

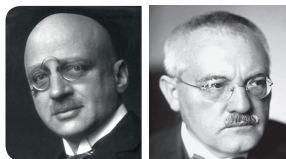


Comment fabriquer des engrais avec de l'air ?

La synthèse de l'ammoniac

Mediachimie
Donner matière à l'avenir

2018
ANNÉE DE
LA CHIMIE
2019



Fritz Haber (gauche)
et Carl Bosch.

L'Histoire

Dès 1918, une grande compétition internationale est engagée pour synthétiser l'ammoniac. En France, les sociétés Saint-Gobain et Air Liquide s'associent et déposent des brevets pour un procédé mis au point par G. Claude. Plusieurs unités seront installées selon ce procédé qui utilise des pressions plus élevées que le procédé Haber-Bosch.

Le jury décerna le prix Nobel de chimie à F. Haber (1868-1934) en 1918, estimant que sa découverte permettait d'éviter les famines.

Mais F. Haber est aussi à l'origine de l'usage du dichlore et d'autres gaz de combats durant la Première Guerre mondiale. De ce fait les alliés boycottèrent en 1920 la cérémonie de remise de son prix Nobel.

Depuis l'Antiquité, les hommes ont cherché à amender la terre pour améliorer le rendement des cultures. Les excréments ont fait partie de ces nombreux agents fertilisants. Ceux des oiseaux marins se sont accumulés aux cours des siècles au point de constituer des gisements très riches en nitrates et composés azotés, connus sous le nom espagnol guano, dans des îles proches du Pérou. Épuisés vers 1870, la relève est venue des nitrates de sodium, présents dans le désert d'Atacama, devenu chilien en 1884, à l'issue de la guerre des nitrates opposant le Pérou, le Chili et la Bolivie. En 1900, 2/3 des besoins mondiaux en nitrates étaient assurés par le Chili.

Les plantes ne fixent pas l'azote de l'air, mais assimilent très rapidement les ions nitrate qui sont par contre très vite entraînés par les eaux de pluies. Les ions ammonium, retenus par la terre, vont y rester plus longtemps et se transformer lentement en nitrates en présence de micro-organismes présents.

Il est à noter que les nitrates sont aussi nécessaires à la synthèse d'explosifs ce qui en fait un produit stratégique.

En 1909, le chimiste allemand, Fritz Haber, chercheur à l'Université de Karlsruhe, réussit en laboratoire la synthèse de l'ammoniac, à partir d'azote de l'air et d'hydrogène. La réaction mise en jeu est :



C'est une prouesse ! Car sa réalisation est très difficile.

Afin d'avoir un bon rendement, il faut la réaliser à basse température et à haute pression. Mais à basse température la vitesse de la réaction devient nulle ! Il s'agit alors de trouver le catalyseur adéquat pour l'accélérer.

F. Haber arrive à réaliser un compromis en choisissant une haute pression d'environ 200 bar, une température proche de 500 °C, et en utilisant un catalyseur au fer mis au point après un nombre considérable d'essais. Le chimiste Carl Bosch industrialise la découverte de F. Haber et, avec la société BASF, le procédé industriel Haber-Bosch voit le jour en 1913. Le rendement reste faible (environ 11 %).

À la veille de la Première Guerre mondiale, cette découverte majeure a une importance à la fois économique, agricole et militaire. En effet, elle va procurer une autonomie à l'Allemagne pour la fabrication de nitrates et d'explosifs, lorsque les alliés assureront un blocus maritime, empêchant les nitrates du Chili d'atteindre l'Allemagne.

Il ne suffit pas de savoir réaliser la réaction de synthèse de l'ammoniac. Encore faut-il disposer de diazote, de dihydrogène purs en quantité suffisante et d'installations spéciales capables de résister à des conditions thermiques inaccoutumées.

De nos jours, les conditions de réalisation de cette réaction sont optimisées en tenant compte à la fois du rendement, des ressources en matières premières, des économies d'énergie, de la tenue dans la durée du catalyseur, du coût... Elle se fait sous pression d'environ 300 bar, à 500 °C, en présence d'un catalyseur fortement riche en fer. Le rendement d'environ 20 % nécessite un recyclage des réactifs n'ayant pas réagi.

La synthèse est réalisée en continu, 24h/24, 365 jours par an, et la production doit dépasser 3000 t/jour et par unité pour être rentable. Le catalyseur a une durée de vie de 10 ans. La production d'ammoniac dans le monde en 2018 a été de 170 millions de tonnes de NH_3 , soit 140 millions de tonnes exprimé en N.

Le diazote provient de l'air.

La combustion du méthane, en présence de l'air, selon :



consomme le dioxygène de l'air et il reste le diazote qui sera séparé des autres gaz produits. Cette réaction libère une très forte quantité de chaleur qui va être fournie à la réaction permettant l'obtention du dihydrogène, qui elle consomme de la chaleur.

La source de dihydrogène provient majoritairement du méthane, qui est mis à réagir à haute température avec de la vapeur d'eau (réaction appelée conversion) selon :



Un deuxième mode d'obtention consiste à faire réagir l'eau sur le coke (charbon purifié par pyrolyse), également à haute température selon :



De nos jours, ce procédé est surtout réalisé en Chine.

L'ammoniac une fois formé est principalement employé dans l'industrie des engrais, sous forme de nitrate d'ammonium (NH_4^+ , NO_3^-), engrais le plus utilisé en France, sulfate d'ammonium (2NH_4^+ , SO_4^{2-}), hydrogénophosphate d'ammonium (2NH_4^+ , HPO_4^{2-}) ou urée [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$].

La formation de nitrate d'ammonium nécessite de transformer préalablement de l'ammoniac en acide nitrique, par oxydation catalytique, ce qui est aussi un challenge industriel !

Puis il suffit de réaliser la réaction acido-basique :



La production d'engrais azoté dans le monde était de 113 000 millions de t/an en 2014 (en tonne de N).

Depuis la fin de la Seconde Guerre mondiale, les rendements agricoles ont été multipliés environ par 5 par l'utilisation de cette fertilisation.

La protection de l'environnement nécessite de réaliser une fertilisation juste suffisante pour limiter les pertes d'excédents. Une recherche sur l'utilisation d'engrais verts progresse.

Françoise Brénon



Champ de blé.

L'anecdote

Le brevet Haber-Bosch a fait l'objet d'âpres négociations au traité de Versailles. Au nom des dommages de guerre, la France obtient une licence exclusive avec le droit de disposer durant 15 ans de toutes les améliorations du procédé. En contrepartie la France retirait sa menace de détruire les usines de BASF en Allemagne. Toutefois, la première production selon ce procédé n'a eu lieu qu'en 1927 à Toulouse, dans l'usine de l'ONIA (Office National Industriel de l'Azote), qui est devenue plus tard AZF, usine qui a explosé en 2001.

Le nom espagnol *guano*, issu du mot quechua *wanu*, signifiant excrément des oiseaux marins, est à l'origine du nom guanine, base nucléique présente dans l'ADN sous forme de nucléotide.

COMMENT FABRIQUER DES ENGRAIS AVEC DE L'AIR ? LA SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC

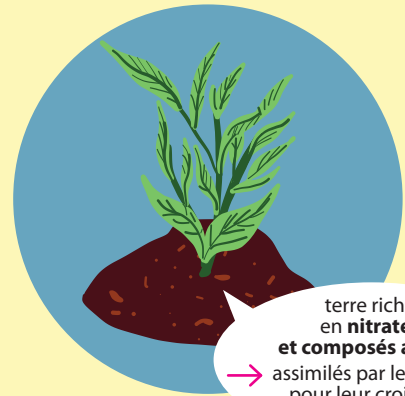
Jusqu'en 1900 : engrais naturel



Excréments de mammifères et oiseaux jusqu'en 1870



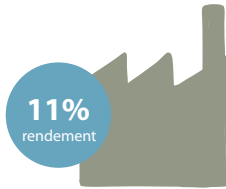
Nitrate de sodium du Pérou, Chili et Bolivie après 1870



terre riche en **nitrate**s et **composés azotés** assimilés par les plantes pour leur croissance

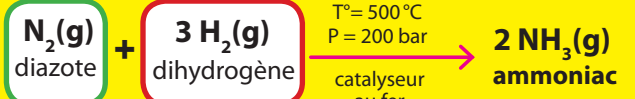
Après 1900 : vers un engrais de synthèse

1909: Fritz Haber fabrique l'ammoniac dans son laboratoire.

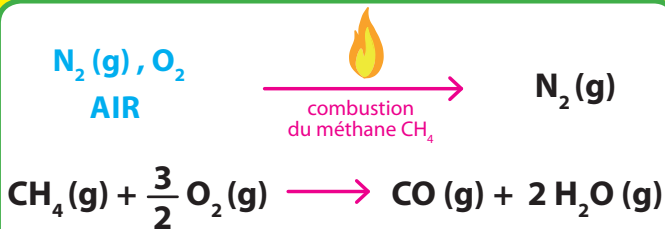


1913: Carl Bosch industrialise la découverte avec BASF sous le nom de **PROCÉDÉ HABER-BOSCH**

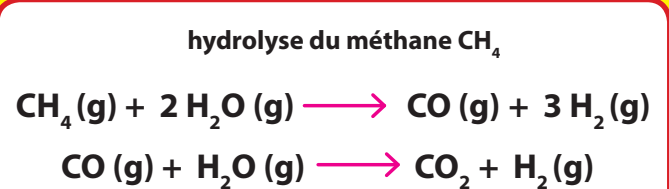
Synthèse de l'ammoniac



Comment se procurer le diazote $\text{N}_2(\text{g})$?



Comment se procurer le dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$?



Synthèse du nitrate d'ammonium



fabrication d'engrais azoté

De nos jours

