

ACIDE NITRIQUE 2011

MATIÈRES PREMIÈRES : l'[ammoniac](#) et le [dioxygène](#) de l'air. Les consommations sont, pour une tonne d'acide nitrique à 100 %, de 280 à 290 kg d'ammoniac et de 3 600 à 3 800 Nm³ d'air.

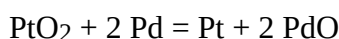
FABRICATION INDUSTRIELLE : elle est réalisée en 3 étapes, selon le procédé Ostwald.

- L'oxydation de NH₃ a lieu à 800-900°C, en présence de catalyseurs (platine rhodié à 5-10 %).



La réaction stoechiométrique nécessiterait une teneur de 14 % en volume d'ammoniac dans l'air, teneur située entre les limites d'explosivité du mélange gazeux. Pour les procédés à haute pression, la teneur en ammoniac est inférieure à 11 %.

Le catalyseur est constitué de plus de 50 toiles de platine rhodié de plus de 4 m de diamètre, 1024 mailles/cm², avec un fil d'environ 0,07 mm de diamètre. Les pertes en platine varient entre 25 et 40 mg/t de HNO₃ pur. Elles sont dues à un effet mécanique et dans ce cas augmentent avec la pression et à l'oxydation du platine en PtO₂. Le platine perdu par effet mécanique est en partie récupéré dans des filtres. Celui qui est oxydé peut être, en partie, récupéré par ajout de toiles de palladium sur lesquelles l'oxyde de platine est réduit selon la réaction :



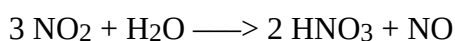
A une température supérieure à 750°C, l'oxyde de palladium est décomposé en palladium qui forme un alliage métallique avec le platine. Ainsi, plus de 80 % du platine et 30 % du rhodium peuvent être récupérés. La durée moyenne de vie du catalyseur est comprise entre 3 et 18 mois.

La durée du contact réactifs-catalyseur est très brève : 10⁻³ s.

Le rendement est d'environ 96 % de NH₃ converti en NO.

- La 2^{ème} étape consiste à oxyder avec le dioxygène de l'air NO en NO₂ ou en dimère N₂O₄ (à la température ambiante, $\Delta_r H^\circ_{298} = - 56,5 \text{ kJ/mole de NO}$).

- La 3^{ème} étape est l'absorption du dioxyde d'azote ou du dimère dans l'eau qui est favorisée par une pression élevée :



NO co-produit est réoxydé en NO₂ puis à nouveau absorbé.

- L'acide produit a une concentration comprise entre 50 et 68 % en masse (composition de l'azéotrope qui bout à 121°C).

- De l'acide plus concentré, jusqu'à 99 %, qui concerne environ 10 % de la production mondiale, peut être obtenu soit par distillation et déshydratation à l'aide d'acide sulfurique concentré, soit directement. Dans ce cas, on passe par la formation de N₂O₄ liquide dans lequel est envoyé le dioxygène de l'air et l'acide dilué sous pression élevée d'environ 50 bar.

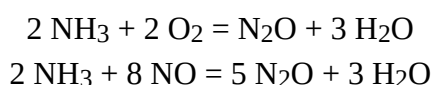
Deux variantes de procédé :

- Monopression avec une moyenne pression (4 à 8 bar) ou une haute pression (de 8 à 14 bar). L'oxydation et l'absorption ont lieu à la même pression. L'investissement est moindre mais la capacité de l'installation (600 t/j maximum en HNO₃ 100 %) est limitée par la taille de la colonne d'absorption qui deviendrait trop importante. Les rejets dans l'atmosphère (de 500 à 1000 ppm) d'oxydes d'azote sont importants, ce qui nécessite leur traitement.

- Bipression. L'oxydation de NH₃ est réalisée à moyenne pression (4 à 6 bar), puis l'absorption à haute pression (10 à 12 bar). C'est le procédé le plus répandu en Europe. Ses avantages sont une moindre consommation de platine (25 mg/t HNO₃ 100 %), des capacités élevées (1000 à 2000 t/j en HNO₃ 100 %), un rendement d'absorption élevé (99,5 %) et des rejets faibles d'oxydes d'azote.

Emissions d'oxydes d'azote

Principalement lors de la combustion de l'ammoniac il se forme de l'oxyde de diazote N₂O qui possède un potentiel d'effet de serre 310 fois supérieur à celui de CO₂.



Les émissions moyennes de N₂O varient pour le procédé monopression de 9 kg par t de HNO₃ 100 % pour la haute pression à 5 kg pour la moyenne pression. Pour le procédé bipression, les émissions sont, en moyenne, de 2 kg de N₂O/t de HNO₃ 100 %. En Europe, en 2005, la moyenne des émissions de N₂O est de 6,1 kg/t d'acide à 100 %. En Europe, en 2005, les 75 usines de production d'acide nitrique destiné à la fabrication d'engrais azotés, ont ainsi libéré dans l'atmosphère 130 000 t de N₂O soit l'équivalent de 40 millions de t de CO₂, représentant 10 % de l'ensemble des gaz à effet de serre produits, en Europe, par les procédés industriels. Aux Etats-Unis, N₂O contribue à 4,6 % du total des émissions de gaz à effet de serre, en équivalent CO₂ et la production d'acide nitrique est la 3^{ème} source de production de N₂O, avec 6 % du total soit 19 millions de t d'équivalent CO₂.

Différentes techniques sont employées, lors de la construction de nouvelles usines, pour réduire les émissions de N₂O. Elles interviennent soit au niveau de la chambre de combustion de l'ammoniac, soit après l'absorption.

- Deux solutions sont proposées au niveau de la chambre de combustion de l'ammoniac. L'une consiste à augmenter (jusqu'à 3 secondes) le temps de séjour du gaz formé au sein de la chambre, en l'allongeant de 3,5 m ce qui permet à N₂O, métastable, de se décomposer en diazote et dioxygène. Les émissions de N₂O sont ainsi diminuées de 70 à 85 %. L'autre consiste à placer une nouvelle couche de catalyseur à la suite des toiles de platine. Différents types de catalyseurs de décomposition de N₂O sont proposés par les constructeurs. Les émissions sont réduites à 0,8 à 2 kg/t d'acide à 100 %.

- Après absorption, un réacteur de décomposition de N₂O et des autres oxydes d'azote peut fonctionner soit de façon combinée, entre 420 et 480°C, en oxydant N₂O sur catalyseur puis, après ajout d'ammoniac, en oxydant NO_x, soit de façon non sélective en oxydant sur catalyseur l'ensemble des oxydes d'azote avec ajout de méthane ou d'hydrogène. L'emploi de cette dernière technique, utilisée aux Etats-Unis, au Canada et en Russie, se traduit par une consommation élevée de méthane ou de dihydrogène, car ces derniers réagissent avec le dioxygène (1 à 4 %) présent dans les rejets gazeux, et la formation de sous-produits tels que du monoxyde et du dioxyde de carbone, du cyanure d'hydrogène et des composés organiques volatils.

Les émissions d'oxydes NO et NO₂ (notés NO_x) dépendent directement de la pression utilisée lors de l'étape d'absorption. Plus la pression employée est élevée, plus des émissions sont faibles. Pour une pression de 15 bar, les émissions sont comprises entre 100 et 300 mg de NO₂/t d'acide à 100 % et de nécessitent pas de traitement ultérieur. Pour les installations travaillant sous des pressions plus faibles, un traitement de réduction catalytique sélective est employé, avec comme réducteur l'ammoniac. Pour les procédés avec une pression supérieure à 8 bar, après traitement, les rejets sont compris entre 100 et 200 mg de NO₂/t d'acide à 100 %. Ils sont compris entre 200 et 350 mg de NO₂/t d'acide à 100 % pour les procédés fonctionnant entre 4 et 8 bar.

PRODUCTIONS : en 2011, en millions de t de HNO₃ à 100 %. Monde : environ 60, Union Européenne : 29,8.

Aux Etats-Unis, en 2010, il y a 41 usines de production d'acide nitrique dont 1 d'acide concentré selon la voie directe. En 2006, la production était de 6,6 millions de t d'acide à 100 % avec 45 usines possédant une capacité de production annuelle de 9,5 millions de t d'acide à 100 %.

La production canadienne est de 1,1 million de t.

En Europe, en 2008, il y avait 115 usines de production d'acide nitrique. En 2011, les productions sont de 7,6 millions de t en Allemagne, 6,5 millions de t en France, 2,3 millions de t en Pologne, près de 2 millions de t aux Pays Bas et plus de 1 million de t au Royaume Uni, en Belgique, en Lituanie, en Roumanie, en Finlande.

La production importante de l'Union européenne est liée au type de fertilisation azotée employé. En effet, en Europe, est privilégié l'apport de nitrate d'ammonium, utilisant de l'acide nitrique pour sa fabrication, alors qu'ailleurs dans le monde, l'urée, ne consommant pas d'acide nitrique pour sa fabrication, est plutôt employée.

Producteurs : les principaux producteurs sont les producteurs d'[engrais azotés](#), voir ce chapitre.

SITUATION FRANCAISE :

Production, en 2011 : 6,5 millions de t.

Producteurs : en 2007, il y avait 15 unités de production.

Producteurs d'engrais azotés :

- [GPN \(Total\)](#) : à Grand Quevilly (76) avec une capacité de production 900 000 t/an et Grandpuits (77) avec une capacité de production de 400 000 t/an.

- [Yara](#) : à Ambès (33) avec une capacité de production de 500 000 t/an, à Montoir (44) avec une capacité de production de 400 000 t/an et à Pardies (64) avec une capacité de production de 155 000 t/an d'acide dilué et 35 000 t/an d'acide concentré.

- [Borealis](#) : à Ottmarsheim (68) avec une capacité de production de 360 000 t/an.

Autres producteurs :

- [Rhodia \(Solvay\)](#) : à Chalampé (68) pour la production d'acide adipique avec une capacité de production de 60 000 t/an d'acide nitrique 100 % pour produire 320 000 t/an d'acide adipique, aux Roches-Roussillon (38) avec une capacité de production de 60 050 t/an et à Saint-Fons (69). Par ailleurs, Rhodia produit de l'acide adipique à Onsan, en Corée du Sud (130 000 t/an) et à Paulinia, au Brésil (85 000 t/an).

- Maxam (groupe espagnol) : à Mazingarbe (62) pour la production de nitrate d'ammonium destiné à la fabrication d'explosifs civils.

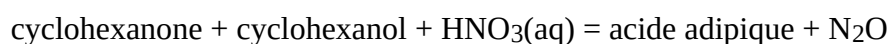
UTILISATIONS : en grande partie captives, le commerce de ce produit, très corrosif, représente environ 10 % de la production.

- à 70 % par l'industrie des engrais (fabrication d'ammonitrates et attaque nitrique des phosphates).

- à 15 % par l'industrie des explosifs (NH₄NO₃, nitrates organiques).

- Au total, l'acide nitrique est destiné à 80 % à produire du nitrate d'ammonium lui-même employé à 75 % dans l'industrie des engrais.

- Pour la production d'acide adipique : 91 % de la production provient du cyclohexane (lui même obtenu à partir du benzène) qui est oxydé en mélange cyclohexanone ((CH₂)₅CO)-cyclohexanol ((CH₂)₅CH-OH) et 9 % de l'hydrogénation du phénol (également obtenu à partir du benzène). Le mélange cyclohexanone-cyclohexanol est ensuite oxydé par l'acide nitrique en acide adipique (HO-CO-(CH₂)₄-CO-OH), à 60-80°C, avec un catalyseur de cuivre sur oxyde de vanadium.



La production d'une mole de N₂O par mole d'acide adipique entraîne l'émission de 270 à 300 kg de N₂O/t d'acide adipique et la nécessité de capter le N₂O émis. Diverses techniques, par destruction catalytique ou thermique ou recyclage de l'acide nitrique obtenu à partir de N₂O permettent d'éliminer plus de 90 % et jusqu'à 99,5 %, à Chalampé, du N₂O formé.

Les capacités de production mondiale d'acide adipique, avec 23 usines, sont de 3 millions de t/an. En 2011, la production de l'Union européenne est de 896 977 t dont 538 967 t en Allemagne, celle des Etats-Unis, en 2010, de 764 000 t, celle de la Chine d'environ 660 000 t. Il y a 5 usines de production dans l'Union européenne (3 en Allemagne, 1 en Italie, 1 en France, exploitée par Rhodia à Chalampé, avec une capacité de production de 320 000 t/an, c'est la 3^{ème} plus importante usine au monde).

61 % de la production d'acide adipique est destiné à la fabrication du polyamide 6-6 (Nylon 6-6). Le polyamide 6-6 est un copolymère obtenu par polycondensation en solution aqueuse d'un sel hexaméthylène diamine avec l'acide adipique. La production mondiale de polyamide 6-6 est, en 2010, de 2,068 millions de t sous forme à 55 % de fibres et à 45 % de thermoplastiques.

- En chimie organique (nitrations...) :

- Pour la production nitrobenzène conduisant à la fabrication de diisocyanate de diphenylméthylène puis au polyuréthane.

- Pour la production de dinitrotoluène conduisant à la fabrication de diisocyanate de toluène puis au polyuréthane.