solvant, c'est une parmi les applications les plus nombreuses, que ce soit pour mettre en solution ou pour laver,

- Pour le lavage de gaz (désulfuration), de solides (betteraves, charbon, minerais, etc.),
- Comme utilitaire pour le transport de solides, dans l'extraction minière (par exemple le soufre par l'eau chaude), dans l'industrie nucléaire (comme bouclier nucléaire), pour le nettoyage à haute pression, etc,

Dans les besoins sanitaires et de sécurité, toute industrie est tenue de fournir à son personnel de l'eau potable et de prévoir un dispositif de secours contre l'incendie.

2. Ressources

L'eau est la molécule la plus répandue sur terre et l'on estime que le volume d'eau est d'environ 1.4 trillions de m³ (1400 millions de km³). L'eau dans l'atmosphère représente 0.004% du volume total, l'eau des glaces (c'est de l'eau douce) représente environ 2% de ce volume.

L'eau salée des mers représente pratiquement tout le volume de l'eau. L'évaporation annuelle est de 0.04% et les précipitations annuelles sont de 0.01% du volume total.

Les ressources d'eau sont constituées par les eaux de surfaces (lacs, mers ou océans, rivières) et les eaux souterraines. Quelle que soit la ressource, la source première de toute alimentation en eau est la pluie.

2.1. Les eaux souterraines

Les eaux souterraines ont une composition chimique assez constante (mais fonction du terrain, en général beaucoup de CO₂), un faible état de trouble (turbidité), une faible température (12°C environ) et normalement, elles ne contiennent pratiquement pas d'oxygène. Les eaux souterraines sont utilisées par l'industrie quand celles-ci sont disponibles et que l'extraction est autorisée.

2.2. Les eaux de surface

Constituées par les rivières et les lacs, fournissent près de trois quarts de l'eau qui est utilisée par l'industrie et les villes pour leurs besoins respectifs. Les eaux de surface ont une composition chimique plutôt variable (fonction du terrain, mais aussi des précipitations, des rejets), une turbidité variable à élever, une température qui peut varier de 15 à 30 °C environ, de l'oxygène à saturation (sauf en cas de pollution) et normalement, elles contiennent beaucoup moins de CO₂ que les eaux souterraines.

Les eaux de surface contiennent plus d'impuretés et d'organismes vivants, de sorte qu'elles sont en général peu potables.

3. Qualité de l'eau

D'une manière assez générale, la qualité d'une eau se définit par:

- Sa température, plus la température est élevée plus l'eau est polluée thermiquement (dégazage de l'oxygène qui peut favoriser la formation d'algues anaérobies).

Les solides en suspension, ce sont les sels dissous, ceux qui resteraient si toute l'eau était évaporée.

- La quantité de bactéries, elle a une influence dans le cas où l'eau doit être consommée auquel cas il faut réduire le nombre de bactéries (maladies, mais elles ne sont pas toutes pathogènes).
- Sa couleur, l'eau ne doit pas être trouble.
- Son odeur, l'eau n'a pratiquement pas d'odeur.
- Son goût, il doit être relativement neutre (ni acide, ni basique).
- Les impuretés dissoutes ou insolubles, toutes les sortes de matières qui ne sont pas des sels en suspension ou des bactéries (par exemple des huiles).

3.1. Le titre hydrotimétrique

Le titre hydrotimétrique ou TH représente la concentration totale en ions alcalinoterreux présents dans la solution aqueuse, Le TH est aussi appelé simplement dureté et réciproquement la dureté carbonatée, est la teneur en hydrogénocarbonates et en carbonates de calcium et de magnésium. On a donc la formule suivante :

$$\text{Dureté} = [\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] + [\text{CaCO}_3] + [\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2] + [\text{MgCO}_3] \quad (1)$$

Une unité couramment choisie est le ppm, mais actuellement, on utilise aussi d'autres unités que cette dernière pour mesurer la dureté de l'eau. Une unité devenue relativement courante est le degré français (°F).

1 degré français = 0.2 milliéquivalent par litre (még l⁻¹)

1 milliéquivalent par litre → masse moléculaire nbre d'électrons à échanger
mg l⁻¹

1 degré français (°F) = 0.56 degré allemand (°D) = 0.7 degré anglais (°A) = 10 ppm de CaCO₃.

L'eau est qualifiée de douce lorsque la dureté est inférieure à 60 ppm (6°F) et qualifiée de dure lorsque la dureté dépasse 180 ppm (18°F).

L'eau contient aussi des ions fer et manganèse qui peuvent éventuellement affecter la couleur mais en général ils sont en moindres quantités, sauf accident.

L'eau a une dureté permanente si les sels dissous ne sont pas des carbonates, sinon elle a une dureté temporaire. En effet, l'hydrogénocarbonate de Ca peut être précipité sous forme de carbonate si la température augmente car cela provoque l'élimination du CO₂ par dégazage.

Il faut donc encore distinguer la dureté carbonatée (teneur en hydrogénocarbonate et carbonate de Ca et Mg) qui est temporaire et la dureté non carbonatée (teneur en Ca et Mg correspondant à d'autres anions comme Cl⁻ et SO₄⁻²) qui est permanente.

3.2. Le titre alcalimétrique

Dans l'eau naturelle, se trouvent principalement et presque inévitablement des ions négatifs comme :

- OH⁻ ou ion hydroxyde,

- HCO₃⁻

- CO_3^{2-} ou ion carbonate

Le titre alcalimétrique est la capacité d'une eau à neutraliser un acide compte tenu de la présence de bases telles que les hydroxydes, les hydrogénocarbonates et les carbonates.

Dans une certaine mesure, la dureté participe à l'alcalinité totale par l'intermédiaire des composés issus de carbonates et d'hydrogénocarbonates.

Pour déterminer l'alcalinité, ces ions présents dans l'eau sont titrés à l'aide d'un acide fort (H^+ qui provient de HCl ou H_2SO_4) mais dilué puisque l'eau l'est aussi.

3.3. La turbidité

C'est ce qui mesure l'état de trouble d'un liquide. Cet état est dû à des particules en suspension de type colloïdal, minéraux genre silice ou argile, particules genre organique ou genre bactérie, petits bestiaux genre micro-organisme.

La turbidité se mesure notamment au moyen d'un fil de platine, plus l'eau est trouble moins le fil de platine se verra. Elle peut aussi être appréciée par rapport à des solutions témoins qui constituent ensemble, une échelle de turbidité.

La néphelométrie est une technique plus moderne qui mesure la turbidité d'une eau en unité **N.T.U** (*Unité de Turbidité Néphelométrique*). Elle est basée sur la diffusion de la lumière par les particules contenues dans la solution analysée.

◆ Autres caractéristiques

Il y a encore d'autres propriétés caractéristiques comme la salinité (comprend tous les sels), la demande biochimique en oxygène (ou DBO, pour la consommation des matières organiques), etc.

4. Problèmes créés par l'utilisation industrielle de l'eau

La corrosion est une mise en solution dans l'eau du métal composant les surfaces métalliques. Cette mise en solution traduit l'affinité des éléments à réagir les uns avec les autres, selon leur forme. En ce qui concerne les éléments, cette affinité les uns pour les autres, a été mise sous forme d'une échelle de potentiels dite échelle d'oxydoréduction. Cette affinité se traduit par la possibilité d'un échange d'électrons et cet échange a lieu lorsque la forme réduite a un potentiel plus bas que la forme oxydée.

Ce qui veut dire que la forme réduite qui donne les électrons n'a pas la force de résister aux besoins pressants de la forme oxydée qui va accepter les électrons.

En ce qui concerne l'oxygène, il faut préciser qu'il peut réagir aussi avec l'ion fer pour former des oxydes de fer qui peuvent aussi constituer une couche protectrice (notamment à température plus élevée, > 100 °C). Cependant, l'agitation ou le phénomène d'érosion provoqué par les fluides en mouvement contribuent à enlever ces films protecteurs.

En fait, lorsque l'oxygène est dissous dans l'eau, il va aussi assurer le processus de corrosion et même l'améliorer car :

Comme ce potentiel est supérieur à celui de l'hydrogène, on comprend que la corrosion en milieu aéré soit plus fréquente et plus importante (différence de potentiel plus élevée, réaction plus rapide). D'ailleurs, la corrosion risque d'augmenter avec la concentration en oxygène. Les dépôts de tous genres qui vont absorber l'oxygène ou l'empêcher de se dégager vont donc aussi accentuer la corrosion. D'où l'effet néfaste de la rouille $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui est formée par oxydation de Fe^{2+} et du Fe^{3+} . Les dépôts d'hydroxydes sont dus à l'apparition d'ions OH^- .

La corrosion n'est pas seulement tributaire de la teneur en oxygène mais aussi de la température, des solides dissous, de la

concentration en ions hydrogènes et de la vitesse des fluides en mouvement par rapport aux parois métalliques.

La corrosion est aussi causée par des bactéries mangeuses de fer (ferrobactéries).

Ces bactéries adhèrent aux parois et lâchent des substances acides qui rongent le métal, entraînant des phénomènes locaux de corrosion.

4.1. Dépôts

Les dépôts proviennent de la corrosion (rouille pour l'acier), de la précipitation de solides dissous (dépôt de calcaire ou de silice, c'est-à-dire l'entartrage) ou des dépôts organiques (comme les bactéries). On classifie les dépôts selon leur nature, de sorte que l'on distingue les boues, les plaques, les dépôts biologiques et les produits de corrosion.

En effet, si l'état des surfaces des échangeurs qui assurent les transferts de chaleurs, est modifié à cause de dépôts, les coefficients de transferts seront moins bons. Les résistances thermiques seront alors plus grandes car les dépôts de sels conduisent moins bien la chaleur et l'efficacité du transfert s'en ressentira.

Un des dépôts les plus communs dus à l'eau, est le calcaire. Le carbonate de calcium ou CaCO_3 est peu soluble dans l'eau (15 ppm à température normale) et il se dépose vite, tandis que l'hydrogénocarbonate de calcium ou $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ est plus soluble. Cependant, si l'eau est chauffée, notamment au-delà de 60°C , cela devient important. Le CO_2 sera progressivement chassé de la solution selon la réaction :

Comme le CaCO_3 obtenu précipite, il entraîne la formation de dépôts. Le processus ne s'inversera pas si l'eau contient toujours du calcaire et les dépôts peuvent continuer de s'accumuler en plaques, ce qui peut finalement conduire à l'obstruction complète des conduites la vapeur peut entraîner des vésicules de liquide (mousse, brouillard) qui contiennent des sels. Ceux-ci

vont diminuer le rendement énergétique de la vapeur et occasionner les dépôts. La vapeur peut même entraîner mécaniquement, sans liquide, les minéraux eux-mêmes, comme par exemple la silice. Cet entraînement à la vapeur est appelé le primage. Tous ces entraînements seront d'autant plus importants que la pression et donc la température seront élevées.

4.2. Erosion

La circulation des fluides dans les conduites entraîne l'érosion des surfaces de celles-ci. Cette usure causée par le frottement est d'autant plus forte, que les fluides sont plus lourds et plus visqueux, et davantage s'ils contiennent des matières en suspension.

4.3. Développements bactériologiques

L'eau est aussi un milieu pour un grand nombre d'organismes vivants (très petits et souvent unicellulaires), c'est aussi un milieu qui peut contenir tout le nécessaire (minéraux, déchets, etc.) pour assurer leur croissance.

Le développement de bactéries, moisissures ou autres algues altèrent incontestablement l'efficacité du transfert de chaleur ou les autres propriétés de l'eau

(viscosité, chaleur spécifique, etc.). Ces dépôts organiques contribuent aussi à accélérer la corrosion et cause généralement une odeur peu agréable. Ces dépôts vont aussi fortement perturber le fonctionnement des filtres ou des résines échangeuses (bouchage).

4.4. Pollution

Compte tenu de l'utilisation intensive de l'eau par l'industrie, la pollution de cette eau devient un problème de plus en plus préoccupant, qu'il faudra absolument résoudre à l'avenir tant l'eau est un élément fondamental de la vie. Un exemple de phénomène de pollution qui guette actuellement les eaux est l'eutrophisation accélérée. C'est l'évolution d'une étendue d'eau compte tenu

de l'accumulation de matières organiques et d'éléments favorisant cette accumulation.

Le processus démarre de l'eau claire et bleue contenant de l'oxygène. Cette eau tend à prendre progressivement avec l'accumulation d'éléments, une couleur "brunvert« et sa contenance en oxygène va devenir déficitaire. L'eutrophisation fait que le lac devient étang puis marécage (odeur H_2S). Normalement, le processus est lent (plusieurs milliers d'années) mais l'industrialisation galopante a accéléré le processus et l'a rendu plus rapide.

5. Traitement des eaux

Le traitement de l'eau est nécessaire à divers points de vue, pas nécessairement compatibles. En fait, c'est selon qu'il s'agit d'eau brute ou d'eau résiduaire. En gros, l'eau brute, c'est de l'eau qui va être utilisée et l'eau résiduaire, c'est de l'eau qui a été utilisée.

Avant les traitements unitaires proprement dits, les eaux subissent généralement des opérations de prétraitement comme l'élimination des objets volumineux ou abrasifs (tamisage, dégrillage, etc.), comme l'élimination des huiles (dégraissage).

5.1. Désinfection

La désinfection est l'étape principale pour rendre l'eau potable. Elle s'effectue de plusieurs façons mais la plus simple et la plus économique est le recours au chlore (Cl_2) ou à l'hypochlorite (Na ou $KClO$). Dans les deux cas, c'est l'action du chlore, matière oxydante par excellence, qui détruit les matières organiques.

Le choix entre ces deux possibilités va dépendre des besoins. Si la demande est élevée (1 kg de chlore par chlore par jour), on utilise du chlore Cl_2 , c'est plus cher mais plus rapide. Sinon on utilise des solutions d'hypochlorite (de K ou de Na) qu'on mélange à l'eau à désinfecter.

5.2. Filtration

Le but de la filtration est d'enlever les matières en suspension qui affectent très certainement la "potabilité" et la pureté de l'eau.

C'est une opération unitaire physique classique du génie chimique. Il s'agit d'un processus de séparation solide-liquide où l'on force le mélange à passer sur un milieu poreux (le filtre) qui va retenir les particules solides, pour constituer ce qu'on appelle un gâteau (immangeable en général). Le liquide filtré est appelé filtrat.

5.3. Coagulation ou floculation

La coagulation ou floculation est un procédé complémentaire utilisé pour faciliter l'étape de séparation liquide-solide. Le principe est de favoriser la précipitation de solides non sédimentables dans l'eau pour lesquels il faudrait des années pour décanter, par adjonction de constituants chimiques. Ces derniers attirent les particules solides en suspension (nature colloïdale) pour former des agglomérats plus lourds qui se déposeront plus rapidement.

La coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales par addition d'un réactif chimique appelé le coagulant. En fait, on a pu observer que les particules colloïdales seraient chargées négativement en surface, ce qui les fait se repousser.

Déstabiliser les particules, c'est modifier la répartition de leurs charges en surface.

A titre d'exemple, on présente deux des coagulants inorganiques les plus utilisés dans l'eau, ce sont :

- Le sulfate aluminium, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$;

- le sulfate ferrique, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$. Les coagulants organiques sont des matériaux polymériques contenant des groupes fonctionnels susceptibles d'attirer les particules.

La floculation est l'agglomération des particules en flocons plus ou moins volumineux (les flocs) et la floculation est généralement améliorée par l'ajout d'un réactif supplémentaire appelé le floculant.

5.4. Sédimentation ou décantation

Avant la filtration et après la coagulation, on utilise des réservoirs de sédimentation ou décantation pour permettre le dépôt des particules les plus grosses. Le principe de la sédimentation est basé sur la gravité. A cause de leur poids, les particules vont se déposer au fond du réservoir.

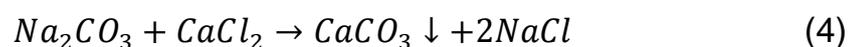
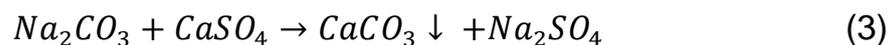
5.5. Adoucissement de l'eau

Dans les applications industrielles comme le textile, la teinture, la production de vapeur, etc., l'eau utilisée doit absolument être adoucie. Cela veut dire qu'il faut réduire la teneur en calcaire $CaCO_3$.

Un moyen rapide, pas trop cher et facile à mettre en œuvre pour adoucir l'eau, est de faire précipiter le $CaCO_3$ (faiblement soluble dans l'eau) en utilisant de la chaux éteinte ($CaO + H_2O$), selon la réaction :



Si le calcium est présent sous forme de chlorure ou de sulfate, on peut utiliser en complément de la soude (Na_2CO_3) car la chaux est sans influence sur ces sels.



Pour obtenir une bonne élimination du calcium à travers le calcaire, on a pris l'habitude de combiner l'utilisation des deux et ce qui s'intitule dès lors le

procédé chaux-soude. Suivant les cas et les besoins, le **procédé chaux** peut suffire.

Si on veut épurer un volume V_{eau} d'une dureté TH et d'une alcalimétrie TAC par le procédé chaux-soude, que les volumes VC chaux et V soude à mettre en œuvre, sont donnés par les formules suivantes :

$$V_{\text{chaux}} = \frac{TAC_{\text{eau}}V_{\text{eau}}}{TA_{\text{chaux}}}, \quad (5)$$

$$V_{\text{soude}} = \frac{(T_H - TAC)_{\text{eau}}V_{\text{eau}}}{TAC_{\text{soude}}} \quad (6)$$

Pour obtenir une bonne élimination du calcium à travers le calcaire, on a pris l'habitude de combiner l'utilisation des deux et ce qui s'intitule dès lors le procédé chaux-soude.

Ces méthodes font partie des méthodes chimiques pratiques appliquées pour traiter les eaux. Elles sont basées sur la précipitation de sels peu solubles dans l'eau.

On sachant que la plupart des métaux précipitent sous forme d'hydroxydes (fer, aluminium, etc., voir les tables de solubilités), ce qui rend le procédé à la chaux encore plus intéressant puisqu'il permet d'éliminer aussi les métaux lourds.

6. Résines échangeuse d'ions

Pour obtenir une eau dont la dureté est "0" alors elle est dite déminéralisée ou désionisée, on utilise des résines échangeuses d'ions. Dans ce procédé, il y a un échange réversible d'ions soit positifs ou cations, soit négatifs ou anions, entre une phase liquide (l'eau) et un solide (la résine) sans qu'il y ait de modifications de la structure du solide.

◆ Ions

Les matières solubles ionisées dissoutes dans l'eau sont présentes sous forme d'ions, qui sont des atomes ou des molécules chargées électriquement. Comme l'eau est électriquement neutre globalement le nombre de charges positives et de charges négatives est exactement le même.

Les ions peuvent avoir une ou plusieurs charges, le plus souvent entre 1 et 3. Les ions peuvent être monoatomiques, ou ions polyatomiques.

Dans l'eau, les ions sont libres de se mouvoir, ils ne sont pas fixes, et ils ne sont pas attachés à des ions de charge opposée. Voir la figure 1.

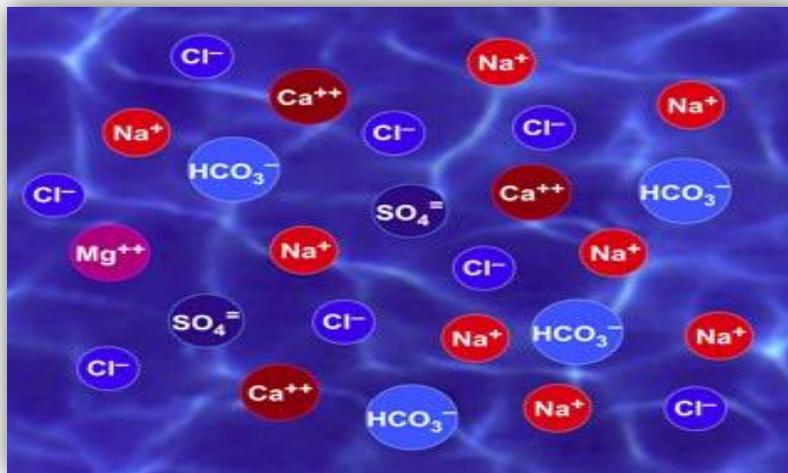


Figure 1. Représentation schématisée des ions dans l'eau.

Dans l'eau, les ions sont faiblement liés aux molécules d'eau. On dit qu'ils sont hydratés. Les cations sont attirés par l'atome d'oxygène O, les anions par les atomes d'hydrogène H de la molécule d'eau H₂O, comme dans la figure 2.

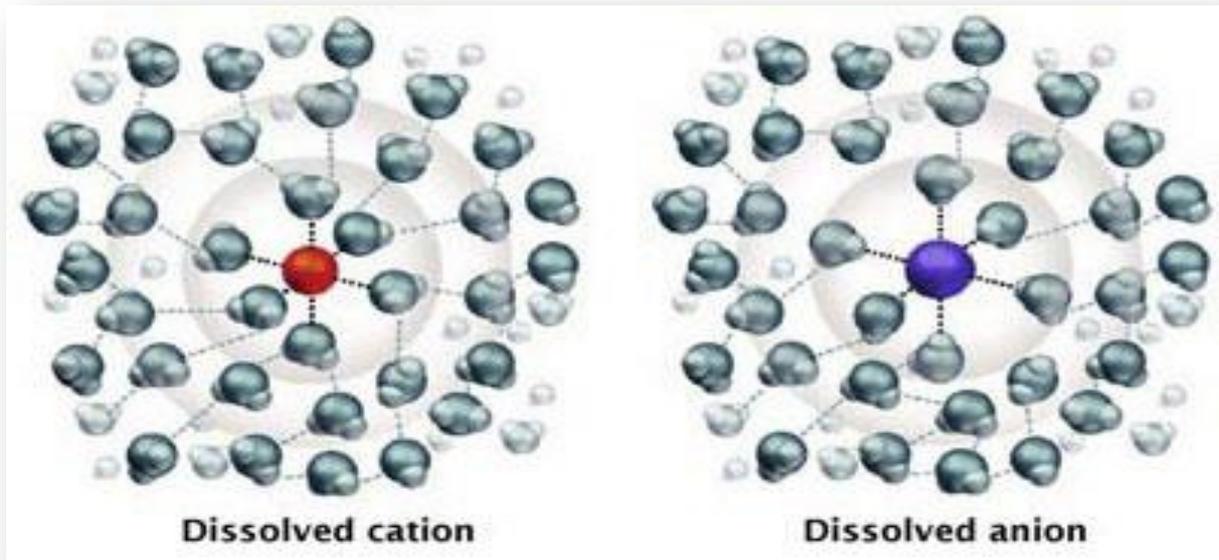


Figure 2. Substance ionisée dissoute dans l'eau Ions hydratés, ici Na^+ en rouge et Cl^- en bleu (sel de table NaCl)

Le sulfate de magnésium est un sel avec exactement le même nombre de cations magnésium (avec une charge double : Mg^{+2}) et d'anions sulfate (également avec une charge double, SO_4^{-2}). La formule de ce sel est MgSO_4 .

Le chlorure de calcium est fait d'ions calcium (avec 2 charges, Ca^{+2}) et d'ions chlorure (avec 1 charge seulement, Cl^-). Il faut donc 2 anions chlorure pour équilibrer chaque cation calcium. La formule du chlorure de calcium est par conséquent CaCl_2 .

De façon analogue, le carbonate de sodium a des cations sodium Na^+ et des anions carbonate CO_3^{-2} , et il vous faut donc deux ions sodium pour chaque carbonate, ce qui donne la formule Na_2CO_3 .

Quand vous faites bouillir de l'eau, si vous la laissez s'évaporer complètement, vous vous retrouvez avec un résidu sec qui est fait de sels et peut-être d'autres substances comme de la silice ou des composés organiques. Seule l'eau de mer laissera une masse non négligeable de résidu sec, de 30 à 40 g par litre d'eau. Si c'est de l'eau de rivière ou du robinet, ce

résidu sera très petit, de l'ordre de 50 à 500 mg/L. Il s'agit des solides dissous totaux (abréviation TDS en anglais).

Ces substances étrangères peuvent être éliminées par échange d'ions, à condition qu'elles soient dissoutes et ionisées.

❖ **Les résines échangeuses d'ions:**

Ce sont de minuscules billes de plastique, d'un diamètre d'environ 0,6 mm. Ces billes sont poreuses et contiennent de l'eau, invisible et inamovible. On mesure la teneur en eau et on l'exprime en "rétention d'humidité". La structure de la résine est un polymère (comme tous les plastiques) sur lequel un ion fixe a été fixé de façon permanente. Cet ion ne peut pas être enlevé ou remplacé : il fait partie de la structure. Pour préserver la neutralité électrique de la résine, chacun de ces ions fixes doit être neutralisé par un contre-ion de charge opposée. Ce contre-ion est mobile et peut sortir de la résine ou y entrer. La figure 3 représente schématiquement des billes échangeuses de cations et d'anions. Les lignes grises représentent le squelette polymère de la résine : il est poreux et contient de l'eau. Les ions fixes de la bile échangeuse de cations sont des sulfonates (SO_3^-) attachés au squelette. Dans cette image, les ions mobiles sont des cations sodium (Na^+). Les résines échangeuses de cations, comme l'Amberjet 1000, sont souvent livrées sous forme sodium.

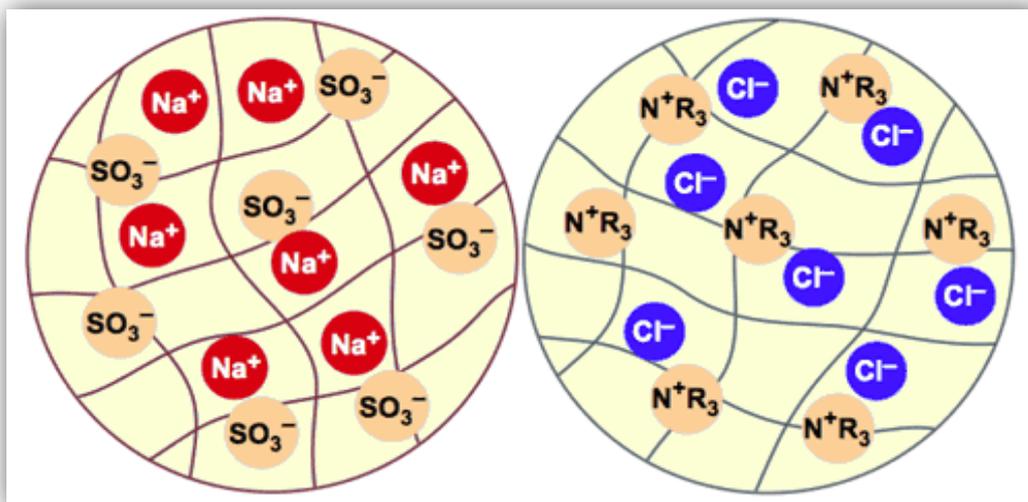


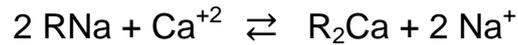
Figure 3. Représentation schématique de billes de résines échangeuses de cations et d'anions.

La bille échangeuse d'anions a un squelette très semblable. Les groupes fonctionnels sont ici des ammoniums quaternaires, donc des cations, représentés par la formule N^+R_3 ; une formule plus précise serait $\text{CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$. Les ions mobiles présents dans la bille d'échangeur d'anions sont ici des anions chlorure (Cl^-). La forme chlorure est également la forme de livraison de beaucoup d'échangeurs d'anions. Tout ion pénétrant dans la résine produit la sortie d'un ion de même charge pour préserver l'électroneutralité. C'est ce que l'on appelle l'échange d'ions. Seuls les ions de même signe sont échangés. On ne peut pas produire une résine qui échangerait à la fois les cations et les anions, car les cations fixes à l'intérieur de la bille neutraliseraient les anions fixes, et aucun échange avec le monde extérieur ne serait possible. Il faut donc fabriquer séparément les résines échangeuses de cations et les résines échangeuses d'anions.

6.1. Elimination de la dureté de l'eau

L'adoucissement de l'eau est l'élimination de la dureté : les ions entartrants (Ca^{+2} et Mg^{+2}) sont échangés contre des ions qui ne forment pas de tartre, car ils sont beaucoup plus solubles : les ions sodium Na^+ .

On prend une résine échangeuse de cations dans laquelle les ions mobiles à l'intérieur de la résine sont du sodium (Na^+) et on fait passer l'eau à travers une colonne remplie de cette résine sous forme sodium. Les ions Ca^{++} et Mg^{+2} constituant la dureté passent de l'eau dans la résine, et chacun de ces ions divalents est remplacé dans l'eau par deux ions sodium qui quittent la résine. La réaction d'échange peut s'écrire :



La figure 4 illustre cette réaction : les billes de résine sont initialement chargées avec des ions sodium (Na^+). Comme on le voit schématiquement, chaque ion calcium ou magnésium qui pénètre dans la résine est remplacé par deux ions sodium qui en sortent. Les anions présents dans l'eau — qui ne sont pas représentés ici — ne peuvent pas entrer dans la résine, car ils seraient repoussés par les anions sulfonate fixes (SO_3^-) de la résine.

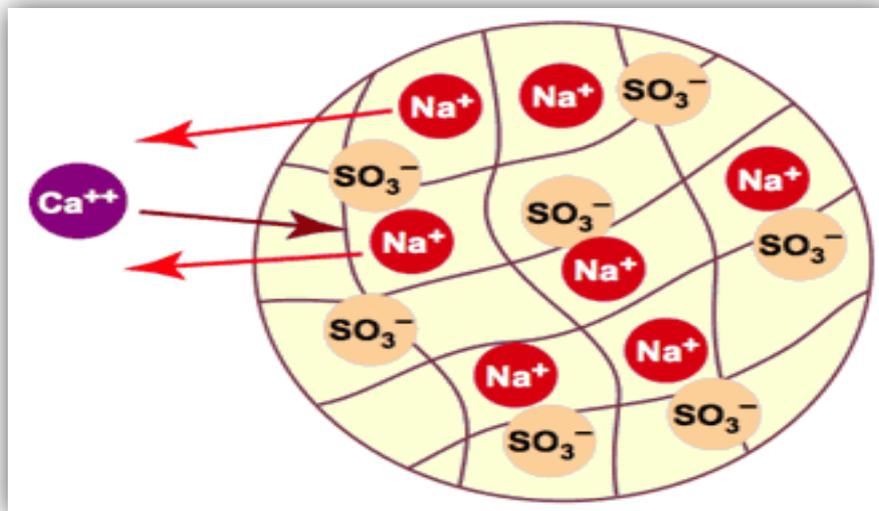


Figure 4. Adoucissement (échange sodium) dans une bille de résine.

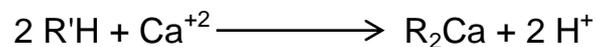
Cet échange de cations ne peut avoir lieu de façon efficace que parce que la résine échangeuse de cations a une affinité plus grande pour les cations formant la dureté que pour le sodium. En termes simples la résine préfère le calcium et le magnésium au sodium. Le résultat de l'opération

d'adoucissement n'est pas une élimination nette des ions “durs” de l'eau, mais simplement leur remplacement par des ions sodium.

Il est évident que cet échange n'est pas illimité : après un certain temps, la résine a enlevé tant d'ions calcium et magnésium de l'eau qu'il n'y a plus de place pour en accueillir d'autres. La phase dite d'épuisement (ou de saturation) est alors terminée, et il faut remplacer la résine par une charge neuve, ou la régénérer.

6.2. Déminéralisation

Si vous remplacez tous les cations dissous dans l'eau par des ions H^+ et tous les anions par des ions OH^- , ceux-ci vont se recombinaison pour former de nouvelles molécules d'eau. Pour y parvenir, il vous faut une résine échangeuse de cations sous la forme H et une résine échangeuse d'anions sous la forme OH. Tous les cations et anions de l'eau seront échangés, et le résultat net est une “disparition” complète des contaminants ionisés. La réaction d'échange de cations sera :



Dans ces équations, R' représente la résine échangeuse de cations. L'échange est illustré dans la figure 5. La résine est initialement sous forme hydrogène (H^+). Les anions ne sont pas montrés dans cette illustration. Vous voyez qu'un ion calcium Ca^{++} pénétrant dans la résine cause la sortie de deux ions H^+ , tandis qu'un ion Na^+ est échangé contre un ion H^+ .

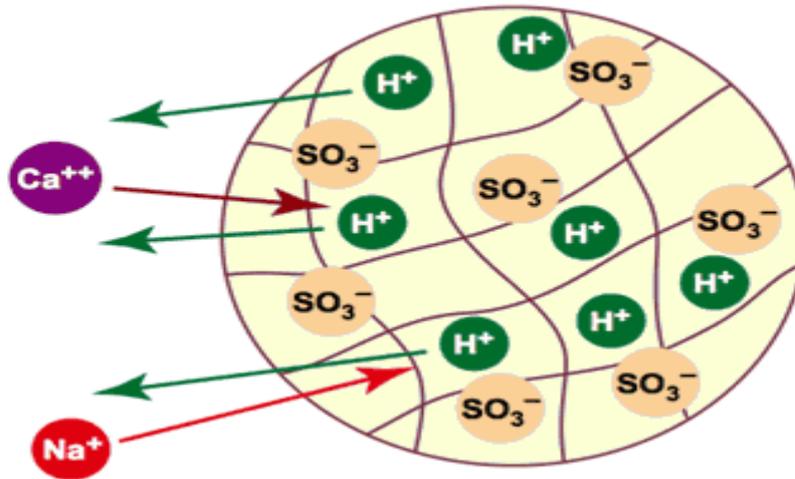


Figure 5. Décationisation (tous les cations sont remplacés par H^+).

De la même façon, une résine échangeuse d'anions sous forme OH^- peut éliminer tous les anions :



où R représente la résine échangeuse d'anions. Tous les anions sont remplacés par des ions hydroxyde (OH^-). Il n'y a pas ici d'illustration de cet échange d'anions, car il est en tout point semblable à l'échange de cations illustré par la figure 5.

À la fin du processus d'échange, les billes de résine ont fixé tous les cations et anions présents dans l'eau et les ont remplacés par des ions H^+ et OH^- ions. Les résines sont presque entièrement saturées (fig. 6).

Ces ions H^+ et OH^- se recombinent instantanément pour créer de nouvelles molécules d'eau :



Les contaminants ionisés ont été fixés sur les deux résines (Na, Ca et Mg sur l'échangeur de cations, Cl, SO_4 et HCO_3 sur l'échangeur d'anions) et l'eau a été complètement déminéralisée. Sa salinité est réduite à presque rien,

quelques ions qui ont pu s'échapper des colonnes de résine, et que l'on appelle fuite ionique.

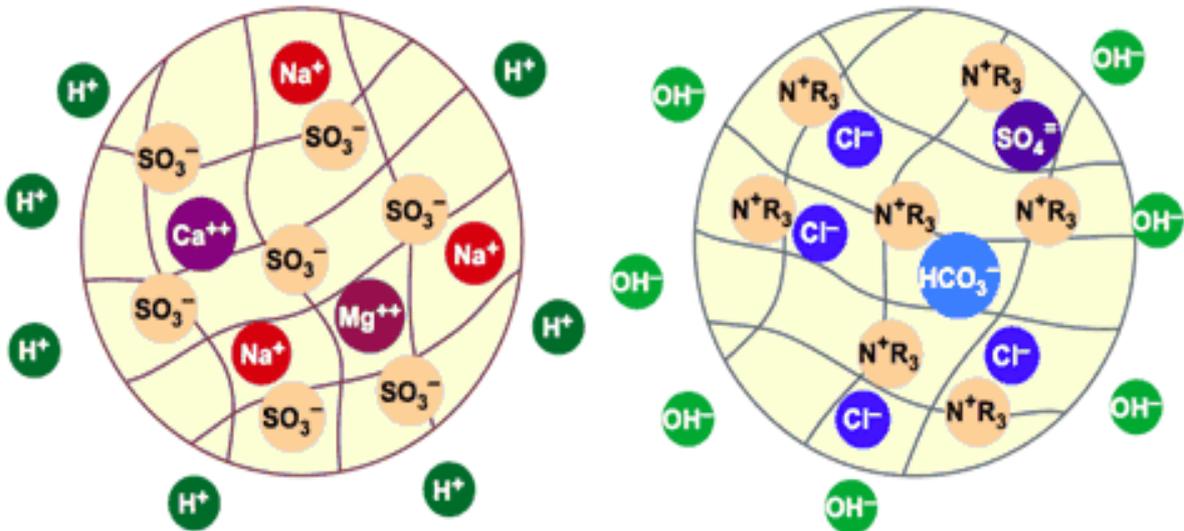


Figure 6. Les billes de résine sont saturées.

Des ions H^+ et OH^- ont été relâchés dans l'eau

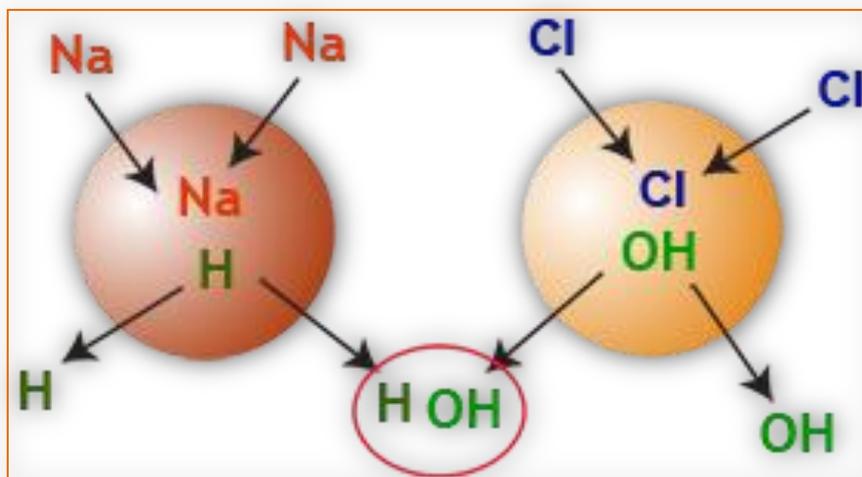


Figure 7. La déminéralisation en une seule image.

La déminéralisation peut donc être schématisée dans l'image suivante :
il est permis de dire que les résines ont une affinité différente pour l'ion selon :

- La charge, plus celle-ci est grande, plus l'ion est capté par la résine,

- Le rayon hydraté, plus il est petit, plus l'ion sera facile de se fixer (c'est à l'inverse du rayon de l'ion non hydraté).

Afin de suivre l'évolution de la capacité d'échange d'une résine, on se sert des courbes de saturation, dont on peut voir un échantillon à la figure suivante :

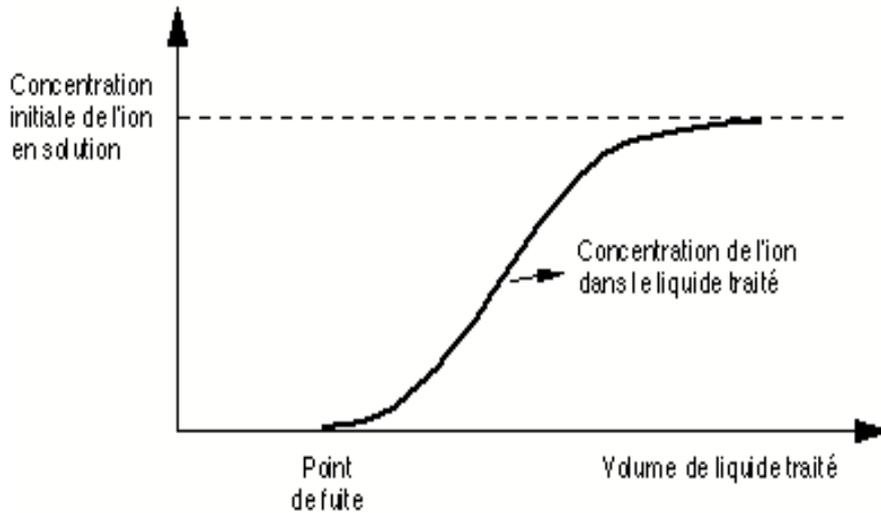


Figure 8. Suivi d'un procédé de déminéralisation par résine échangeuse d'ions

Ci-dessous, un schéma de procédé de déminéralisation à l'aide de résine échangeuse d'ions.

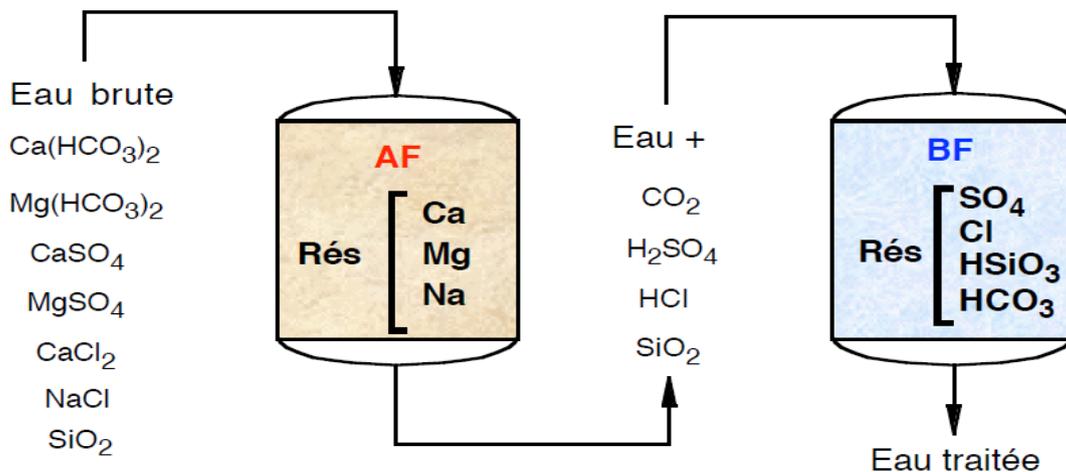


Figure 9. Déminéralisation sur résine échangeuse d'ions.

1. L'air dans industrie chimique

Avec l'eau, l'air est un élément vital sur la planète, il est constitué principalement d'azote (environ 4/5) et d'oxygène (environ 1/5).

L'azote est notamment utilisé pour faire de l'ammoniac, élément de base de l'industrie minérale mais il est aussi utilisé comme réfrigérant dans l'industrie du froid, c'est-à-dire dans l'industrie cryogénique ou cryogénie. Cette industrie comprend la distillation de l'air liquéfié et l'utilisation de gaz liquéfiés comme réfrigérants.

L'oxygène a été autrefois nettement plus vital pour l'industrie. Son utilisation a été 4 fois plus importante que celle de l'azote, mais c'est plutôt l'inverse maintenant.

L'utilisation première de l'oxygène se trouve dans l'oxydation avec notamment la combustion. C'est surtout la métallurgie qui est un gros consommateur d'oxygène mais aussi l'aéronautique pour les programmes spatiaux. Comme applications de l'oxygène, on peut encore citer la soudure, l'oxycoupage, le blanchiment de la pâte à papier, etc.

La tendance actuelle voit la demande en azote dépasser celle en oxygène parce que l'industrie du froid, celle de l'ammoniac, les nombreuses utilisations de l'azote comme atmosphère inerte, gaz porteur ou de dilution ou de nettoyage ou de prévention, etc., sont devenues autant de gros demandeurs de ce gaz.

L'argon est le gaz rare le plus présent dans l'air et il est devenu une substance recherchée sur le marché pour ses utilisations comme gaz bouclier dans les procédés de soudure à l'arc (soudure sous gaz inerte). L'argon a aussi des applications dans les tubes fluorescents et les lampes à incandescence. Comme le néon, il peut s'ioniser à de faibles voltages et émettre une lumière colorée. En fait, l'argon a des utilisations semblables à

celles de l'azote, mais il est utilisé lorsque le risque de la présence de nitrures ou encore des oxydes d'azote doit être absolument évité.

L'hélium est présent en très faible quantité dans l'air, de sorte que l'hélium produit industriellement, provient du gaz naturel et non de l'air. C'est le gaz rare le plus léger et il n'est pas du tout dangereux. C'est aussi l'élément qui a la température d'ébullition la plus basse. L'hélium trouve ses applications en aéronautique et en soudure.

2. Liquéfaction de l'air

L'aspect unique de l'air comme matière première est d'être disponible partout en grande quantité, de sorte que presque tout l'oxygène produit, provient de l'atmosphère, assez peu étant fabriqué par électrolyse de l'eau (un peu cher en électricité et comparativement plus difficile à mettre en œuvre).

Il est reconnu que l'air contient plusieurs substances fondamentales pour l'industrie comme l'oxygène, l'azote et l'argon. Le principal procédé d'obtention de ces substances est basé sur la distillation à basse température de l'air liquéfié.

Le procédé de séparation de ces substances comporte au moins trois étapes :

- ◆ La **purification** pour enlever les poussières, la majeure partie de l'eau, du dioxyde de carbone et d'autres impuretés,
- ◆ La **réfrigération**, pour comprimer et refroidir l'air afin qu'il atteigne une température de liquéfaction de l'ordre de -170 à -190°C,

La **distillation** ou **rectification**, pour séparer l'air plus ou moins liquéfié en ses constituants principaux qui sont l'azote, l'oxygène et l'argon.

2.1. La purification

La vapeur d'eau, les poussières et le dioxyde de carbone doivent être préalablement retirés de l'air à comprimer pour éviter de nuire à la compression et à la rectification qui se font à très basse température.

L'élimination des poussières se fait simplement par l'emploi de filtres selon des principes électrostatiques. Le dioxyde de carbone et l'eau peuvent être éliminés par lavage à la soude ou adsorption sur du coke actif ou encore par l'utilisation de tamis moléculaires.

L'eau peut encore être enlevée plus tard sous forme de glace dans des pièges après refroidissement dans des échangeurs. Cela peut aussi être le cas du dioxyde de carbone si la température de refroidissement est suffisamment basse. Cependant si les tamis moléculaires sont utilisés et c'est de plus en plus le cas vu leurs grandes performances, il n'y reste guère que des traces.

Une partie de la purification est donc comprise dans l'étape de réfrigération. En effet, l'eau et le dioxyde de carbone sont éliminés quasi totalement, soit par passage dans les tamis moléculaires, soit par solidification dans des pièges vu la basse température.

2.2. La réfrigération

Pour être fractionné, c'est-à-dire séparé, un gaz doit être liquéfié par réfrigération. Le principe de base de la réfrigération reste le même quel que soit le gaz envisagé.

Le gaz est d'abord comprimé puis refroidi dans un échangeur. Il est ensuite détendu par passage dans une vanne provoquant une chute de pression et éventuellement une nouvelle chute de température.

Le cycle compression-refroidissement-détente dans une vanne a été mis au point par LINDE (détente irréversible), tandis que le cycle où une partie du travail de compression est récupéré par détente dans une turbine a été mis au point par CLAUDE (détente réversible rectification).

La séparation de l'air en ses composants, principales azote, oxygène et argon se fait toujours par rectification ou distillation dans au moins deux colonnes. Dans l'industrie, la plupart des procédés fonctionnent actuellement sur ce principe.

L'originalité du procédé de séparation de l'air vient de la combinaison des deux colonnes pour faire l'économie d'un bouilleur et d'un condenseur. Le condenseur de la colonne inférieure fonctionnant à une pression de 5 à 6 bars. Il joue le rôle du bouilleur de la colonne supérieure fonctionnant à une pression de 1.2 bar.

Pour un constituant pur, plus la pression est élevée, plus sa température d'ébullition est élevée. Par conséquent, la température au condenseur de la colonne du bas qui fonctionne à pression plus élevée, est plus élevée que la température au bouilleur de la colonne du haut fonctionnant à pression plus basse. Donc, le gaz arrivant en haut de la colonne inférieure se condense et libère ses calories, c'est-à-dire sa chaleur latente de condensation, ce qui permet au liquide de la colonne supérieure de bouillir puisqu'il reçoit les calories.

Dans la plupart des procédés, le bas de la colonne du haut fonctionne à une température un peu inférieure à 92 K, ce qui est à peu près la température d'ébullition de l'oxygène à 1.2 bars et le haut de la colonne du bas fonctionne à une température un peu supérieure à 93 K, ce qui est à peu près la température d'ébullition de l'azote à 5.5 bars. Ce ne sont que des ordres de grandeurs car industriellement, les pressions dans les deux colonnes varient un peu avec la charge, c'est-à-dire avec le débit d'entrée.

La distillation de l'argon et de l'oxygène est assez difficile vu leurs températures d'ébullition assez proches. Aussi, élimine-t-on l'oxygène restant dans un flux d'argon assez pur, provenant du dessus de la colonne à argon, par combustion avec de l'hydrogène. L'eau formée est éliminée sur des tamis moléculaires. Par esprit de concision ou manque de place, ces considérations ne sont pas représentées sur le schéma présenté ci-après.

La première étape de ce procédé consiste fatalement à aspirer l'air atmosphérique et à le faire passer dans toutes sortes de filtres pour le dépoussiérer convenablement afin de ne pas entraver les opérations suivantes.

La seconde étape consiste à amener l'air à son point de rosée dans un cycle simple de compression-refroidissement. Un premier compresseur (en fait, ensemble de compresseurs) relève la pression de l'air à 6-7 bars, cette opération réchauffe le gaz qui est ensuite refroidi dans un échangeur à eau. Cet air comprimé entre alors dans un système d'échangeurs plus performants qui va descendre à son point de rosée, c'est-à-dire aux environs de -170 °C à la pression de 5.5 bars. Un séparateur symbolisant le "piège" ou le tamis est prévu pour éliminer l'eau et le dioxyde de carbone qui risquent de se solidifier dans les colonnes et ainsi entraver fortement leur fonctionnement.

Après que l'air a été refroidi à son point de rosée dans le système de réfrigération, il est introduit dans la colonne inférieure. Celle-ci sert à une première rectification de l'air et un mélange riche en oxygène (35-40%), est tiré du bas de la colonne pour alimenter le haut de la colonne supérieure. Cette colonne, dite basse pression, sert à enrichir le mélange en oxygène qui peut être soutiré en bas. Il titre environ 99.5% d'oxygène.

Vers le milieu de la colonne supérieure, on soutire un mélange qui doit contenir de l'ordre de 12% d'argon (compte tenu des températures d'ébullition), qui est généralement considéré comme "l'impureté" qui accompagne l'oxygène.

Ce mélange extrait est envoyé vers une troisième colonne qui travaille dans les mêmes conditions de pression que la colonne supérieure. Ceci permet de séparer l'oxygène, qu'on recycle dans la colonne basse pression, ainsi que de produire de l'argon assez pur ($> 95\%$).

Ce procédé est étudié pour produire de l'oxygène liquide ou gazeux ou de l'azote liquide ou gazeux. Les formes liquides sont stockées dans des réservoirs isolés, tandis que les formes gazeuses sont injectées dans un réseau de gazoducs qui doit alimenter les divers points consommateurs d'un des deux gaz.

L'air est introduit dans la colonne du bas sous forme de vapeur saturée avec assez peu de liquide, de sorte que l'on ne produit pas toujours beaucoup d'oxygène liquide ou d'azote liquide. En effet, les colonnes sont bien isolées et

fonctionnent adiabatiquement (faibles pertes de chaleur) et comme il n'y a pas d'apport de froid autre que par l'alimentation en air saturé, il n'est pas possible de condenser plus.

Pour répondre et donc équilibrer la demande azote-oxygène sous forme liquide, on doit réinjecter soit de l'oxygène liquide dans la colonne du haut, soit de l'azote liquide dans la colonne du bas. Ces deux éléments sont prélevés des stocks.

Si on injecte de l'azote liquide dans la colonne du bas, on apporte plus de froid au condenseur donc on soulage la charge du bouilleur de la colonne supérieure qui va donc vaporiser moins d'oxygène, ce qui a pour effet d'augmenter la production d'oxygène liquide.

L'azote qui sort en haut de la colonne supérieure est appelé azote impur, c'est le "déchet" qui n'est utilisé que comme réfrigérant ou pour nettoyer les échangeurs dans lesquels se solidifient de l'eau et du dioxyde de carbone. L'azote pur est sorti sous forme liquide ou gazeuse, il peut aussi servir comme réfrigérant et/ou être réinjecté dans la colonne pour augmenter la production d'oxygène.

La colonne supérieure possède environ 65 plateaux et celle du dessous environ 45 plateaux. La colonne à argon possède environ 60 plateaux et elle travaille sous la même pression que la colonne supérieure.

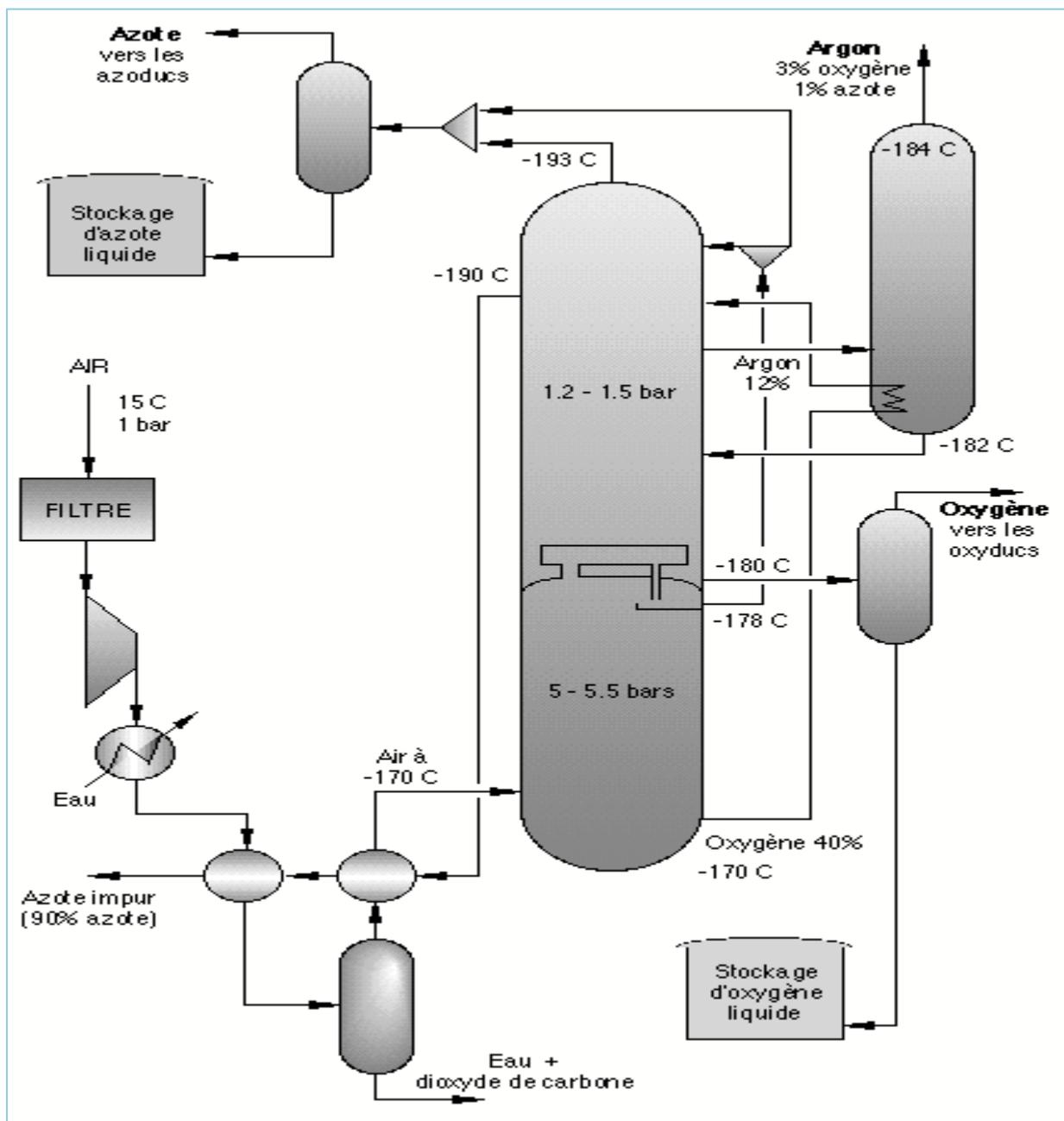


Figure 1. Schéma du procédé de rectification de l'air.

1. L'ammoniac

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.

1.1. Quelques propriétés

Formule chimique : NH_3 ;

Masse moléculaire : 17 kg kmol^{-1} ;

Substance incolore et gazeuse à température ordinaire, volatile soluble dans l'eau sous forme NH_4OH (33% en poids à 20°C) ;

Une solution aqueuse de NH_3 est appelée ammoniac; substance à odeur très pénétrante, irritante, mais pas super toxique ;

$\rho = 0.7 \text{ kg m}^{-3}$ à 20°C et 1 atm (plus léger que l'air);

$T_b = -33^\circ\text{C}$;

$\rho = 0.68 \text{ g cm}^{-3}$ à T_b ;

$T_f = -78^\circ\text{C}$;

$T_c = 132^\circ\text{C}$;

$P_c = 113 \text{ bars}$ (condensable à température ordinaire);

$\Delta H_f = -45.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

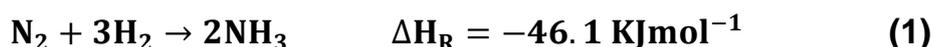
La formation d'ammoniac est exothermique; l'ammoniac est gazeux à température ordinaire ce qui est toujours un inconvénient pour le stockage, des équipements cryogéniques seront souvent nécessaires pour stocker ou transporter l'ammoniac. Il est en général stocké anhydre dans des réservoirs en acier (NH_3 attaque le cuivre) à -33°C et à pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique (1.04 bars).

2. Utilisation et obtention

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.

3. Les procédés de production d'ammoniac

Actuellement la fabrication d'ammoniac repose sur la synthèse directe à partir des éléments de base comme N_2 et H_2 , c'est-à-dire tout simplement sur la difficile réaction :



La réaction est exothermique et elle s'accompagne d'une diminution du nombre de moles, ce qui entraîne de travailler à basse température et à pression élevée pour favoriser l'équilibre thermodynamique vers les produits.

3.1. Obtention du mélange

L'azote et l'hydrogène peuvent être obtenus séparément pour être ensuite mélangé ou bien le mélange peut directement être obtenu à partir d'un gaz mixte.

L'azote provient essentiellement de l'air, soit par distillation (voir paragraphe sur la distillation de l'air), soit par un procédé qui vise à éliminer l'oxygène en le brûlant par un hydrocarbure puis en éliminant les produits de combustion (principalement du CO_2 qui est absorbé dans des solutions de NaOH ou de carbonate).

L'hydrogène provient par contre de nombreuses sources potentielles, la tendance actuelle est d'utiliser le reformage à la vapeur d'hydrocarbure pour obtenir un gaz de synthèse qui contient de l'hydrogène. Comme on le

constatera, l'azote provient tout naturellement de l'air, utilisé pour une postcombustion du gaz de premier reformage.

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 au début du siècle.

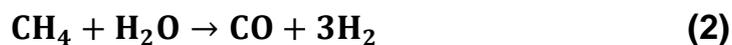
On doit y distinguer 5 étapes principales (encadrées en pointillés sur le schéma)

1. Le reformage (Ia et Ib),
2. La conversion $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ (II),
3. L'enlèvement du CO_2 ou décarbonatation (III) ,
4. La méthanation (IV),
5. La compression et la synthèse (V).

3.2. Phases Ia et Ib : le reformage

Le reformage est constitué de deux parties, à savoir le reformage primaire et le reformage secondaire ou postcombustion. Entre les deux, se trouvent des échangeurs de récupération de chaleur qui permettent de préchauffer certains flux du procédé.

Le reformage à la vapeur d'hydrocarbures est principalement basé sur les réactions :



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, car les pressions élevées favorisent la cinétique et le méthane est souvent fourni à cette pression. La quantité de vapeur (> 3 fois plus) est

souvent excédentaire pour déplacer l'équilibre vers l'hydrogène et défavoriser le cokage.

Le gaz est ensuite dirigé vers le reformage secondaire et mélangé avec de l'air dont le débit est réglé pour obtenir un rapport $N_2/H_2 = 1/3$. La combustion plus rapide d'une partie de l'hydrogène va accroître la température et pousser la consommation du méthane restant, pour ainsi favoriser le reformage. A la sortie, la température atteint les 1000 °C et les gaz contiennent moins de 0.5% de méthane.

Le réacteur du reformage secondaire est plutôt un grand cylindre composé de deux à trois lits catalytiques, la quantité de chaleur est surtout apportée par la combustion rapide de l'hydrogène. Il s'agit là d'une combustion indirecte du CH_4 qui disparaît.

Sinon le reformage secondaire est semblable au primaire (même catalyseur, mêmes réactions).

3.3. Phase II : la conversion de monoxyde de carbone

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.

Le gaz est donc refroidi par passage dans une chaudière jusqu'à une température de 400 °C avant d'entrer dans le convertisseur de CO. Ces gaz contiennent d'ailleurs jusqu'à plus d'une dizaine de pour cents de CO.

Pour des raisons économiques, le convertisseur est constitué de deux parties l'une travaillant à haute température (400 °C) et l'autre à basse température (200 °C). Dans la deuxième partie, on utilise un catalyseur au rhodium ou ruthénium plus cher mais plus performant, tandis que dans la

première, le catalyseur est meilleur marché (Fe_2O_3) mais suffisamment efficace à haute température.

Avant chaque convertisseur, le gaz est humecté d'eau jusqu'à saturation. Cette eau est nécessaire à la réaction mais comme elle est vaporisée, elle entraîne aussi un abaissement de température. A la sortie du deuxième réacteur, le gaz ne contient plus que quelques dixièmes de pour cents de CO, la quantité de CO_2 ayant par contre augmenté.

C'est surtout l'hydrogène qui est seul visé, les quantités de CO et de CO_2 devront être éliminées par la suite, c'est pourquoi le méthane contenu dans le gaz naturel est utilisé.

Le gaz naturel pour la synthèse, donc nécessairement épuré des composés soufrés, ainsi que la vapeur d'eau sont préchauffés par les fumées du reformage primaire, avant d'être mélangés pour entrer dans les tubes du réacteur four du reformage primaire (réacteur tube avec catalyseur). La conversion de méthane atteint les 85- 90% de sorte que les gaz sortant du réacteur contiennent encore environ une dizaine de pourcents de méthane. La température de sortie est de l'ordre de 850 °C.

3.4. Phase III : la décarbonatation

La décarbonatation fait partie de la phase de purification finale visant à éliminer pratiquement tout le CO et le CO_2 du mélange avant la synthèse.

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 CO_2 devra être absorbé par des solutions basiques notamment de NaOH ou de carbonates (Na_2CO_3 ou surtout K_2CO_3) ou encore d'éthanolamines.

En effet, pour augmenter la solubilité physique d'un gaz, on s'efforce de constituer un milieu dont l'affinité pour le gaz est plus grande. Comme le CO_2 a un caractère acide, le CO_2 dissous va réagir avec les bases présentes dans le liquide, ce qui va contribuer à augmenter sa solubilité physique compte tenu de la dissolution chimique. On a les réactions suivantes :



Si le H^+ et le HCO_3^- sont consommés par une base, l'ensemble des réactions est déplacé vers la droite et la solubilité du CO_2 s'en trouve augmentée. Plus la base sera forte, plus l'équilibre sera déplacé.

Une unité de décarbonatation est composée de deux colonnes travaillant à des conditions de températures, de pressions et de fonctionnement assez différentes. La première colonne est le dispositif d'absorption lui-même tandis que la seconde est un dispositif qui va régénérer les solutions chargées. Ces colonnes ont des hauteurs d'une cinquantaine de mètres et des diamètres de 3-4 mètres.

Dans la première colonne dite d'absorption, la température est peu élevée et la pression haute. Le gaz à purifier passe du bas vers le haut de la colonne et la solution absorbante dans l'autre sens. Dans la deuxième colonne dite de régénération, le fonctionnement est exactement inversé. Le CO_2 est libéré et utilisé à d'autres fins (par exemple pour faire de l'urée).

On peut voir que la solution d'absorbant fonctionne pratiquement en circuit fermé, un léger appoint est toutefois nécessaire pour compenser les pertes.

Le choix du milieu absorbant (allant de l'eau à NaOH en passant par les éthanolamines et les carbonates) va dépendre de plusieurs facteurs. L'eau est économique mais il faut des débits très grands et des fortes pressions. Les solutions de base(s) sont intéressantes car efficaces et rapides (pour

l'absorption et la régénération), elles nécessitent aussi une moins forte pression mais elles entraînent des problèmes de corrosion qui augmentent avec la force de la base. En résumé, on peut utiliser de l'eau pour les faibles teneurs et des bases de plus en plus fortes pour des teneurs croissantes en CO₂.

La récupération efficace du CO₂ est un moyen d'augmenter le rendement global du procédé car le CO₂ est de plus en plus valorisé pour fabriquer de l'urée (engrais devenu important) avec ... de l'ammoniac.

3.5. Phase IV : la méthanation

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 méthane qui se comporte comme un inerte dans la boucle de synthèse, ce qui n'est pas le cas des deux premiers cités.

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



Ce sont des réactions exothermiques. C'est seulement lorsque les teneurs en CO et CO₂ sont faibles, que l'équilibre est totalement déplacé vers la droite, surtout que l'hydrogène est lui, en grande quantité.

Cette méthode est relativement facile et faible en investissement, car elle ne nécessite qu'un réacteur de conception assez simple et petit (5 m de haut et 3 m de diamètre). La température est de l'ordre de 320 °C et l'eau formée est ensuite condensée pour être éliminée.

La méthode de méthanation peut être remplacée par le lavage à l'azote liquide qui est plus efficace (élimination du CH₄ et de gaz rares) mais plus cher. On utilise cette méthode quand on emploie de l'oxygène pur au

reformage. L'azote nécessaire à la synthèse est alors introduit au moment de ce lavage.

3.6. Phase V : la compression et la synthèse

La boucle de synthèse est le cœur de l'installation puisqu'elle conduit à la constitution de l'ammoniac. Cette réaction est favorisée par les basses températures et les pressions élevées.

Elle est unique car il a fallu éliminer toutes les substances qui auraient pu conduire à des réactions secondaires (CO_2).

Le recours à un catalyseur devra pallier la basse température et l'inertie chimique de l'azote. La température se situe dans le domaine 400 à 500 °C et le catalyseur est à base de fer α (Fe_3O_4 réduit par H_2 dans le réacteur et déposé sur alumine).

Dans ces conditions et en proportions stœchiométriques, une conversion en ammoniac d'environ 25% est atteinte. D'ailleurs, en utilisant l'équation de la constante d'équilibre K_p et en supposant des proportions stœchiométriques. Comme la conversion en ammoniac n'est guère élevée (environ 20%), il faut absolument recycler les réactifs n'ayant pas réagi. La présence des inertes (1 à 2% de CH_4 et Ar) dans le mélange réactionnel frais va entraîner une accumulation de ceux-ci, ce qui va nécessiter une purge pour régler leur teneur maximale (on tolère une teneur de 20% d'inertes dans la boucle).

Vu sa contenance (CH_4 mais aussi environ 60% de H_2), cette purge est valorisable sous forme de combustible. Une tendance actuelle est cependant de récupérer l'hydrogène présent dans la purge et de le valoriser.

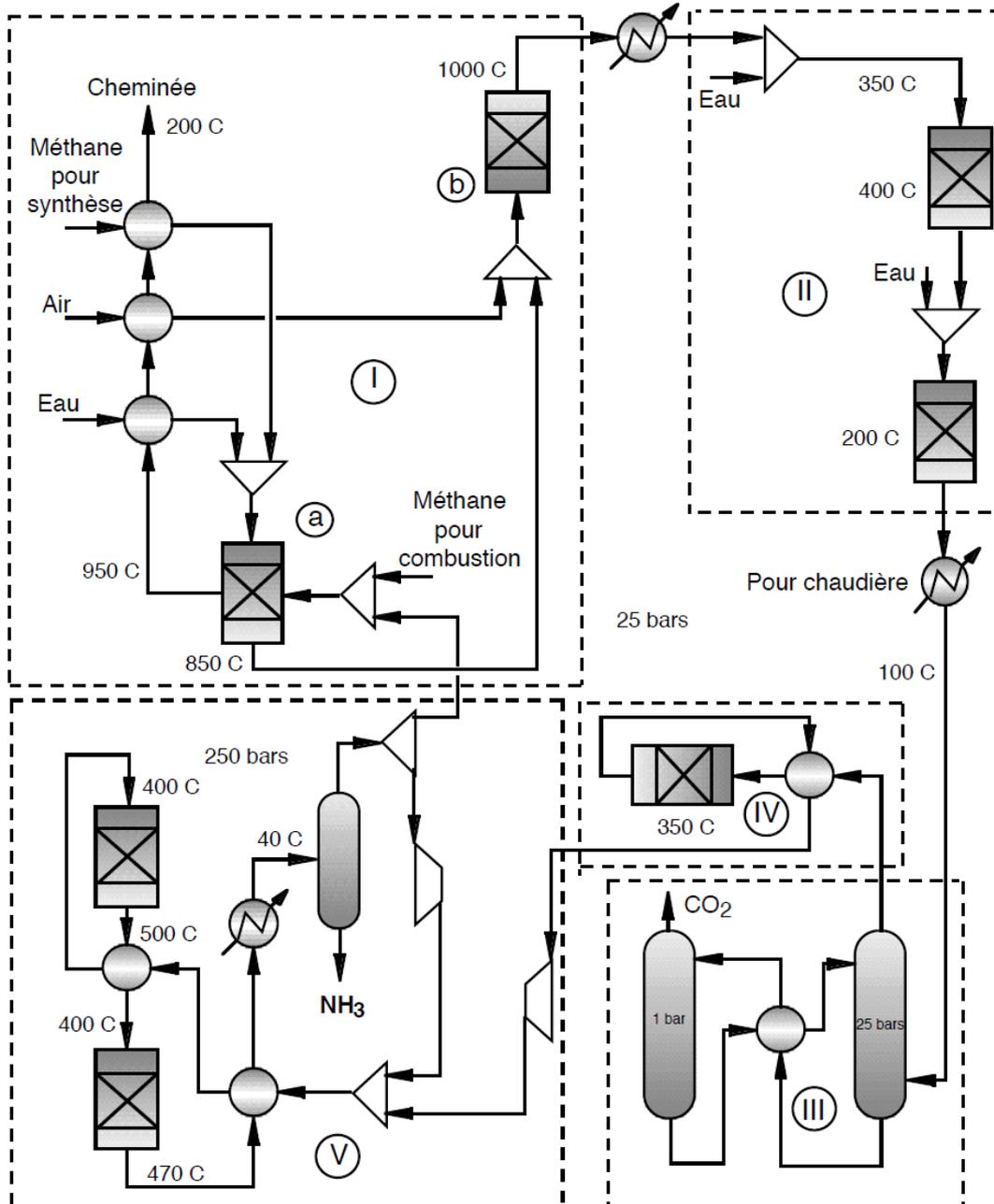


Figure 1. Schéma représentant le procédé de fabrication de l'ammoniac.

4. L'acide nitrique

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 à l'étage d'oxydation +5 qui est la forme azotée la plus assimilable par les plantes.

Formule : HNO_3 ;

Masse moléculaire : 63 kg kmol^{-1} ;

Totalement soluble dans l'eau mais formation d'un azéotrope à 68% en poids d'acide et $T = 122 \text{ }^\circ\text{C}$;

$\rho = 1.52 \text{ kg dm}^{-3}$ à $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ et à $P = 1 \text{ bar}$;

$T_b = 85 \text{ }^\circ\text{C}$;

$T_f = -42 \text{ }^\circ\text{C}$;

$\rho = 1.5 \text{ kg dm}^{-3}$ à la température d'ébullition ;

$T_c = 247 \text{ }^\circ\text{C}$ (estimation) ;

$P_c = 69 \text{ bars}$ (estimation) ;

$\Delta H_f^0 = -134.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ΔH_f du liquide = -173 kJ mol^{-1}) ;

La formation d'acide nitrique est très exothermique ; l'acide nitrique se dissout en toutes proportions dans l'eau avec un important dégagement de chaleur ce qui indique la formation d'hydrates (nouveaux composés).

Il existe deux hydrates, à savoir $\text{HNO}_3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HNO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, correspondant respectivement à 78 et 54% en poids d'acide.

L'acide nitrique pur est un liquide plutôt instable, il a tendance à se décomposer et à libérer des oxydes d'azotes qui sont tous toxiques. Le protoxyde d'azote ou N_2O dans une moindre mesure, est moins toxique et c'est même un gaz hilarant mais en cas de prolongation à l'exposition, on adopte vite le sourire figé du "Joker". La décomposition de l'acide nitrique est accélérée s'il est chauffé.

L'acide nitrique est un oxydant puissant surtout par ses NO^- , il attaque tous les métaux sauf l'or et le platine tandis que l'aluminium et le chrome

risquent d'être passivés. Il attaque les matières organiques, les oxydes basiques (c'est-à-dire les oxydes de métaux) et les bases.

La force de l'acide augmentera avec le nombre de NO_2 dissous (on parle alors d'acide fumant). Si on met du charbon ou de la térébenthine ou de la sciure de bois en présence d'acide nitrique, on peut provoquer des réactions explosives.

Il est facile d'admettre que l'acide nitrique est un produit mortel et d'autant plus que la concentration est élevée. En cas d'ingurgitation, il faut boire de grandes quantités de lait (une vache serait nécessaire) ou d'eau savonneuse (possibilité de faire des bulles, après).

4.1. Utilisation et obtention

L'acide nitrique a tout comme l'ammoniac son principal avenir dans les engrais quoiqu'une partie soit encore utilisée pour fabriquer des explosifs. Voici un résumé de quelques débouchés.

- Engrais 70% ;
- Explosifs 15% ;
- Acide adipique pour fabriquer le Nylon 5% ;
- Parfums, colorants, détergents 5% ;
- Action acide (décapage, etc.) 5% ;

Il y a eu plusieurs procédés pour fabriquer de l'acide nitrique mais le procédé le plus implanté industriellement repose sur l'oxydation de l'ammoniac suivie de l'absorption dans l'eau.

Un des procédés possibles est basé sur une ressource naturelle (et rare) de nitrate de sodium (salpêtre). Après extraction du sel de nitrate, on le fait réagir avec de l'acide sulfurique pour donner directement de l'acide nitrique. Une légère dépression permet de récupérer les gaz contenant de l'acide nitrique qui doit être débarrassé de l'acide sulfurique qui le déshydrate.

Cette méthode a été la première méthode industrielle, elle consistait à mélanger du vitriol ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{SO}_3$), du salpêtre ($\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$) et de l'alun pour obtenir de l'eau forte (l'acide nitrique).

Les autres procédés sont basés sur des réactions à très haute température (2000 °C et plus, pour oxyder N_2), ils sont donc de forts consommateurs d'énergie (surtout électrique, notamment pour les procédés à l'arc).

5. Les procédés classiques de production d'acide nitrique

Le procédé actuel d'acide nitrique peut être divisé en trois parties qui sont la combustion d'ammoniac en phase gazeuse suivie de la peroxydation du monoxyde d'azote, suivie de l'absorption des oxydes d'azote formés par de l'eau.

On obtient un mélange acide nitrique-eau qui titre environ de 50 à 62% en poids d'acide nitrique mais le pourcentage exact dépend du procédé.

5.1 Oxydation de l'ammoniac

L'ammoniac brûle en présence d'oxygène de l'air selon les équations chimiques globales suivantes :



Ces réactions sont très exothermiques mais sans intervention, c'est principalement la dernière qui a lieu, avec le désavantage de produire de l'azote qui est plutôt inerte chimiquement.

Le but, afin de produire de l'acide nitrique (comme on le verra plus loin), serait d'obtenir du monoxyde d'azote. Il faut alors absolument jouer sur la cinétique et utiliser un catalyseur pour favoriser la première réaction (les meilleurs catalyseurs sont constitués actuellement de platine rhodié). Le temps

de contact est aussi réduit que possible et de l'ordre d'un millième de seconde. Puisque cette réaction est exothermique, elle sera favorisée par une diminution de la température mais comme la cinétique ne l'entend jamais de cette oreille, la combustion de NH_3 en NO se fait sérieusement aux alentours de 650-700 °C. Au-dessus de 750 °C, la décomposition de NH_3 et NO en leurs éléments commence à se faire sentir.

Afin d'augmenter le rendement, on travaille tout de même en excès d'oxygène (O_2/NH_3 environ égal à 2). Cela correspond à environ une dizaine de % d'ammoniac dans le mélange, ce qui permet aussi d'être en dehors des zones d'explosibilité (15-25%).

Dans les conditions ainsi réunies, on obtient un rendement en NO assez élevé souvent supérieur à 95%. La chaleur dégagée est très importante et les installations d'acide nitrique produisent toujours de la vapeur de 25 à 30 bars.

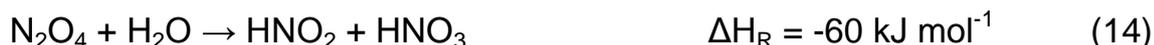
5.2. Peroxydation du monoxyde d'azote

La formation de monoxyde d'azote ou NO est nécessairement suivie de son oxydation en dioxyde, qui est appelée peroxydation, qui transforme NO en NO_2 selon la réaction :



5.3. Absorption des oxydes d'azote

L'ultime étape de formation d'acide nitrique réside dans l'absorption du NO_2 (ou oxydes d'azote NO_x) par l'eau. Cela se fait selon les réactions :



Mais l'acide nitreux est assez instable et il se décompose selon :



Cette réaction entraîne la réapparition de NO dans le processus d'absorption. Cela n'est pas sans inconvénient car il est nécessaire de réoxyder le NO en NO₂ pour faire l'acide nitrique. Cela se fait en utilisant de l'air.

On peut constater que le bilan réactionnel de l'absorption est donné par la réaction globale :



D'après les chaleurs de réaction, l'étape d'absorption génère donc aussi beaucoup de chaleur, ce qui nuit à une bonne dissolution des gaz qui requiert plutôt une température peu élevée. Il faudra donc refroidir abondamment le processus d'absorption.

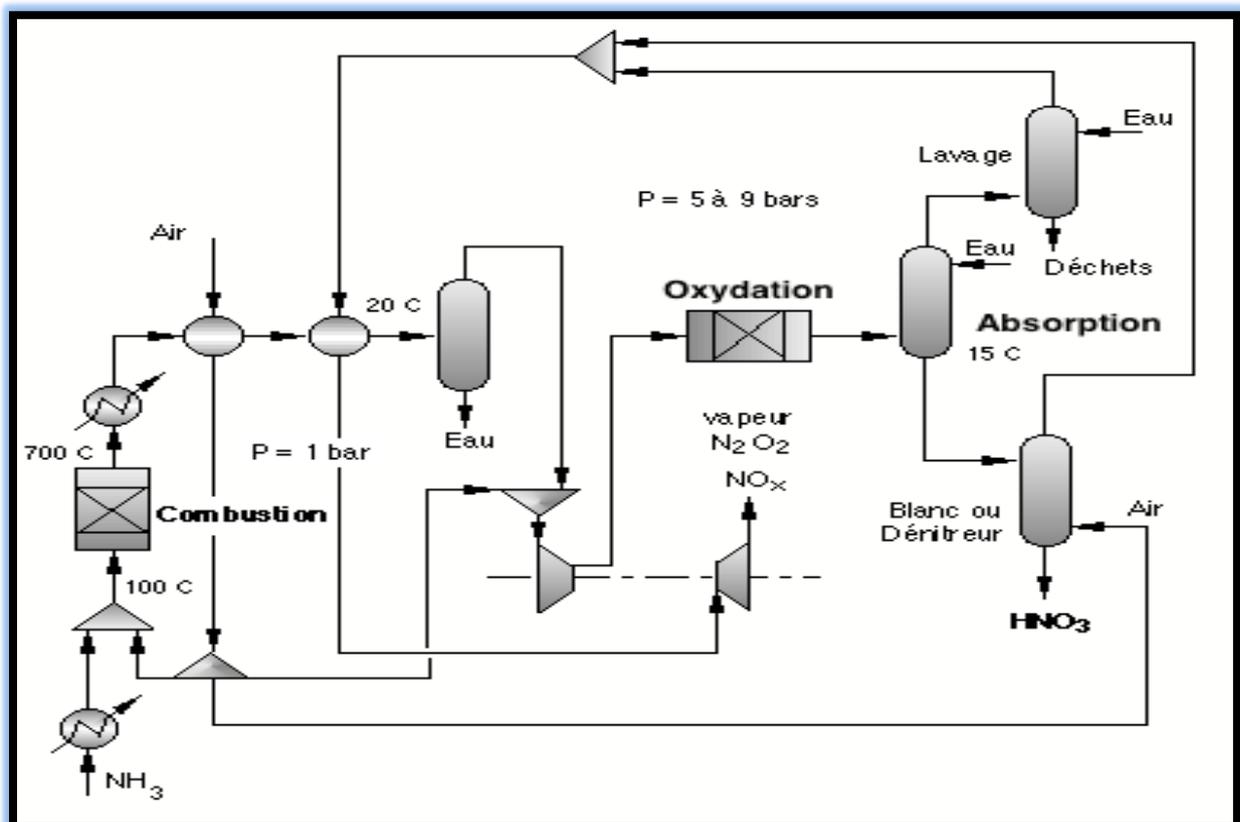


Figure 2. Schéma du procédé de fabrication de l'acide nitrique

On peut voir que l'absorption se déroule en différentes étapes dans plusieurs colonnes. Il y a en effet l'absorption proprement dite, suivie d'étapes de lavage et de blanchiment qui sont également basées sur des processus d'absorption entre gaz et liquide.

Le blanchiment ou "Blanc" ou encore dénitreur est la dernière étape du processus d'absorption, on y injecte de l'air pour reconvertir le NO apparu en NO₂, ce dernier étant absorbé par de l'eau pour encore donner de l'acide nitrique. C'est au pied de cette colonne qu'est recueilli l'acide nitrique à environ 60% en poids. La production de l'acide nitrique est onéreuse.

Premièrement, parce qu'il implique un acide. Les matériaux à utiliser (acier inox) pour les appareils devront être résistants à cet acide ce qui les rend d'autant plus coûteux. Actuellement, on utilise aussi des matériaux en polyvinyle ou en polyéthylène mais pour les tuyauteries.

Ensuite, on utilise de l'ammoniac comme matière première qui n'est pas aussi bon marché que les matières premières brutes. Ajoutons encore que la compression et l'absorption sont très souvent des postes coûteux. Ce qui rend aussi le produit cher et qui risque d'augmenter, c'est le problème de la pollution par les oxydes d'azote. Actuellement les gaz émis peuvent contenir au maximum 200 ppm. Plus on veut une teneur basse, plus le procédé de lavage des gaz va coûter cher car il devient de plus en plus difficile d'aller chercher les dernières molécules.

1. Le soufre

Le **soufre** est un élément chimique de la famille des chalcogènes, de symbole **S** et de numéro atomique 16.

C'est un non-métal multivalent abondant, insipide, et insoluble dans l'eau. Le soufre est surtout connu sous la forme de cristaux jaunes et se trouve naturellement en grande quantité, composé à d'autres éléments sous forme de sulfures (par exemple : la pyrite, le cinabre, la galène, la sphalérite et la stibine) et de sulfates (par exemple : le gypse, la barite, les vitriols). L'essentiel du soufre exploité est cependant d'origine sédimentaire.

On le trouve sous forme libre au niveau des sources chaudes, les fumerolles et plus généralement dans les gaz volcaniques.

Cet élément se trouve aussi en petites quantités dans le charbon et le pétrole, qui produisent de l'anhydride sulfureux lorsqu'ils brûlent. Des normes sur les carburants exigent de plus en plus que le soufre soit extrait des combustibles fossiles, parce que l'anhydride sulfureux se combine avec l'eau présente dans l'atmosphère (gouttelettes de pluie) pour produire les pluies acides. Ce soufre extrait est alors raffiné et représente une grande partie de production de soufre.

C'est un élément essentiel pour tous les êtres vivants ; il intervient dans la formule de deux acides aminés naturels, la cystéine et la méthionine et, par conséquent, dans de nombreuses protéines. Le soufre sert à 90 % à préparer l'acide sulfurique, produit de base de l'industrie chimique. Il est notamment employé comme engrais (sulfates) (60 % de la production) et phytosanitaire fongicide (contre l'oïdium de la vigne). Environ 34 % sert à des applications non agricoles comme la fabrication du caprolactame-monomère qui intervient dans la préparation du Nylon-6, dans les processus de lixiviation en exploitation minière, à l'élaboration du dioxyde de titane, des tripolyphosphates pour les détergents, à l'alimentation animale et humaine, à la fabrication de la

pâte à papier, à la fabrication de l'acide fluorhydrique. Il est aussi utilisé pour fabriquer la poudre à canon, les laxatifs, les allumettes, des insecticides, etc.

2. Extraction du soufre à l'état natif

Deux procédés permettent d'exploiter les gisements de soufre à l'état natif : l'extraction minière traditionnelle et le procédé **Frash**, du nom de son inventeur.

2.1. Extraction minière traditionnelle

Plusieurs procédés permettent d'extraire le soufre des minerais. La flottation consiste à concasser et broyer le minerai. Le soufre est ensuite traité par flottation dans une phase organique et purifié par fusion et filtration. La pureté du soufre obtenu par flottation est de l'ordre de 90 %.

La fusion met à profit la faible viscosité du soufre liquide en dessous de 160 °C. Une des méthodes, anciennement employée en Sicile, consistait à entasser le minerai dans un four ouvert en maçonnerie appelé *calcarone*, puis à l'enflammer. Une partie du soufre servait de combustible et le reste, fondu, s'écoulait en partie inférieure du four. Le dioxyde de soufre (SO₂) se dégageait naturellement en quantité notable, ce qui nuisait à la végétation de la région.

Actuellement, on utilise de préférence des fours Gill, constitués par une série de cellules remplies de minerai. La première est chauffée au charbon et les gaz chauds qui en sortent servent à chauffer la cellule suivante. Il en résulte une économie de combustible et une diminution des rejets en SO₂ dans l'environnement. Le procédé de **Lenfant** consiste à fondre le soufre au sein de son minerai dans des autoclaves, par de la vapeur d'eau à 130 °C sous environ 4 bar. Ce procédé est assez coûteux, et nécessite de l'eau en abondance. Le rendement d'extraction du soufre par fusion est de l'ordre de 60 %.

Certaines méthodes d'extraction du soufre conjuguent les deux procédés cités ci-dessus.

2.2. Procédé Frash

Ce procédé consiste à fondre le minerai dans le gisement même en y injectant de l'eau à haute température, puis à refouler à la surface le soufre fondu par des chasses d'air comprimé.

Pour se faire, on fait descendre jusqu'à la couche de minerai des équipements composés de trois tuyaux verticaux et concentriques dont le plus gros a un diamètre de 35 cm environ.

De la vapeur d'eau surchauffée à 160 °C sous pression est injectée dans la couche par ce tube extérieur, ce qui provoque la fusion souterraine du soufre. De l'air comprimé et chaud est envoyé par le tube central. Le soufre liquide, résultant de cette fusion, est refoulé avec l'air et la vapeur en excès dans le tuyau intermédiaire sous l'effet de la pression. A la surface du sol, il se solidifie par refroidissement et forme des tas de 18 à 20 m de hauteur que l'on débite à la pelle mécanique ou à l'explosif.

Ce procédé, exploité notamment aux Etats-Unis et au Mexique, est économiquement plus rentable que l'extraction minière, et permet d'obtenir un soufre d'une pureté supérieure, de 99 à 99,5 %.

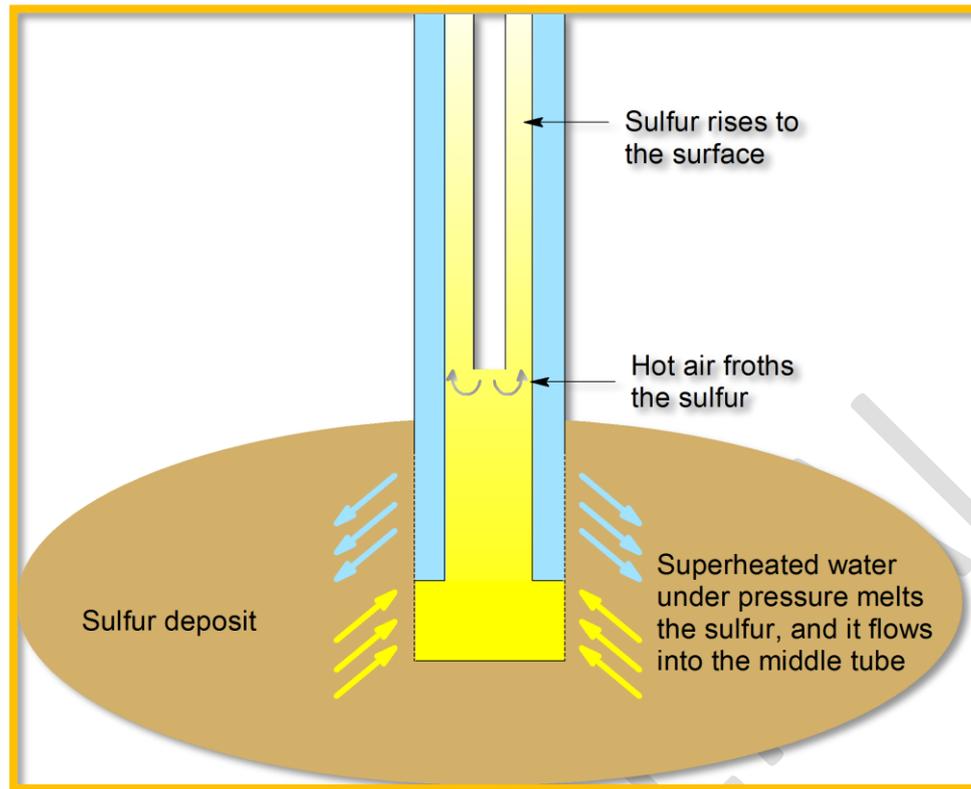


Schéma du procédé frasch

2.3. Traitement du gaz naturel et du pétrole (procédé Claus)

Le soufre issu du traitement du gaz naturel et du pétrole est dérivé de l'ancien procédé Claus, dont le rendement a été fortement amélioré par divers perfectionnements. Il consiste essentiellement en une oxydation ménagée de l'hydrogène sulfuré (H_2S) par l'air atmosphérique.

Le procédé Claus permet la conversion de l'hydrogène sulfuré contenu dans :

- Les gaz naturels acides provenant de certains gisements acides (Etats-Unis, France, Canada). Les unités de l'usine de Lacq, en France, constituent un des plus importants complexes de récupération de soufre au monde,
- Les gaz de raffinerie de pétrole, la désulfuration des pétroles pouvant être obtenue par hydrogénation sous pression en présence d'un catalyseur (cobalt ou molybdène).

Le gaz brut traverse à environ 70 bar et à une température de l'ordre de 200 °C une solution d'amines (constituée principalement de diéthylamines),

bases organiques faibles dont les sels sont stables à pression élevée et basse température et se décomposent à une température d'environ 130 °C sous pression atmosphérique. La solution d'amines, chargée en H₂S et en dioxyde de carbone (CO₂) après passage du gaz brut, est envoyée en haut d'une colonne de régénération dans laquelle elle est réchauffée jusqu'à décomposition des sels formés avec les gaz acides. On récupère, en haut de la colonne, le mélange d'H₂S et de CO₂, qui est dirigé vers les unités de fabrication du soufre.

Les mélanges de gaz acides provenant des unités de désulfuration traversent successivement :

- Un four à réaction horizontal où ils sont partiellement brûlés grâce à l'addition d'un volume convenable d'air de combustion,
- Un premier condenseur à faisceau tubulaire,
- Après réchauffage, un premier convertisseur catalytique, réservoir horizontal où les gaz sont mis en contact avec de la bauxite activée,
- Un second condenseur,
- Un second étage catalytique, comprenant lui aussi un réchauffeur, un convertisseur et un condenseur.

L'oxygène ou l'anhydride sulfureux oxyde l'hydrogène sulfuré entre 100 °C et 350 °C, en présence d'un catalyseur (bauxite, alumine, charbon actif par exemple), en donnant du soufre et de l'eau. La conversion de l'H₂S en soufre est achevée durant ce second cycle. A

La fin du circuit, les particules vésiculaires de soufre restantes sont arrêtées par un coalesceur. Le soufre est ensuite dégazé pour l'amener aux spécifications commerciales (moins de 10 ppm de H₂S) et pour éviter toute émission de H₂S dans l'atmosphère. La faible proportion de composés sulfureux n'ayant pas réagi subit une combustion forcée dans un incinérateur et les gaz produits sont évacués par des cheminées de 100 m de hauteur.

La production se répartit ainsi entre les trois étages de traitement :

- 25 % du soufre est produit dans l'ensemble four de réaction et premier condenseur,

- 60 % du soufre est issu du premier étage catalytique,
- Les 15 % restant sont produit dans le deuxième étage catalytique.

Le soufre liquide, qui sort des unités de fabrication, se déverse dans des fosses munies de dispositifs de réchauffage à la vapeur. Des pompes spéciales l'envoient ensuite vers des aires de stockage bétonnées sur lesquelles il est coulé à l'intérieur d'une enceinte formée d'éléments métalliques juxtaposés ou de parois de soufre solide conservées lors de l'exploitation de la pile précédente. Le soufre se solidifie en piles de stockage de plusieurs dizaines de mètres de longueur et de largeur et d'une hauteur pouvant atteindre 5 à 6 m. Il est alors brisé par une roue-pelleteuse puis chargé sur des wagons-trémies en aluminium pourvus d'un système de déchargement instantané par le fond.

Le procédé Claus permet de récupérer 95 % du soufre contenu dans le H_2S . La récupération de soufre complémentaire par des procédés de traitement de gaz résiduaire permet d'atteindre un rendement global de récupération de 99,5 %.

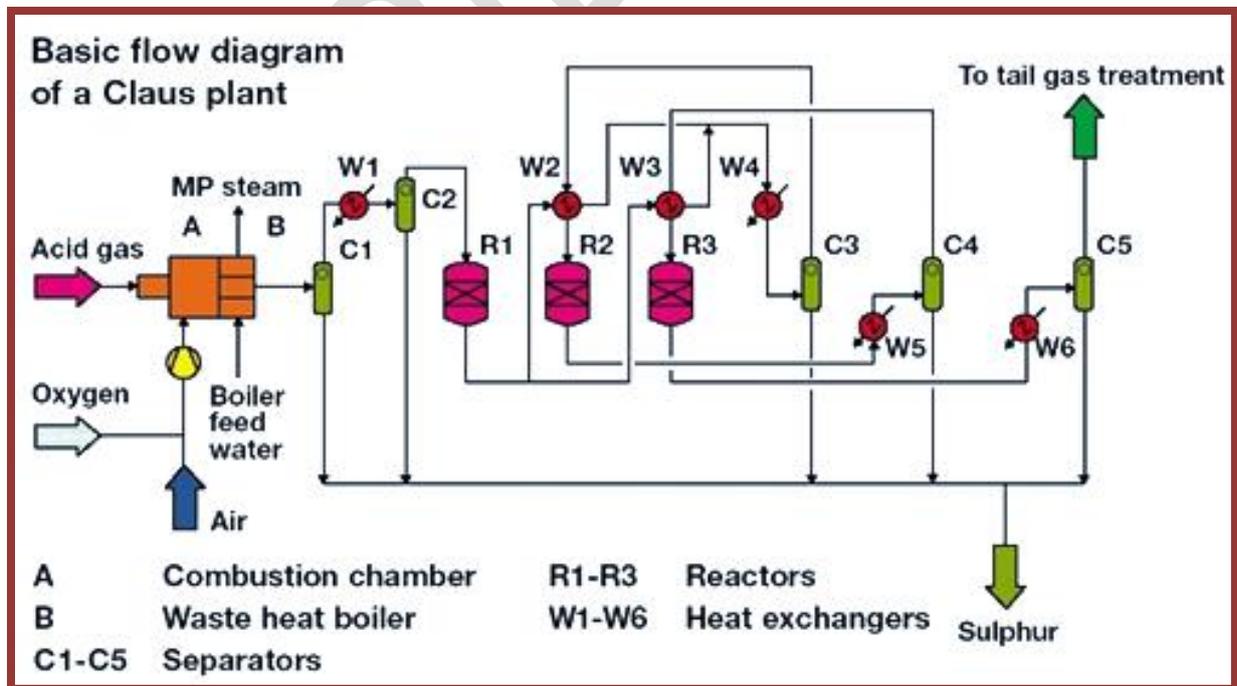


Schéma du procédé claus

3. Production de dioxyde de soufre par traitement des sulfures minéraux

L'oxydation dans l'air, sur une grille ou en lit fluide, appelée grillage, permet de produire du SO_2 à partir des sulfures minéraux (pyrites) métalliques et non métalliques. Ce procédé a donné lieu en 1995 à la production de 240 kt de soufre en France, sous forme de SO_2 .

Seule une petite part du SO_2 ainsi généré est utilisée pour la production de soufre élémentaire, par réduction du SO_2 en soufre.

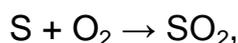
4. Le dioxyde de soufre

Autrefois également appelé *anhydride sulfureux*, est un composé chimique de formule SO_2 . Il s'agit d'un gaz incolore, dense et toxique, dont l'inhalation est fortement irritante. Il est libéré dans l'atmosphère terrestre par les volcans et par de nombreux procédés industriels, ainsi que par la combustion de certains charbons, pétroles et gaz naturels non désulfurés. L'oxydation du dioxyde de soufre, le plus souvent en présence de catalyseurs tels que le dioxyde d'azote NO_2 , conduit au trioxyde de soufre SO_3 et à l'acide sulfurique H_2SO_4 , d'où la formation de pluies acides.

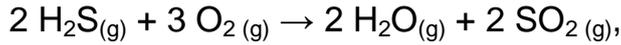
Le dioxyde de soufre est utilisé comme désinfectant, antiseptique, antibactérien, gaz réfrigérant, agent de blanchiment et comme conservateur de produits alimentaires, notamment pour les fruits secs, dans la production de boissons alcoolisées.

Le dioxyde de soufre peut être préparé :

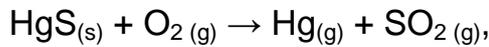
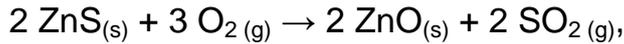
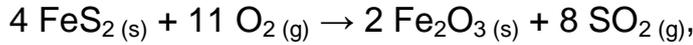
- Par combustion du soufre élémentaire :



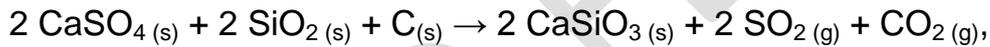
- Par combustion de sulfure d'hydrogène ou de composés organosulfurés :



- Par grillage des minéraux sulfurés comme la pyrite, la sphalérite ou le cinabre :



- Comme produit résiduel de la fabrication du ciment : CaSiO_3 et CaSO_4 sont chauffés avec du coke et du sable :



- Par acide sulfurique chaud sur de la limaille de cuivre



Le dioxyde de soufre dissous dans l'eau est un acide bifonctionnel, et se divise en trois fractions en fonction des équilibres suivants :



5. L'acide sulfurique

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 SO_3 combiné avec de l'eau. L'acide sulfurique est un liquide incolore, visqueux et très peu volatil.

Quelques propriétés :

Formule : H_2SO_4 ;

Masse moléculaire : 98 kg kmol^{-1} ;

Totalement soluble dans l'eau ;

Formation de plusieurs azéotropes (plusieurs hydrates) ;

$\rho = 1.83 \text{ kg dm}^{-3}$ à $T = 20 \text{ °C}$ et à $P = 1 \text{ bar}$;

$T_b = 270 \text{ °C}$ (il se décompose)

$\rho = 1.81 \text{ kg dm}^{-3}$ à la température d'ébullition

$T_f = 10 \text{ C}^\circ$

$T_c = 652 \text{ C}^\circ$ (estimation)

$P_c = 64 \text{ bars}$ (estimation)

$\Delta H_f^0 = -746.2 \text{ kJ mol}^{-1}$

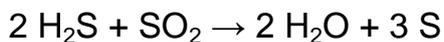
La formation d'acide sulfurique est vraiment très exothermique , l'acide sulfurique est miscible en toutes proportions dans l'eau mais la chaleur de solubilisation est très importante voire explosive. En fait, l'acide sulfurique forme plusieurs sortes d'hydrates avec l'eau, c'est-à-dire la combinaison d'une molécule de H_2SO_4 avec 1, 2 ou 4 H_2O . Le monohydrate ou H_2SO_4 ou sulfate d'hydrogène, présent en solution concentrée, est la forme la plus célèbre.

L'acide sulfurique est la plus grosse quantité produite et consommée parmi les produits chimiques constitués dans le monde industriel. L'acide sulfurique industriel est le moins cher de tous les acides tant ses utilisations sont variées et ses tonnages importants.

Avec l'ammoniac, l'acide sulfurique est un des rares produits dont la production mondiale annuelle dépasse les 100 millions de tonnes. Le transport et le stockage peuvent être réalisés dans des cuves en acier allié voire ordinaire, surtout si la température reste basse car alors la corrosion sera (suffisamment) faible.

L'acide sulfurique concentré est moins dangereux pour l'acier que le dilué. D'ailleurs, l'acide dilué est conservé dans des réservoirs en plastique ou recouvert de plomb. Pour les acides concentrés, il est aussi possible d'utiliser des matériaux plastiques ou des aciers fortement alliés (Cr, Mo, Cu, augmentent la résistance à la corrosion.

Le procédé CLAUS qui récupère le soufre de l'hydrodésulfuration effectuée dans les raffineries, est devenu une opération importante compte tenu de l'utilisation intensive du pétrole. Cela permet de produire du soufre de bonne qualité selon le processus se déroule sur base de 2 réactions :



La première est la combustion du sulfure d'hydrogène avec fort dégagement de chaleur qui favorise la deuxième, appelée réaction de **CLAUS**. Cette dernière n'est cependant poussée à une valeur élevée de la conversion que dans une seconde étape catalytique à plus basse température.

Actuellement, la fabrication d'acide sulfurique tourne autour de deux procédés, qui sont :

- ◆ Le procédé nitrosé,
- ◆ Le procédé par contact

5.1. Les procédés de production d'acide sulfurique:

Le principe est fort semblable à celui de la fabrication de l'acide nitrique. On cherche à produire un oxyde de soufre (le SO_3) pour ensuite le combiner (l'absorber) avec de l'eau afin d'obtenir l'acide. Le principe du procédé peut de nouveau se résumer comme suit

Combustion

Matière contenant du soufre + $O_2 \rightarrow SO_2$ + autres

Peroxydation : $SO_2 + 1/2 O_2 \rightarrow SO_3$ $\Delta H_R = -98.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

Absorption : $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ $\Delta H_R = -132.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

5.2. Aspect économique :

Dans un procédé de fabrication d'acide sulfurique, ce sont les appareils pour la constitution du dioxyde de soufre (par grillage ou combustion) et le filtrage concomitant du gaz qui vont prendre 35% des investissements. Le lavage et le nettoyage des gaz constitueront aussi un poste important (environ 30%).

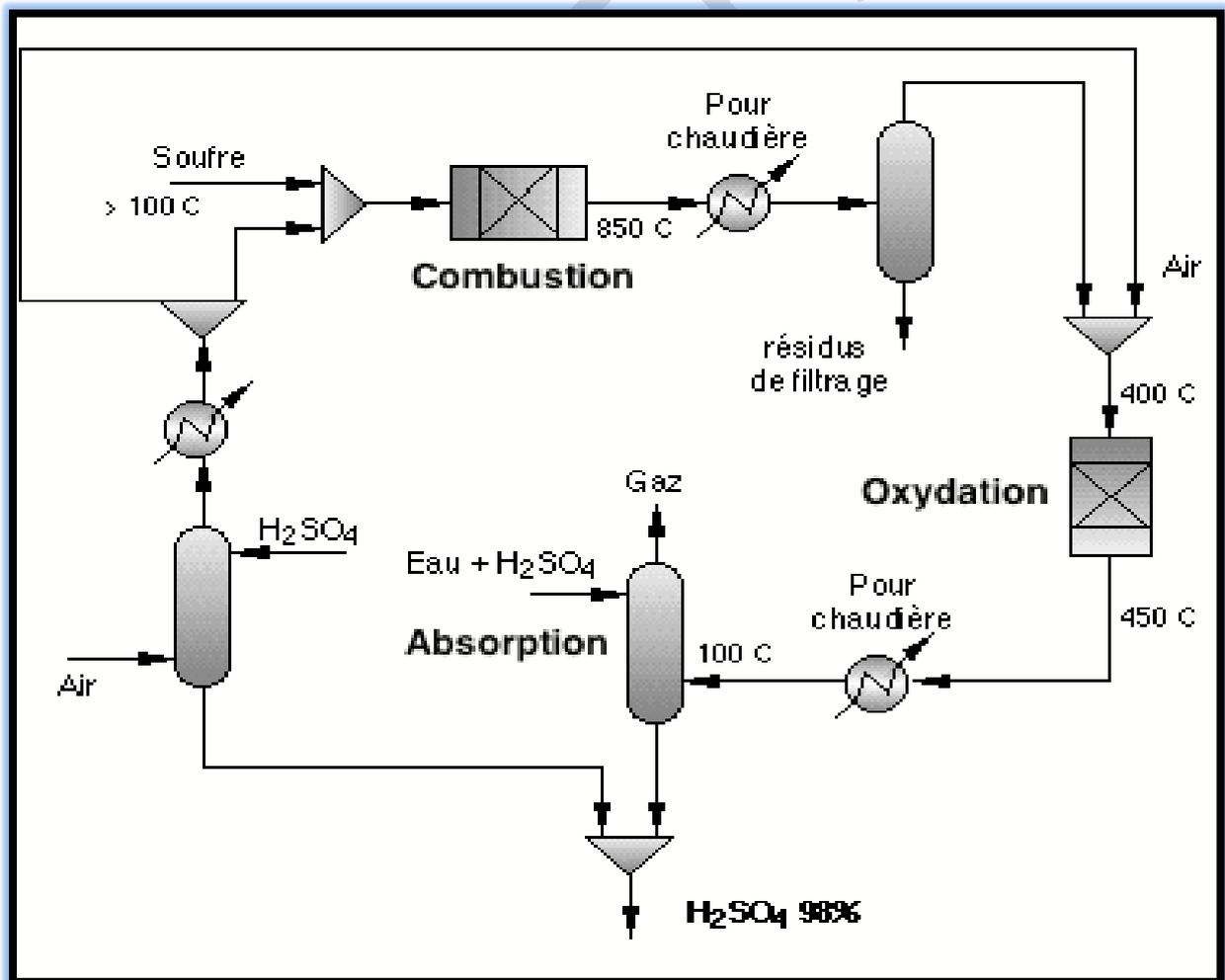
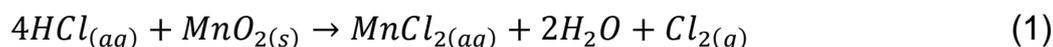


Schéma du procédé de fabrication de l'acide sulfurique.

1. Le chlore

C'est un élément qui appartient à la famille des halogènes. Son symbole est Cl. Il fut découvert en 1774 par Carl Wilhelm Scheele en faisant réagir de l'acide chlorhydrique avec du dioxyde de manganèse.



Au cours de la réaction il se dégagait un gaz jaune-verdâtre. Ce gaz, le dichlore, de formule Cl_2 , fut étudié par Davy en 1810 qui lui donna le nom de « chloric gas » à cause de sa couleur (du grec (chloros) qui signifie jaune-verdâtre).

C'est un élément assez abondant (0.2% de la masse de la croûte terrestre) qui se trouve principalement sous forme de sels. Le plus répandu est le chlorure de sodium NaCl que l'on trouve dans les mers et dans des gisements terrestres. Les réserves de chlore sont donc pratiquement inépuisables puisque l'on peut extraire de 30 à 40 grammes de sel par litre d'eau de mer. La quantité totale de chlorure de sodium contenu dans les mers est estimée à environ 10^{24} tonnes. L'industrie en utilise un tonnage (>150 millions de tonnes) qui dépasse celui de tous les autres minerais employés en chimie industrielle.

La production mondiale du chlore est de 44 millions de tonnes par an. C'est un élément très réactif qui intervient dans la synthèse et la composition de très nombreux produits. On pourra citer notamment l'acide chlorhydrique, les matières plastiques (PVC par exemple), les produits de désinfection (eau de Javel).

Il existe de très nombreuses réactions de chloration en chimie organique. On donnera comme exemple la chloration de l'éthylène. Deux réactions ont successivement lieu :

- Addition du dichlore sur l'éthylène :



- Elimination de chlorure d'hydrogène :



Le chlorure de vinyle ainsi obtenu (10 Mt/an) sert à préparer le polychlorure de vinyle (PVC). Cette réaction est la source majeure de HCL, obtenu comme sous-produit. La chloration de composés organiques représente 70 % de l'utilisation industrielle du dichlore.

2. Electrochimie du chlore :

On extrait principalement le dichlore par électrolyse de solutions salines NaCl. L'électrolyse met en jeu des compétitions entre les couples du solvant H_2O et des ions provenant de la dissolution de NaCl, Na^+ et Cl^- :

Solvant : $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ $E^0 = 0 \text{ v}$ à (pH=0), $E^{0*} = 0.42 \text{ v}$ à (pH=7).

Ions :

Na^+/Na $E^0 = -2.70 \text{ v}$;

Cl_2/Cl^- $E^0 = 1.40 \text{ v}$.

E^0 : Potentiel standard de référence (à pH=0, et par rapport à l'électrode normalisée à hydrogène).

E^{0*} : Potentiel redox standard apparent (à un pH donné).

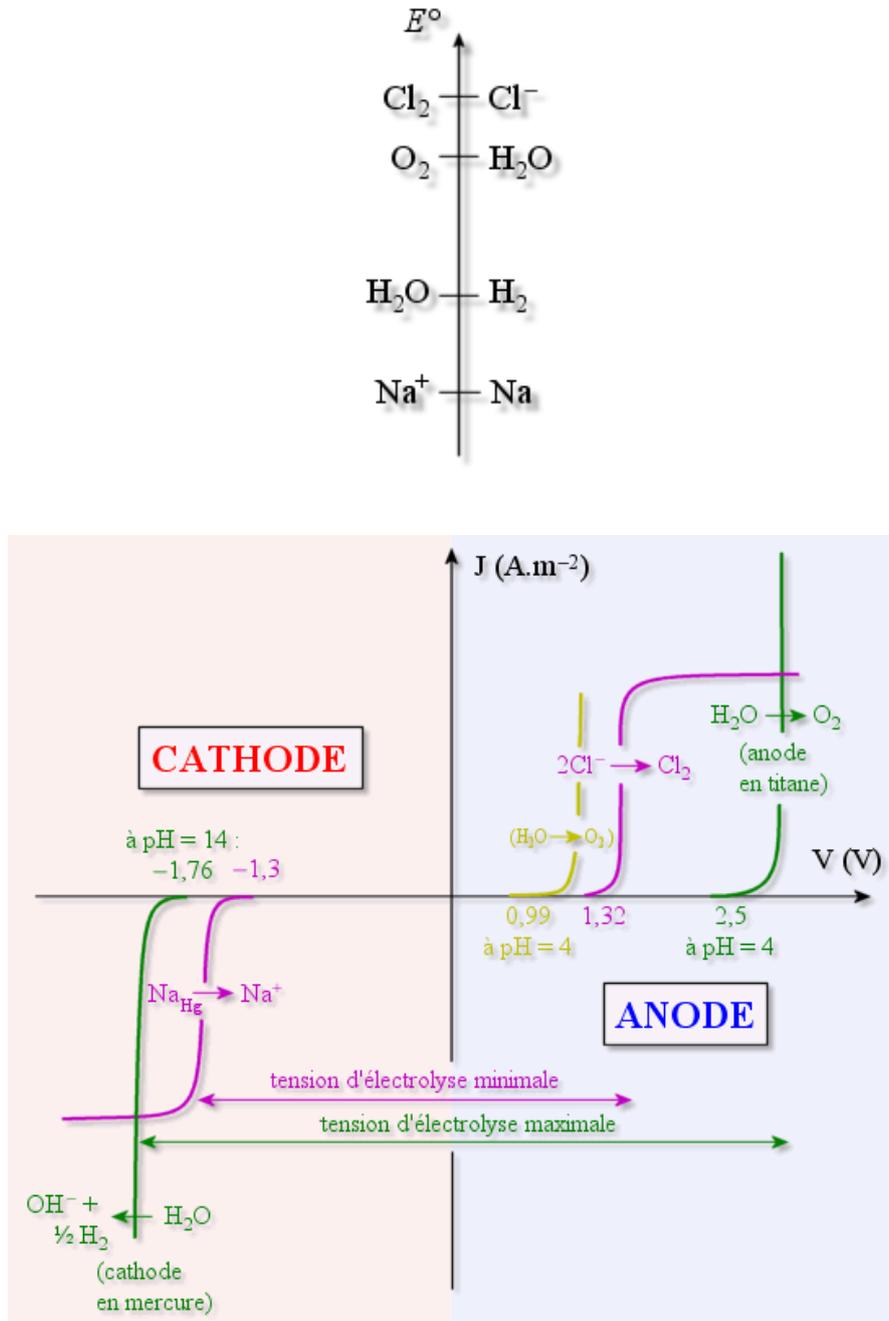


Figure 1. Diagramme intensité – potentiel de l’électrolyse du chlorure de sodium sur cathode au mercure.

◆ Définition : Le potentiel redox standard apparent

Le potentiel redox standard apparent est le potentiel standard (pression 1 atm, température 298K, pH = 0) corrigé de l'effet de pH. Ainsi le potentiel standard du couple O_2/H_2O est $E^0=1.23V$ et le potentiel apparent standard pour

tout pH est $E^0 = 1.23 - 0.06 \text{ pH}$. On trouve bien le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ à $\text{pH}=7$ $E^0 = 0.81\text{V}$ (vous trouverez des exemples de détermination de cette relation entre E^0 et E^{0*} dans la partie de ce cours qui décrit la construction du diagramme de Pourbaix du chlore).

Ainsi, théoriquement, l'électrolyse du solvant devrait commencer avant celle du sel. Mais, en considérant les effets de surtension dus à la nature de l'anode, il est possible d'éviter l'électrolyse de l'eau en choisissant les bonnes électrodes. Ainsi les courbes intensité - potentiel pour différentes anodes et cathodes données ci-dessous permettent de comprendre les réactions mises en jeu suivant l'installation utilisée.

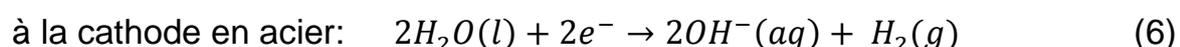
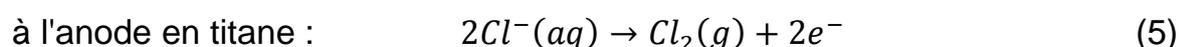
La majorité des installations industrielles en Europe utilisait des installations avec anode au titane et cathode au mercure, ce qui permettait, comme on le voit sur le diagramme ci-dessous, d'éviter complètement l'électrolyse de l'eau. L'intérêt pour l'industriel était de récupérer, à partir de l'amalgame NaHg , du sodium sans impureté pour fabriquer de la soude de très bonne qualité :



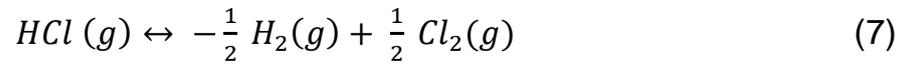
Le mercure est réutilisé comme cathode. La législation européenne a décidé l'arrêt des usines de ce type afin de stopper la pollution au mercure, inévitable malgré le haut rendement du recyclage du mercure.

Les systèmes qui sont et seront utilisés majoritairement utilisent une cathode en acier dans une enceinte séparée de celle qui contient l'anode par une membrane polymère sélective afin de récupérer les ions Na^+ sans présence de Cl^- et ainsi fabriquer de la soude de bonne pureté.

On observe donc d'après le diagramme les réactions suivantes :



C'est un gaz incolore à la température ambiante. Ses températures de fusion et d'ébullition sont respectivement $-114,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ et -90°C .



$$\Delta H_{diss} = 92\text{KJ}.mol^{-1}$$

$$\Delta H_{liaison} = 426\text{KJ}.mol^{-1}$$

(Comparer avec $\text{Cl}_2 = 243\text{KJ}.mol^{-1}$)

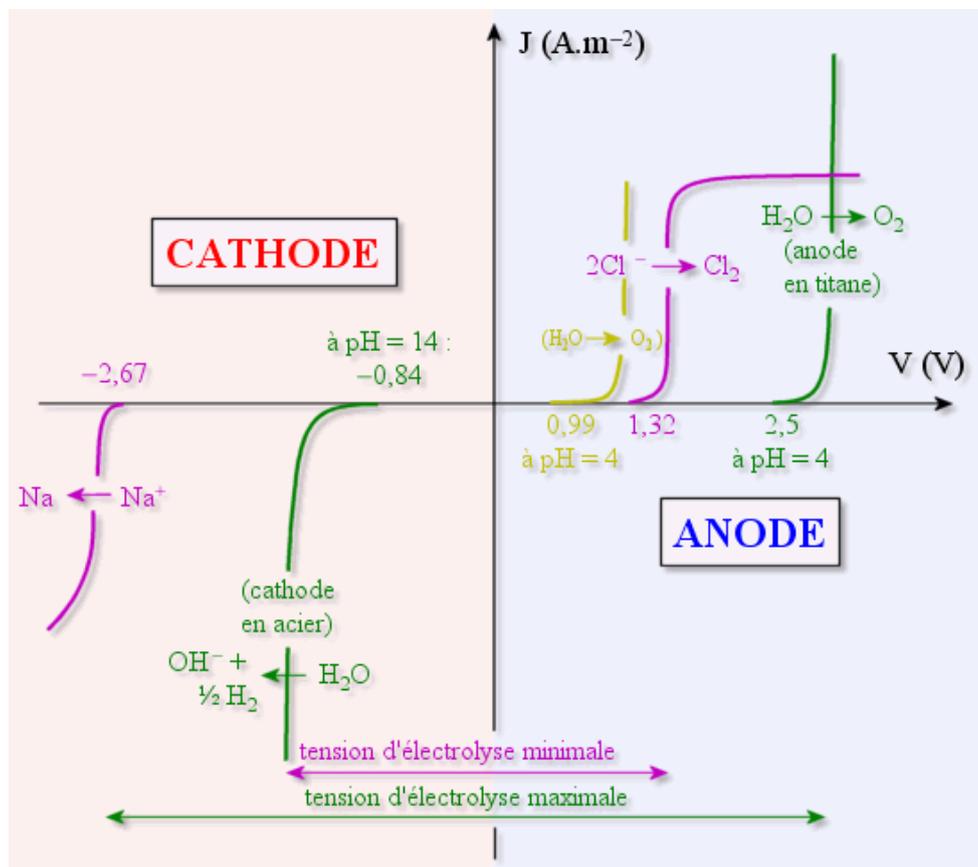


Figure 2. Diagramme intensité –potentiel de l'électrolyse du chlorure de sodium sur cathode en acier.

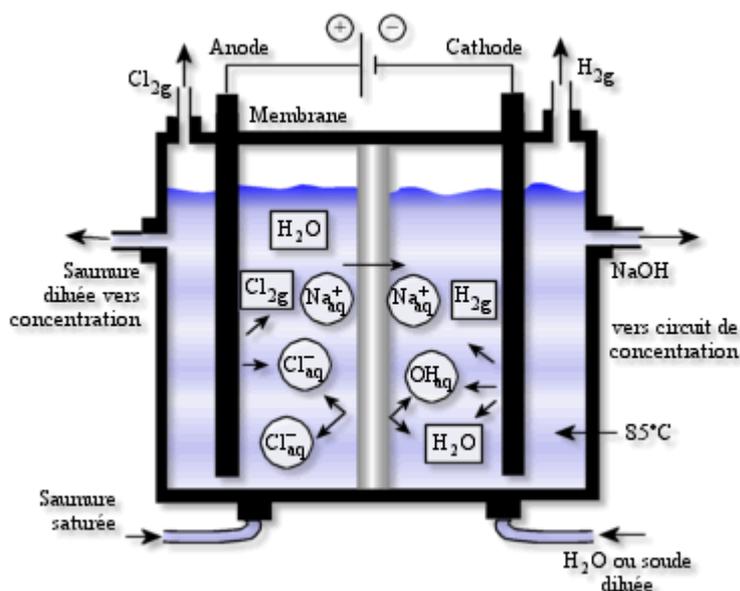


Figure 3. Saumure eau +NaCl

3. L'acide chlorhydrique

L'**acide chlorhydrique**, appelé autrefois esprit de sel, est un mélange d'eau et de chlorure d'hydrogène HCl. En effet, si ce dernier composant est pur, c'est un gaz incolore et non corrosif comme peut l'être la solution aqueuse. Il est présent dans l'atmosphère (surtout près des volcans) à raison du rapport 1 HCl pour 3 CO₂ et 20 H₂O.

3.1. Quelques propriétés

Formule : HCl ;

Masse moléculaire : 36 kg kmol⁻¹ ;

Très soluble dans l'eau et formation d'un azéotrope (20.2% poids HCl) ;

$\rho = 1.18 \text{ kg dm}^{-3}$ pour une solution 22°Be ;

$\rho = 1.5 \text{ kg m}^{-3}$ à T = 20 °C et à P = 1 bar ;

T_b = -85 °C;

T_f = -114 °C;

T_c = 51 °C;

P_c = 83 bars;

$\Delta H_f^0 = -92.3 \text{ kJ mol}^{-1}$;

La formation de HCl est exothermique.

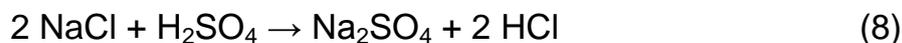
L'acide chlorhydrique est présent dans le système digestif des mammifères et c'est un des constituants acides du suc gastrique. Il intervient dans le processus de digestion, s'il est en excès, il entraîne des ulcères.

La solubilité de HCl dans l'eau est très élevée, il est possible de dissoudre jusque 82 gr par 100 gr d'eau. On peut donc obtenir des solutions d'acide fort (l'acide 25°Be contient 42% en poids d'HCl). D'ailleurs, sous la forme aqueuse, HCl est un acide qui peut réagir avec les oxydes basiques et les métaux les plus réducteurs. Les réactions avec les composés organiques conduisent aux dérivés halogénés.

3.2. Utilités et procédés

L'acide chlorhydrique HCl est assez peu rencontré dans la nature et il peut être produit par synthèse. Les principaux procédés de synthèse sont :

- Le procédé sel-acide sulfurique (le plus ancien).



- Le procédé de synthèse (le plus dangereux).



- Obtention de HCl comme sous-produit de la chloration des hydrocarbures.

En fait, vu l'importance relativement faible de ce produit sur le marché (production annuelle d'environ 20 MT), il est surtout obtenu comme **sous-produit** ou **coproduit**, notamment des procédés basés sur la chloration des hydrocarbures (85%), plutôt que par synthèse directe qui n'est que de 10% environ de la production. L'acide chlorhydrique est récupéré lors de la distillation sélective des hydrocarbures chlorés.

Ces derniers sont notamment fabriqués et utilisés comme solvants ou plus exactement dissolvants (par exemple CCl_4 ou tétrachlorure de carbone,

$C_2H_2Cl_2$ ou dichloroéthane, etc.). Le plus célèbre des hydrocarbures chlorés est le chlorure de vinyle (C_2H_3Cl) qui intervient dans la fabrication des polymères.

Compte tenu des développements de l'industrie des produits chlorés (par exemple le PVC), la demande en chlore est plus importante que celle d'acide chlorhydrique aussi ce dernier, plutôt considéré comme un simple sous-produit, devient-il une intéressante ressource de chlore. L'opération de transformation se fait alors par électrolyse car on n'a pas vraiment le choix pour obtenir du chlore au départ d'HCl.

Il ne faut pas plus s'attarder sur HCl car les marchés ont tendance à être saturés par ce produit, aussi la transformation en chlore Cl_2 prend-t-elle toute son importance.

Actuellement, la tendance conduit même à abaisser la consommation en chlore car ce dernier est finalement assez polluant.

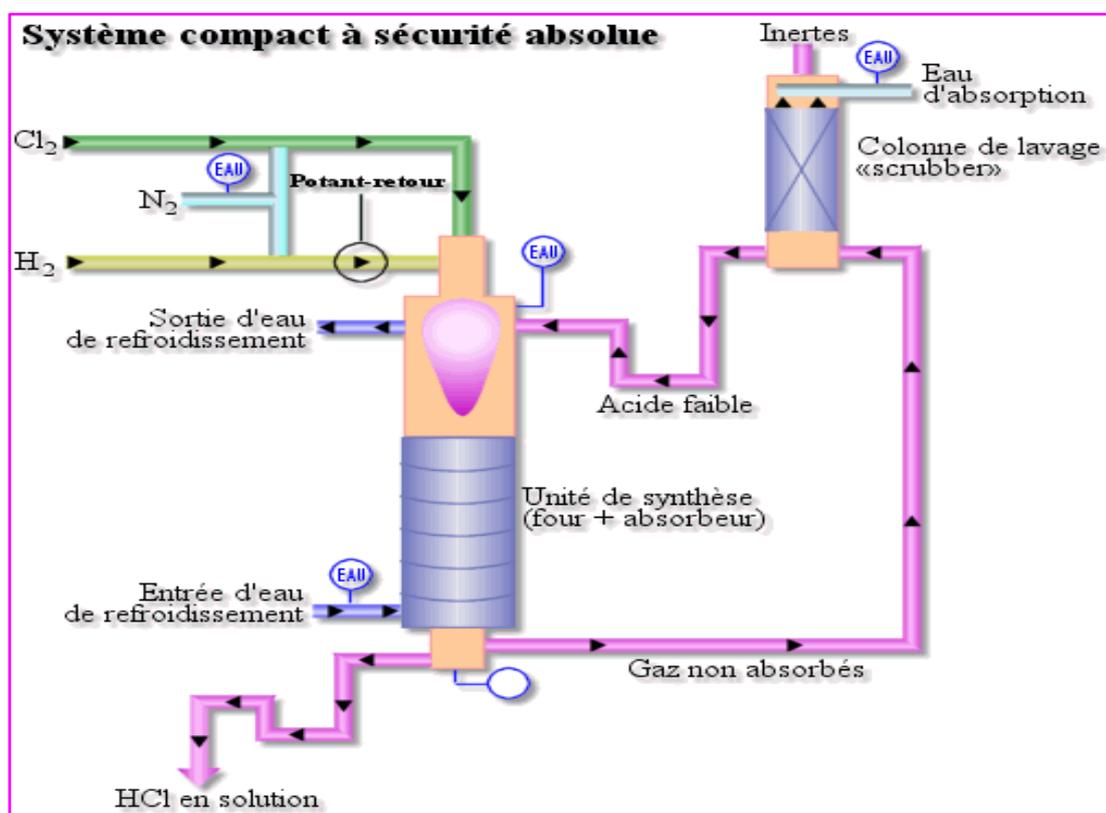


Figure4. Schéma d'un dispositif industriel de synthèse directe d'acide chlorhydrique (document carbone –Lorraine).

4. La soude /hydroxyde de sodium -soude caustique

Conçue à l'origine pour la production de chlore, l'électrolyse a rapidement fourni la quantité de soude caustique requise pour de nombreux secteurs nouveaux : textiles artificiels, détergents etc. La production de soude caustique est proportionnelle à celle du chlore, selon le rapport de leur poids moléculaire ($40.00 / 35.45 = 1.128$). C'est-à-dire que l'on produit par électrolyse 1 128 tonnes de soude caustique (100 %) par tonne de chlore.

L'hydroxyde de sodium est généralement fourni sous forme d'une solution aqueuse à 50 %, et il peut être stocké pendant longtemps et se transporte facilement (par rail, route, bateau). Aujourd'hui, les principaux domaines d'application de l'hydroxyde de sodium sont :

- ◆ Produits chimiques : synthèse de composés organiques ou inorganiques ;
- ◆ Métallurgie, alumine/aluminium ;
- ◆ Pâte à papier et papier ;
- ◆ Textile ;
- ◆ Savon, tensioactifs ;
- ◆ Traitement de l'eau ;
- ◆ Produits de consommation.

4.1. Quelques propriétés

La **soude** de son nom commercial ou carbonate de sodium anhydre de son nom chimique est un solide blanc poudreux. Il fait partie des composés de sodium avec la soude caustique ou NaOH. C'est d'ailleurs du nom commun sodium que vient le nom générique soude et inversement.

Formule : Na_2CO_3 ;

Masse moléculaire : 106 kg kmol^{-1} ;

Modérément soluble dans l'eau (7 g par 100 g d'eau) ;

Poudre blanche ;

$\rho = 2.53 \text{ kg l}^{-1}$ à $T = 20 \text{ °C}$ et à $P = 1 \text{ bar}$

$T_f = 851 \text{ °C}$

Pas de T_b car dissociation ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$)

$\Delta H_f^0 = -1131.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (forme solide)

La soude se combine avec l'eau pour former des composés hydratés. Sa solubilité dans l'eau varie de 5 à 30% en poids de soude en fonction de la température (-2 à 30 °C). La solubilité augmente d'ailleurs avec la température, ensuite elle atteint un maximum puis elle diminue pour tendre vers un minimum.

La soude n'est pas un produit dangereux quoique son absorption et/ou inhalation puissent irriter le nez et la gorge, sans pour autant provoquer des lésions graves.

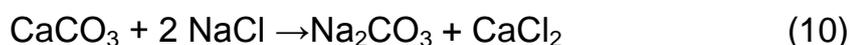
4.2. Utilités et procédés

La soude est utilisée dans de nombreuses branches de l'industrie et le secteur le plus gourmand est l'industrie des silicates, verres, céramiques, etc., au moins 50% de la soude est utilisé dans le rôle de fondant. L'industrie des détergents et nettoyeurs (10%), du papier (10%), la métallurgie (5%) ainsi que les procédés d'épuration (10%) sont considérés comme autant de gros consommateurs de soude.

La production se situe à peu près dans les 40 MT par an (2 fois moins en 75). Le principal producteur est les Etats-Unis car ils possèdent des mines de soude naturelle (mine du "TRONA", du nom du minerai). Ceci amène à dire que la soude est produite au départ de ressources naturelles (1/3) ou bien par synthèse (2/3) par toutes sortes de procédés dont le plus connu en Europe est le procédé **SOLVAY**.

Le procédé **SOLVAY** est aussi appelé procédé à l'ammoniac. Il s'agit du principal procédé de synthèse utilisé industriellement, pour ne pas dire le seul. Les matières premières utilisées sont simples et abondantes puisque ce sont

le sel gemme NaCl et le calcaire CaCO₃. L'ammoniac intervient dans la fabrication mais il n'est pas abondamment consommé. Sous son aspect chimique le plus simple, l'équation globale de synthèse de soude s'écrit :



Cependant, cette réaction n'est chimiquement pas réalisée aussi directement que le précédent bilan ce qui serait d'ailleurs impossible. La fabrication du carbonate de sodium est plutôt basée sur les étapes suivantes :

- **CaCO₃** + chaleur → CaO + CO₂ (11) four à chaux
- CaO + H₂O → Ca(OH)₂ (12) extinction
- Ca(OH)₂ + 2 NH₄Cl → **CaCl₂** + 2 NH₃ + 2 H₂O (13) régénérateur
- **NaCl** + NH₃ + H₂O + CO₂ → NH₄Cl + NaHCO₃ (14) absorbeur
- 2 NaHCO₃ + chaleur → **Na₂CO₃** + H₂O + CO₂ (15) soudière

L'ensemble correspond seulement à la réaction globale car plusieurs substances tournent dans le procédé, comme par exemple le NH₃ et le CO₂. Ces substances ne sont théoriquement pas consommées quoiqu'il faille toujours compenser les éventuelles et inévitables pertes.

Le chlorure de calcium ou CaCl₂ est un sous-produit que l'on peut surtout valoriser en hiver ou dans les pays froids. Il y a donc des risques de surplus et c'est devenu un gros inconvénient. On peut aussi envisager de récupérer le chlore sous forme Cl₂ pour fabriquer des dérivés organiques halogénés mais la filière du chlore n'a plus la cote.

Le procédé est plutôt consommateur d'énergie puisqu'il faut chauffer dans le four à chaux (réaction 11) et à la soudière (réaction 15) mais

heureusement les températures de fonctionnement ne sont pas très élevées et les consommations sont modérées quoiqu'effectives.

Les réactions ne sont pas toutes totales car bien sûr limitées à un équilibre cependant c'est l'étape 4 qui est la plus limitante. C'est donc elle qui fixe finalement le rendement du processus. C'est aussi la plus délicate car elle met en jeu du gaz, du liquide et du solide. Ainsi, plus il y a de phases différentes en jeu, plus les phénomènes de transfert de matière et de chaleur sont complexes.

La figure suivante montre le schéma général simplifié du procédé SOLVAY. On peut y retrouver les différentes étapes réactionnelles ainsi que les cycles d'ammoniac et de dioxyde de carbone.

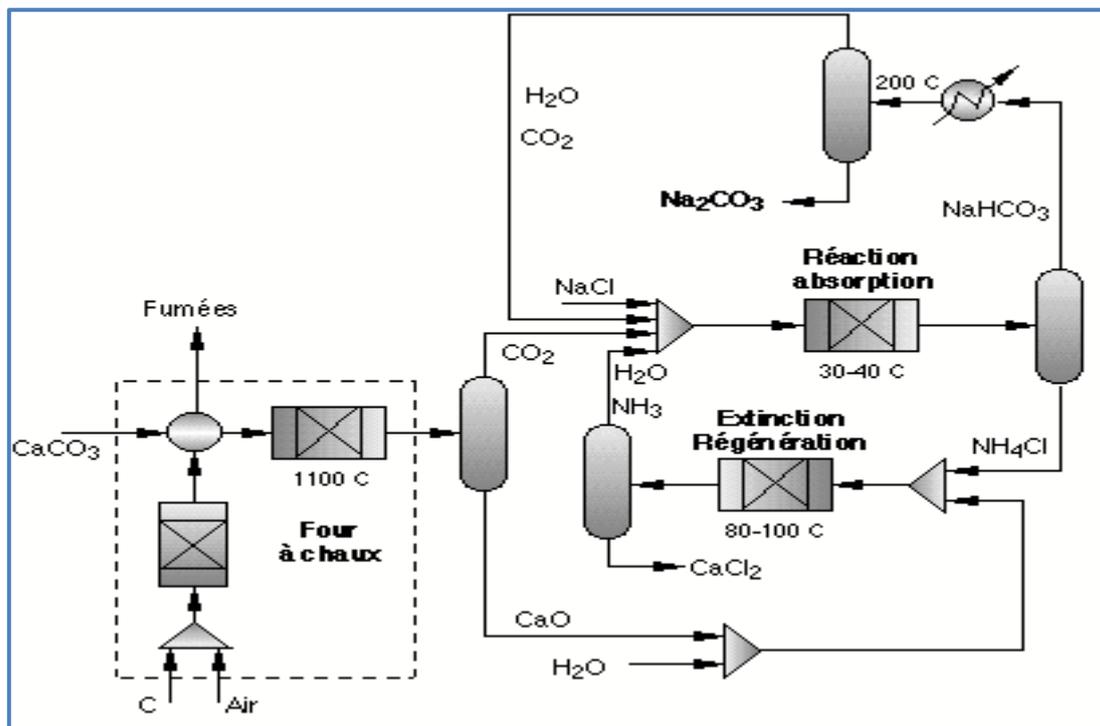


Figure 5. Schéma du procédés de fabrication de la soude (procédé solvay).

Aux Etats-Unis, le procédé de fabrication basé sur la soude naturelle s'est fatalement imposé par rapport au procédé de synthèse car il est actuellement plus économique et moins polluant et les ressources sont assez importantes. Cependant, son désavantage réside tout de même dans les limites mêmes de la ressource naturelle aussi importante soit-elle car le

procédé de synthèse est basé sur des matières naturelles parmi les plus abondantes.

Il existe d'autres procédés d'importance industrielle (procédé ZAHN, procédé combiné, etc.).

4.3. La soude caustique

4.3.1. Quelques propriétés

La **soude caustique** de son nom commercial ou hydroxyde de sodium est très certainement recensé parmi les produits les plus dangereux de la chimie. Ce sont ses propriétés mordantes qui lui ont valu l'adjectif de caustique. Comme matière, la soude caustique se présente sous forme de solide blanc translucide mais non inoffensif.

Formule : NaOH ;

Masse moléculaire : 40 kg kmol⁻¹ ;

Facilement soluble dans l'eau ;

$\rho = 2.13 \text{ kg l}^{-1}$ à $T = 20 \text{ °C}$ et à $P = 1 \text{ bar}$;

$T_f = 318.4 \text{ °C}$;

Pas de T_b car dissociation ($2 \text{ NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$)

$\Delta H_f^0 = -425.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (forme solide) ;

Ce produit est très corrosif même dilué. Il provoque des lésions irréversibles. Il est plus dangereux que le plus dangereux des acides réputés dangereux, il attaque la peau et contrarie la coagulation, ce qui empêche de stopper ou freiner la pénétration du produit. Il faut donc manipuler la soude caustique, par exemple, présente dans les déboucheurs liquides commerciaux, avec mille précautions (et peut être même deux mille). Quand on en reçoit dans l'œil, on a à peine 10 secondes pour laver (à l'eau) et 15 minutes pour soigner à l'aide d'un cicatrisant, faute de quoi, l'œil est perdu.

La soude caustique se dissout facilement dans l'eau avec un fort dégagement de chaleur car il y a formation d'hydrates comme pour les acides. Les solutions de NaOH sont très basiques, on les utilise pour neutraliser les

acides. Certains métaux comme Al, Zn, Pb, Sn sont attaqués par les solutions de soude caustique.

4.3.2. Utilités et procédés

La soude caustique est malgré tout un produit important de la chimie de base. Elle est utilisée dans l'industrie de l'aluminium (attaque de la bauxite par NaOH), de la pâte à papier (blanchiment de la pâte), de la rayonne, de la cellulose, des savons et dans les procédés de plus en plus mis en œuvre pour lutter contre la pollution (les solutions de soude caustique absorbent très bien le H₂S, le SO₂, le CO₂, etc.).

Production annuelle est de plusieurs dizaines de millions de tonnes (> 40 MT par an en 1990).

En fait, les applications de la soude sont devenues très nombreuses mais pas toujours fort bien expliquées chimiquement. On utilise surtout la soude pour son efficacité. C'est un agent de neutralisation de choix, elle est utilisée dans la fabrication de plusieurs centaines de produits chimiques organiques ou minéraux, à au moins une des étapes de leur obtention.

En gros, la soude caustique est fabriquée industriellement à partir de sel NaCl et d'eau, ce qui est chimiquement une réaction endothermique. Pour réaliser cette réaction, il faut donc fournir de l'énergie, beaucoup d'énergie.

Par conséquent, la soude caustique est produite par voie électrochimique (quasi 90%) en même temps que le chlore, ce qui peut être considéré comme un inconvénient puisque les demandes ne sont pas nécessairement équilibrées. Le risque d'entraîner des difficultés de production pour la soude caustique devient de plus en plus réel car la conjoncture actuelle laisse prévoir des baisses de consommation de chlore.

Pendant longtemps la soude caustique a été un sous-produit de la fabrication du chlore par voie électrolytique, élément très important vu ses nombreuses applications, mais comme la demande en chlore régresse en raison de la limitation de l'emploi des dérivés à base de chlore, l'inverse se passe et le chlore devient de plus en plus un sous-produit de la fabrication du NaOH.

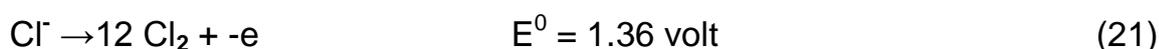
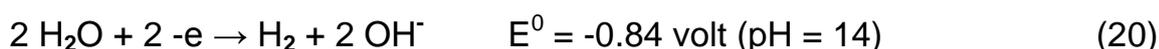
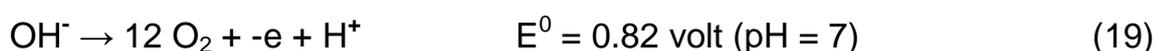
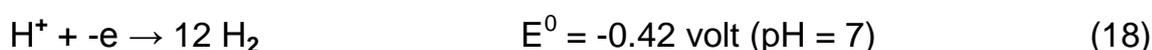
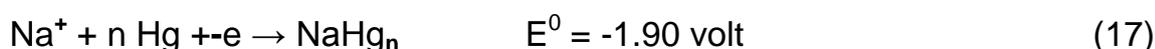
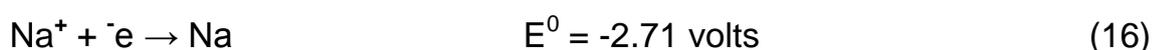
Si la tendance à la baisse de la consommation de chlore se confirme, il faudra probablement exploiter de nouveaux procédés de fabrication comme la réaction entre la soude et la chaux.

La chaux pourrait être une alternative intéressante économiquement mais sa médiocre solubilité dans l'eau constitue un sérieux handicap.

Actuellement, dans le petit monde industriel de fabrication de la soude caustique et nécessairement du chlore, les réacteurs rencontrés sont des **cellules** :

- à diaphragmes où l'anode est en graphite ou en titane et la cathode en fer,
- à mercure où la cathode est en mercure et l'anode en graphite ou en titane.

Avant d'assimiler les différences entre les types de cellules, il faut d'abord avoir connaissance des données fondamentales régissant les phénomènes électrochimiques. Il faut nécessairement tenir compte des valeurs des potentiels électrochimiques :



Seules ces valeurs seront nécessaires si on a préalablement éliminé des solutions à électrolyser, tout élément susceptible de réagir comme par exemple les alcalinoterreux (Ca, Mg et Ba, pour les plus courants).

a) Cellules à diaphragmes

L'électrolyse dans les cellules à diaphragme, est basée sur la réaction :



La différence de potentiel qu'il faudrait appliquer pour obtenir l'électrolyse du NaCl (en solution dans l'eau) en Cl_2 et NaOH, serait au moins de 1.78 volt mais sans tenir compte des chutes de tension et des éventuelles surtensions.

Justement et heureusement pour les applications industrielles, que les **surtensions** existent, car à cette valeur de la tension (1.78), la décomposition de l'eau (possible dès 1.24 volt) se produirait pour donner de l'oxygène et de l'hydrogène. Ces productions ne sont pas nécessairement désirées parce qu'elles ne conduisent pas à conserver les OH^- et parce que les risques d'explosions deviennent non négligeables.

Pour les cellules à diaphragmes, la surtension de O_2 sur le graphite est de 1.1 volt, celle de Cl_2 de 0.25 volt, celles sur le fer peuvent être négligées. Donc, en étant au-dessus de 2 volts mais en restant sous 2.3 volts, on obtient de l'hydrogène, du Cl_2 et du NaOH.

La figure suivante schématise une telle cellule, en même temps qu'elle résume la situation :

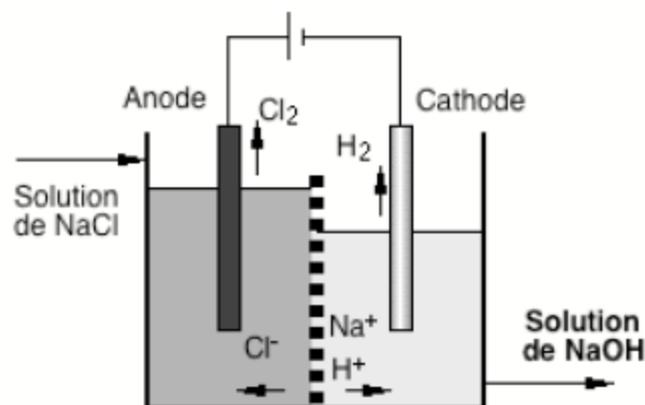


Figure6. Cellule à diaphragmes.

La surtension d'un élément à une électrode est la tension supplémentaire qu'il faut appliquer pour que le phénomène d'oxydo-réduction ait lieu effectivement. La surtension d'un même élément varie d'une électrode à l'autre.

Le diaphragme (en pointillés sur la figure) sert à séparer les compartiments anodiques et cathodiques pour éviter le mélange explosif des solutions et des gaz. Il sert aussi comme filtre plus ou moins étanche puisqu'il laisse seulement passer certains ions (le passage des ions hydroxydes est réduit ou limité) et il ne laisse pas passer les gaz. Il permet une dépression nécessaire étant donnée la différence de densité des solutions de chaque compartiment. Ce diaphragme est généralement constitué de fibres d'amiante imprégnées de résines organofluorées.

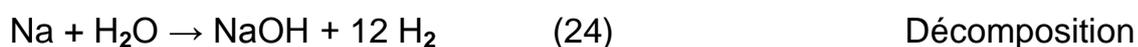
Dans la pratique industrielle, les tensions sont d'environ 3.5 à 3.8 volts mais cela peut aller jusque 4 à cause du vieillissement des électrodes, car il faut aussi vaincre les chutes ohmiques que sont les résistances de l'électrolyte, du diaphragme, des contacts et des fils. La densité de courant est de 7 à 13 A par dm².

Actuellement, les anodes de graphite sont remplacées par des anodes en **titane** recouvertes d'oxyde de ruthénium. La surtension du chlore est quasi nulle et celle de l'oxygène de 0.7 volt, cela permet d'abaisser un peu les tensions à appliquer et d'augmenter la durée de fonctionnement car les anodes de titane sont beaucoup plus stables.

La solution de soude caustique sortant du compartiment cathodique contient encore pas mal de chlorure de sodium (15% en poids) qui doit être récupéré par des techniques d'évaporation et recyclé. Après le processus de concentration, la soude obtenue titre 50% en poids de NaOH et environ 1% de NaCl.

b) Cellules à mercure

Dans les cellules à mercure, l'électrolyse est plutôt basée sur les réactions successives suivantes :



La surtension de l'hydrogène sur le mercure est de plus de 1.2 volt, ce qui rejette le potentiel électrochimique de l'hydrogène à des valeurs très négatives. En appliquant une tension de 3.26 volts (industriellement 4 à 4.5), on peut obtenir le Na, sous forme d'amalgame NaHg_n (0.01% en poids de Na, dissous dans Hg, 0.5% maximum) et du Cl₂. L'amalgame est ensuite décomposé par de l'eau et le Hg est recyclé.

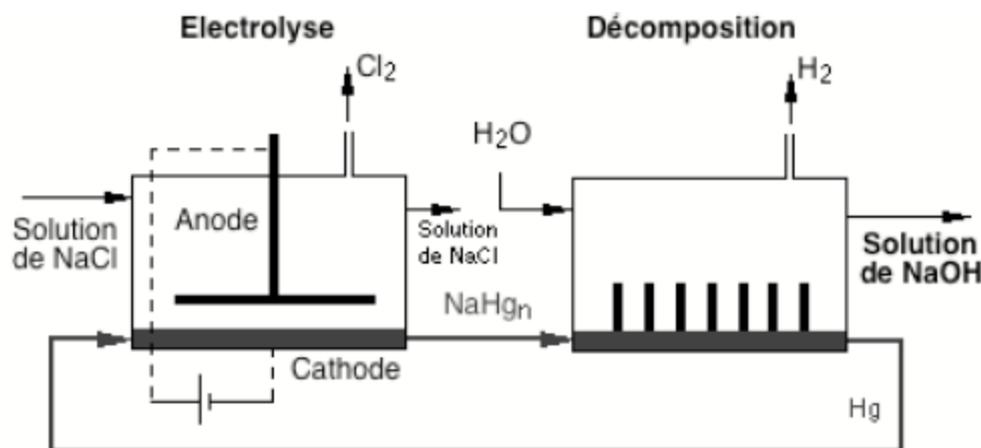


Figure7. Cellule à mercure.

L'avantage de la cellule au mercure est l'absence de diaphragme, ce qui réduit la chute ohmique, de sorte que les différences de potentiel à appliquer dans les deux types de cellules sont du même ordre de grandeur.

Dans les deux cas, il faut éviter le dégagement d'oxygène à l'anode, qui peut venir de la décomposition de l'eau ou des OH⁻. Cela arrive lorsque les électrodes de graphites vieillissent ou lorsqu'elles s'encrassent (la surtension de O₂ diminue). Avec les électrodes en titane, ce problème est nettement réduit.

On se rendra mieux compte des avantages et inconvénients des deux procédés, en examinant le tableau comparatif suivant :

Tableau 1. Avantage et inconvénient des procédés à diaphragme et à mercure.

Caractéristiques	Diaphragme	Mercure
Tension (v)	3,5- 4	4- 4,5
Rendement de courant (%)	96	96
Puissance fournie (kW par t de Cl ₂)	2700	3200
Température de l'électrolyte (°C)	80-95	60-80
Intensité A	30000	100000
Production de Cl ₂ (kg par j par cell.)	1500	15000
Densité de courant (A cm ⁻²)	0,1	0,4
Pureté du chlore (%vol.)	97.5	98
Liqueur caustique	12	50
	16	0
Concentration de la saumure	300	300
	140	250

Le choix de l'une ou l'autre cellule n'est pas évident de toute façon, d'autres critères comme le prix du mercure (élevé), la préparation des diaphragmes (4 mois de vie), la situation et le prix des matières premières (NaCl), les risques de pollution (Hg, Cl₂), les débouchés des produits obtenus (**H₂, Cl₂, Na, NaOH**), etc., doivent intervenir dans la décision finale.

Une technique plus récente pour améliorer les cellules à diaphragme est celle des **membranes**. C'est d'ailleurs la voie qui se développe actuellement et l'on revalorise les anciennes cellules à diaphragmes en les transformant en cellules à membranes.

Le schéma de principe des **cellules à membrane** est le même que celui des cellules à diaphragme mais les membranes sont beaucoup plus sélectives au point de vue ionique et quasiment imperméables aux gaz. Elles laissent passer les ions Na⁺ mais pas les ions Cl⁻ et OH⁻, de sorte que l'on obtient de la soude caustique exempte de chlore au compartiment cathodique. De plus, la consommation électrique est plus faible car la tension à appliquer est réduite à

3 volts. La soude caustique obtenue est de même concentration que celle des cellules à diaphragme mais sans chlorure de sodium.

Comme précisé ci avant, il existe aussi un procédé à partir de la soude Na_2CO_3 et du lait de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La littérature fournira les détails nécessaires au lecteur passionné.

1. Carbonate de sodium

Le **carbonate de soude** ou **carbonate de sodium** est un composé blanc de formule Na_2CO_3 . Dans le langage courant, on parle aussi de **cristaux de soude**. Le carbonate de soude a longtemps porté le nom de soude, mais il ne faut pas le confondre avec la soude caustique qui est un produit différent.

1.1. Obtention

Le carbonate de sodium peut être obtenu à partir de gisements d'un minéral, le natron. Dans le passé, on le trouvait dans le natron mais aussi dans les cendres d'algues (varech ou goémon en Bretagne) ou de plantes (salicorne en Bretagne et en Méditerranée).

1.2. Quelques procédés de fabrication

1.2.1. Procédé Leblanc

Le procédé Leblanc permet d'obtenir du carbonate de sodium à partir de sel marin.

a) Première étape:

Le chlorure de sodium NaCl est chauffé avec de l'acide sulfurique H_2SO_4 pour produire du sulfate de sodium Na_2SO_4 et de l'acide chlorhydrique HCl gazeux selon l'équation suivante :



b) Seconde étape la calcination:

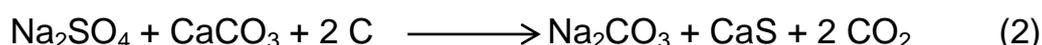
Le sulfate de sodium obtenu est mélangé avec de la craie (ou carbonate de calcium CaCO_3) et du charbon (ou carbone C).

On a une réaction d'oxydo-réduction:

- Le carbone est oxydé en dioxyde de carbone (CO_2)
- Le sulfate de sodium est réduit en sulfure.

On obtient un mélange solide de carbonate de sodium (Na_2CO_3) et de sulfure de calcium (CaS).

L'équation est:



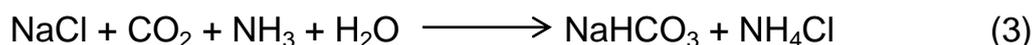
Le carbonate de sodium est soluble dans l'eau, il est donc récupéré par lavage à l'eau puis évaporation de l'eau.

Ce procédé est polluant car il rejette de l'acide chlorhydrique. Le procédé Leblanc a été utilisé jusqu'aux années 1870, où il a été supplanté par le procédé Solvay.

1.2.2. Procédé Solvay

Le procédé Solvay produit du carbonate de sodium (Na_2CO_3) à partir de sel (chlorure de sodium NaCl) et de craie.

En solution neutre ou basique, le bicarbonate de sodium (NaHCO_3) est peu soluble dans l'eau. Quand du dioxyde de carbone (CO_2) gazeux passe à travers une solution concentrée de chlorure de sodium et d'ammoniac, on obtient du bicarbonate de sodium qui précipite selon la réaction chimique suivante:



L'ammoniac maintient la solution à un pH basique.

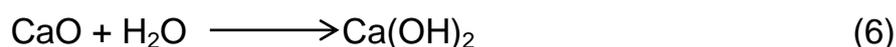
Le bicarbonate de sodium est calciné pour donner le carbonate de sodium:



Le dioxyde de carbone nécessaire s'obtient en chauffant de la craie (carbonate de calcium CaCO_3 , aussi appelé calcaire):



On fait ensuite réagir l'oxyde de calcium (aussi appelé chaux vive) avec de l'eau, pour obtenir de la chaux éteinte Ca(OH)_2 .



L'ammoniac est régénéré à partir de la chaux éteinte (Ca(OH)_2) et du chlorure d'ammonium:



Le procédé Solvay est moins polluant et moins coûteux que le procédé Leblanc. Le sel et la craie sont abondants et peu coûteux. L'ammoniac est recyclé pendant la réaction.

Le procédé Solvay est concurrencé par l'extraction du carbonate de sodium dans les gisements de natron, que l'on trouve par exemple en Turquie ou en Amérique du nord.

Depuis 1863, il est obtenu par le procédé Solvay qui le produit à partir de sel et de craie.

1.3. Propriétés

Le carbonate de sodium n'est pas toxique pour l'environnement, mais n'est pas biodégradable. Il peut être irritant sur la peau et il est donc préférable de le manipuler avec des gants.

Le carbonate de sodium ne doit pas être confondu avec la soude caustique ni avec le bicarbonate de soude.

1.4. Utilisations industrielles

- ◆ Fabrication du verre ;
- ◆ Industries des silicates, des céramiques ;
- ◆ Détergents, et en particulier les lessives ;
- ◆ Fabrication du bicarbonate de soude ;
- ◆ Savons , après *caustification* ;
- ◆ Industrie du papier ;
- ◆ Métallurgie.

2. Les engrais

Les **engrais** sont certainement considérés comme les produits chimiques les plus importants (à tort ou à raison). Leur consommation est directement liée à la démographie galopante aussi bien en quantité car la population augmente qu'en qualité pour augmenter la valeur nutritive surtout dans les pays où certains types de culture sont défavorisés.

Les engrais sont ces substances qui contiennent les éléments nécessaires à la nutrition des plantes, c'est-à-dire aussi à leur fertilisation, de sorte qu'on les introduit dans le sol afin d'obtenir des récoltes abondantes. Les engrais compensent les pertes du sol en éléments essentiels sur une profondeur d'une trentaine de centimètres.

Ces importants éléments du sol, appelés éléments **fertilisants**, à côté des éléments **prépondérants** comme C, H et O fournis par l'air et l'eau, sont l'**azote** (N), le **phosphore** (P) et le **potassium** (K) et dans une moindre mesure, le soufre (S). D'un point de vue élément, l'agrobiologie distingue les fertilisants types suivants :

Tableau 1. Important éléments fertilisants du sol.

Primaire	Secondaire	Tertiaire
N	S	Fe, Mn
P	Ca	Cu, Zn
K	Mg	Co, B

Il faut préciser que P et K sont souvent supposés être impliqués dans les formes moléculaires P_2O_5 et K_2O respectivement. Les primaires sont utilisés en grande quantité et il n'est pratiquement pas possible de s'en passer dans le cas de récolte intensive. Pour les autres, la quantité utile diminue d'une catégorie à l'autre. Les tertiaires sont aussi appelés des oligo-éléments.

Tous ces éléments favorisent le métabolisme des végétaux afin d'augmenter la teneur en substances utiles comme l'amidon, le sucre et les protéines. Les engrais augmentent aussi la résistance des plantes aux intempéries et à la maladie. Pour mémoire, le rôle des trois plus importants :

Tableau 2. Rôle des éléments N,P,K.

N	Présent dans l'albumine et les protéines, élément atomique clé des acides aminés.
P_2O_5	Règle la nutrition et la reproduction, permet la mise en réserve des sucres et favorise la vie microbienne.
K_2O	Forme des sels avec les acides organiques des tissus végétaux, pour favoriser la migration et les transferts.

Pour éviter l'épuisement d'un sol soumis à l'agriculture, surtout si elle est intensive, il faut y apporter régulièrement des engrais de telle manière à ce que les quantités suivantes soient respectées :

N : 30 à 120 kg par hectare ;

P : 20 à 50 kg par hectare (45 à 120 pour la forme P_2O_5) ;

K : 35 à 165 kg par hectare (40 à 200 pour la forme K_2O) .

Sans trop entrer dans les détails, on peut dire que l'on classe les engrais suivant leur solubilité dans le sol, leur action sur le sol et bien évidemment sur leur composition.

Sur ce dernier point, de nature chimique, il est distingué :

- ◆ Les engrais simples à un seul élément fertilisant ;
- ◆ Les engrais composés à plusieurs éléments fertilisants ;
- ◆ Les engrais mixtes résultant de mélange d'engrais.

Si on se réfère au paragraphe sur l'ammoniac, on pourra reprendre la liste des engrais fabriqués en utilisant de l'ammoniac. La liste des engrais est bien entendu beaucoup plus longue et il existe plusieurs classes d'engrais. Ci-dessous, un tableau, bien sûr non exhaustif, qui présente quelques engrais courants.

Tableau 3. Principaux engrais .

Désignation	Formule	Teneur en fertilisant (poids).
Engrais phosphatés		
Superphosphate	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \text{CaSO}_4$	16-25% P_2O_5
Phosphate précipité	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27-42 % P_2O_5
Phosphate calciné	$\text{Na}_2\text{O}_4\text{CaOP}_2\text{O}_5\text{SiO}_2$	20-35 % P_2O_5
Engrais azoté		
Nitrate d'ammonium	NH_4NO_3	33-35% N
Sulfate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20-21% N
Urée	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	42-46% N
Engrais potassique		
Sylvinite	$\text{KCl} + \text{NaCl}$	12-15% K_2O
Chlorure de potassium	KCl	50-62% K_2O
Sulfate de potassium	K_2SO_4	48-52% K_2O
Engrais composés		
Ammophos	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	11-14% N
Salpêtre	KNO_3	13.5%N, 46.5% K_2O
Nitropotasse	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} +$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 +$ NH_4NO_3	12-20% N 10-21% K_2O 10-14% P_2O_5

2.1. Engrais phosphatés

Superphosphate $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \text{CaSO}_4$ 16-25% P_2O_5

Phosphate précipité $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 27-42% P_2O_5

Phosphate calciné $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ 20-35% P_2O_5

2.2. Engrais azotés

Nitrate d'ammonium NH_4NO_3 33-35% N

Sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 20-21% N

Urée $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 42-46% N

2.3. Engrais potassiques

Sylvinite $\text{KCl} + \text{NaCl}$ 12-15% K_2O

Chlorure de potassium KCl 50-62% K_2O

Sulfate de potassium K_2SO_4 48-52% K_2O

2.4. Engrais composés

Ammophos $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 11-14% N, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 48-55% P_2O_5

Salpêtre KNO_3 13.5% N, 46.5% K_2O

Nitropotasse $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$ 12-20% N, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 10-21% K_2O ,
 $+\text{NH}_4\text{NO}_3$ 10-14% P_2O_5

Dans le tableau ci-dessus, on peut trouver l'**urée** qui semble s'imposer comme un engrais de plus en plus utilisé car l'expérience a montré que l'urée était tout aussi assimilable à température basse et dans un sol plus ou moins humide, que le sulfate ammonique qui était considéré comme l'engrais le plus assimilable.

Il y a bien sûr les engrais naturels appelés aussi engrais recyclables, basés sur les matières organiques en décomposition. Mais, si leur application est efficace par une introduction aisée dans le sol, ils ont une plus faible valeur nutritive (quelques % de N, P, K). Il en faut donc beaucoup plus pour obtenir un résultat semblable aux engrais synthétiques et ils ne conviennent pas à l'agriculture intensive.

Pratiquement, la plupart des pays ont une industrie des engrais ou tendent à la développer et l'organisation de cette industrie leur est nécessairement propre.

L'industrie des engrais est donc aussi une industrie stratégique. De toute façon, cette industrie est tributaire des matières premières qui, pour les engrais, sont :

- ◆ L'ammoniac,
- ◆ Les minerais phosphatés,
- ◆ Les minerais de potassium,
- ◆ L'acide nitrique,
- ◆ L'acide sulfurique.

Les quatre premiers contiennent les éléments fertilisants primaires et sont fatalement nécessaires à la fabrication de la plupart des engrais. L'acide sulfurique sert en général à l'attaque des minerais et il apporte en même temps un élément fertilisant secondaire parmi les plus importants.

Ci-dessous, les procédés de base, brièvement décrits, des engrais les plus courants.

En fait, les élaborations sont plutôt sans grosse surprise mais dans chaque cas, vu l'utilisation saisonnière des engrais, il faudra stocker plusieurs dizaines de milliers de tonnes.

2.4. Le nitrate d'ammonium

Sa facilité de manutention et la haute teneur en azote en ont fait un des engrais les plus utilisés. Il contient la forme nitrate qui est la forme azotée la plus facile à assimiler par les plantes et aussi la forme ammoniacale qui va s'oxyder en nitrate et ainsi prolonger l'action de l'engrais dans le temps.

La production de **nitrate d'ammonium** NH_4NO_3 est d'au moins une dizaine de MT par an mais cela n'augmente plus vraiment car il est concurrencé par l'urée. Cet engrais est notamment intéressant pour la culture du riz mais il n'est pas très efficace dans les régions chaudes car il est très hygroscopique.

Le seul procédé de fabrication est simplement basé sur la réaction :



La réaction est rapide, quasi totale et elle s'accompagne d'un dégagement de chaleur ce qui permet l'évaporation de l'eau. L'acide nitrique utilisé à une teneur de 60% en poids environ. L'ammoniac est utilisé quasi pur.

Le produit de la réaction doit être recueilli pour être conditionné sous forme de flocs ou granules (prilling) pour être utilisé comme engrais solide ou dilué pour servir d'engrais liquide.

En tant que produit final, le nitrate d'ammonium reçoit divers additifs ayant des fonctionnalités bien définies. Le calcaire est par exemple ajouté comme charge pour diminuer le pourcentage de nitrate. Du sulfate ammonique est ajouté pour inhiber la formation de nitrate de calcium. Enfin, on ajoute aussi des agents enrobants pour éviter la prise en masse.

2.5. L'urée

L'**urée** $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ est devenu un des meilleurs engrais azotés simples avec la teneur en azote la plus élevée, ce qui est un avantage le producteur, le transporteur et l'utilisateur.

La fabrication industrielle d'urée est réalisée au départ d'ammoniac et de dioxyde de carbone, dont la production simultanée est souvent obtenue lors de la synthèse d'ammoniac.

Les réactions se déroulent à température élevée et sous forte pression (> 120 bars) selon les schémas réactionnels :



La première réaction, conduisant au carbamate d'ammonium, est exothermique et de conversion élevée à haute pression, par contre la seconde

est plus limitée à un équilibre. Pour assurer une décomposition importante du carbamate, il faut procéder à un strippage (Le strippage est une opération d'entraînement par un gaz ou une vapeur de substances légères contenues dans un mélange par CO_2 ou par NH_3).

Le procédé de fabrication le plus important basé sur le strippage par le CO_2 , est le procédé **STAMICARBON**. Il est composé d'au moins deux zones réactionnelles travaillant à des conditions de température et de pression différentes pour entraîner d'abord la formation de carbamate par la première réaction et ensuite assurer la décomposition du carbamate formé par la deuxième réaction. Le strippage permet la décomposition de pratiquement tout le carbamate. On renvoie à la littérature pour une description plus détaillée.

L'urée ne présente pas de danger d'explosion comme les nitrates et ses tendances au mottage et à la désagrégation sont assez faibles, par conséquent, elle constitue rapidement un produit commercial utilisable sans l'ajout de beaucoup d'additifs.

2.6. Le sulfate d'ammonium

Le **sulfate d'ammonium** $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ est un des plus vieux engrais azotés synthétiques mais on lui préfère actuellement le phosphate d'ammonium qui contient plus d'azote et bien sûr du phosphore. On s'en sert surtout lorsque le sol est pauvre en sulfates. La production annuelle est tout de même d'une vingtaine de millions de tonnes.

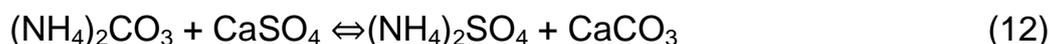
Un des procédés de fabrication est basé sur les matières premières les plus courantes de la chimie industrielle minérale et selon la réaction :



La réaction est rapide, quasi totale et elle s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur nécessitant dans ce cas, le refroidissement du

réacteur. Le produit de la réaction doit être recueilli pour être conditionné sous forme de floccs ou granules.

Une autre partie de la production est assurée par la réaction assez facile entre le carbonate ammonique et le gypse :



Il est aussi obtenu comme sous-produit de la fabrication du caprolactame.

2.7. Les engrais phosphatés

Les **engrais phosphatés** représentent une consommation de plus de 60 MT par an et il y en existe une grande variété. Des minerais de phosphates naturels peuvent être trouvés dans des gisements mais ils ne sont généralement pas dans une forme assimilable par les plantes. Il faut donc les traiter par des procédés.

De ce fait, la plupart des procédés de fabrication partent tous d'un minerais de phosphate qu'on attaque à l'acide sulfurique et/ou à l'acide phosphorique ou encore que l'on traite à haute température. Le but étant de rendre assimilable les phosphates naturels, c'est-à-dire d'aboutir à la forme P_2O_5 .

Une voie rapide de produire des engrais phosphatés est la même que celle des procédés précédents, on fait réagir de l'ammoniac avec de l'acide phosphorique. On obtient, selon la concentration, du triphosphate ammonique, du diphosphate ammonique ou encore du monophosphate ammonique.

3. Conclusions sur les engrais

Pour être davantage complet sur les engrais, il faudrait encore parler du chlorure de potassium, du sulfate de potassium, de la fabrication des engrais composés, du compactage, etc.

Cependant, il n'est pas possible dans le cadre d'une simple approche de décrire, dans le détail, tous les procédés de mise en œuvre et de fabrication des engrais.

1. Généralités

Un **combustible** est une matière qui, en présence d'oxygène et d'énergie, peut se combiner à l'oxygène (qui sert de comburant) dans une réaction chimique générant de la chaleur : la combustion. Un carburant est un combustible qui alimente un moteur à combustion interne.

On parle aussi de combustible nucléaire pour désigner les matières fissiles utilisées pour produire de l'énergie par fission dans les réactions nucléaires, bien qu'il ne s'agisse pas d'une réaction de combustion.

La **combustion** le mode de production de chaleur le plus couramment rencontré dans l'industrie. C'est une réaction chimique d'oxydation d'un combustible par un comburant. Les produits de combustion s'appellent aussi gaz brûlés ou fumées.

La combustion fournit de l'énergie calorifique et émet généralement de la lumière. Le développement de la société industrielle moderne et la sauvegarde de l'environnement se fondent sur la maîtrise de cette réaction de combustion.

Les combustibles sont des corps susceptibles de se combiner à l'oxygène par une réaction d'oxydation exothermique. Dans un phénomène de combustion, les corps en présence sont les suivants :

- ◆ Le combustible ;
- ◆ Le comburant ;
- ◆ Le produit de combustion.

L'oxydation doit être assez vive pour se poursuivre normalement après amorçage.

Il existe trois catégories de combustibles :

- ◆ Combustibles liquides ;
- ◆ Combustibles gazeux ;
- ◆ Combustible solides.

Cependant, quelle que soit la nature du combustible, la réaction de combustion proprement dite ne peut avoir lieu que lorsque les réactifs sont sous forme gazeuse. Si le combustible n'est pas à l'état gazeux, il se vaporise ou se sublime préalablement (éventuellement après décomposition chimique).

2. Les combustibles solides

Tous les combustibles solides sont d'origine végétale à l'exception des propergols (*carburants pour fusées*).

L'uranium et les autres corps radioactifs, qui produisent de l'énergie par fission nucléaire, ne sont pas des combustibles au sens précis du terme car, lors de leur utilisation, ils ne participent à aucune réaction de combustion.

Le bois encore largement utilisé dans le monde sous sa forme brute, le bois est par ailleurs un des facteurs de la désertification surtout dans les zones subsahariennes.

Le charbon désigne les combustibles solides résultant de la décomposition et de la fossilisation de la végétation.

Selon leur degré d'évolution, et leur teneur en carbone et en eau, on distingue la tourbe (une matière encore très humide et au pouvoir calorifique peu élevé, résultat d'une décomposition sommaire), le lignite, la houille et l'antracite.

3. Les combustibles liquides

Les combustibles liquides, voire gazeux, proviennent généralement du pétrole, qui est un mélange d'hydrocarbures, c'est-à-dire de composés à base de carbone C et d'hydrogène H, auxquels s'ajoutent essentiellement du soufre S, de l'oxygène O et de l'azote N. Les plus fréquemment utilisés sont :

Les comburants peuvent être incorporés préalablement au combustible soit :

- ◆ Sous forme d'alliage chimique,
- ◆ Sous forme d'air ou d'oxygène liquide, comme par exemple dans les explosifs et dans les carburants pour fusées.

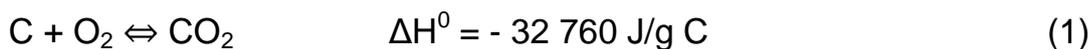
- ◆ L'air qui comprend principalement de l'oxygène, de l'azote, de la vapeur d'eau et du CO₂.
- ◆ L'oxygène pur.

Tableau1 : composition de l'air atmosphérique.

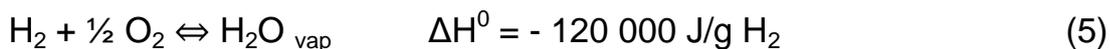
Substances	Pression partielle (bar)	mol de i /mol d'air
N ₂	0.7665	0.7565
O ₂	0.2056	0.2030
Ar	0.0091	0.0090
H ₂ O	0.0316	0.0312
CO ₂	0.0003	0.0003
N ₂	0.7665	0.7565
O ₂	0.2056	0.2030

La combustion du carbone C, de l'hydrogène H et du soufre S donne lieu aux équations chimiques de base suivantes :

4. Combustion du Carbone



4.1. Combustion de l'hydrogène



4.2. Combustion du soufre



ΔH° est appelée chaleur de réaction ou enthalpie de réaction.

ΔH° est appelée pouvoir énergétique (par les thermiciens).

ΔH° est définie pour des conditions de référence P_0 et T_0 qui sont en général les valeurs standards :

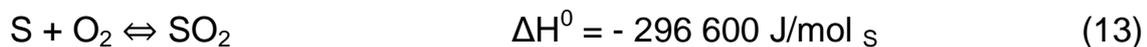
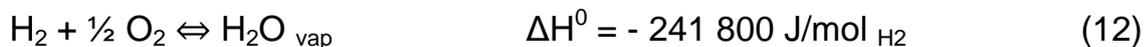
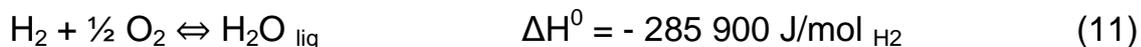
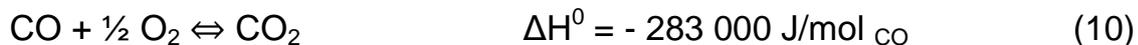
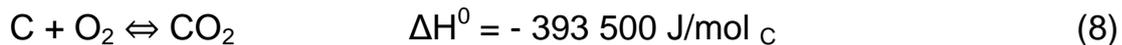
$P_0 = 1 \text{ atm} \approx 1,01325 \text{ bar} = 101325 \text{ Pascal}$.

$T_0 = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$.

Les grandeurs molaires ou massiques sont reliées par : M la masse molaire du combustible.

$$\Delta H^\circ = M \cdot \Delta H^\circ \quad (7)$$

Les équations de base ci-dessus donnent lieu aux valeurs molaires suivantes :



La combustion des hydrocarbures donne lieu à des équations chimiques plus complexes dont voici quelques exemples :

Méthane CH_4 :



Ethylène C_2H_4 :



Ethane C_2H_6 :



Le pouvoir énergétique ΔH° de tout hydrocarbure peut se déduire de ceux des éléments de base C et H₂. Mais il ne peut pas être calculé simplement par la règle des mélanges, car il faut tenir compte de la chaleur de formation de l'hydrocarbure.

Bibliographie

- [1] Energie, pollution de l'air et développement durable ; CLAUDE RONNEAU, éditeur presse universitaires de Louvain, Edition 2004 ; p- 81-126.
- [2] Combustion industrielle ; Edmond Perthuis, Edition OPHRYS 1983 ;p73-83.
- [3] Principes fondamentaux du génie des procédés et de la technologie chimique (2e éd.) ; Fauduet Henri ; 2012 ;p40-69.
- [4] Association Documents International ; Fertilizer Industry, 28 Rue Marbeuf, 75008 Paris.
- [5] Documents d'Arkema, 420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 Colombes Cedex.
- [6] The Sulphur Institute, 1120 19th Street N.W., Suite 520, Washington DC, 2003, Etats-Unis.
- [7] Encyclopedia of Chemical Technology; KIRK OTHMER 24 volumes, Third Edition, wiley-interscience, 1979.
- [8] Encyclopedia of Chemical Processing and Design; MAC KETTA Ed. Marcel DEKKER, 1976 19 volumes édités (lettre E),.
- [9] Chemical Engineers' Handbook R. H. PERRY, C. H. CHILTON Fifth Edition, Mc GRAW-HILL, 1973 .
- [10] Chimie industrielle R. PERRIN, J.-P. SCHARFF Tomes 1 et 2, éditions Masson, 1993.
- [11] Memento technique de l'eau DEGREMONT Editions du Cinquantenaire, tome 1 et 2, 1989.
- [12] Précis de chimie industrielle : chimie minérale, M.Payen. Edition Hachette 2009 ; tome 1 ;page 278-351 ;544-562.
- [13] Chimie inorganique D.F.shriver M.R.peter william athkines,publier avec l'autorisation de l'université d'oxford university press 1999 ;p373 -143.
- [14] Chimie 5^e/6^e-manuel science de base (1per/sem) de boeck. Pierre Prison, Alain Bribosia ,Claude Martin ,André Tadino, 2004.

[15] Traitement et épuration des eaux industrielles polluées ; Grégorio Crini, Pierre-Marie Badot préface d'Antoine Montiel (AFSSA), par presses universitaires de franche- comté.

[16] Les Traitements des eaux dans l'industrie pétrolière: 21-24 mars 1972, edition technip paris .Publication de l'institut française du pétrole.

[17] Procédés de pétrochimie: Les grands intermédiaires oxygénés, chlorés et nitrés. Alain Chauve I, Gilles Lefebvre, L. Castex,. Editions TECHNIP, 1986

[18] [www.univsalis.fr /industrie /industrie-chimique](http://www.univsalis.fr/industrie/industrie-chimique).

[19] [www.sociétéchimique de France /estars/données/mine/azote/texazo.htm](http://www.sociétéchimique.de.France/estars/données/mine/azote/texazo.htm)

[20] www.carbagaz.ch/internet.tg.ig.ch/basel-fr557-114523.pd

[21] www.azprocede.fr/cours_GC/combustion_équation.HTML