ÉCOLE POLYTECHNIQUE
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES

ÉPREUVES ORALES 2026 **FILIÈRE PC**

ÉPREUVE D'ANALYSE DE DOCUMENTS SCIENTIFIQUES
CHIMIE

(Préparation : 2 heures ; Durée de l'épreuve : 40 minutes)

L'usage de la calculatrice est interdit pendant la préparation.

Sujet n°4.2

Thème : Le cycle de l'azote

Documents fournis :

Article n°1 :
« Le protoxyde d'azote N_2O, une molécule modèle pour l'interconversion des oxydes d'azote » par L. Anthore-Dalion, 2 pages numérotées de 111 à 112.

Article n°2 :
« Production d'ammoniac en conditions modérées. Développement de nouveaux systèmes catalytiques » par N. Bion, F. Can et X. Courtois, 12 pages numérotées de 1 à 12.

Article n° 3 :
« Acide nitrique HNO_3 » par C. Badoual, 2 pages numérotées de 1 à 2.

Annexe 1:
Une classification périodique des éléments est fournie.

Travail à effectuer :
Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur le thème « Cycle de l'azote » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

Article 1

Le protoxyde d'azote N_2O, une molécule modèle pour l'interconversion des oxydes d'azote

Le protoxyde d'azote N_2O, une molécule modèle pour l'interconversion des oxydes d'azote

Désoxygénations par catalyse homogène

Lucile ANTHORE-DALION

https://doi.org/10.63133/scf.act-chim.2025.508.12

La majorité des composés azotés produits industriellement sont issus aujourd'hui de la réduction du diazote atmosphérique N_2 en ammoniac NH_3 par le procédé Haber-Bosch, qui consomme à lui seul près de 2 % de l'énergie fossile mondiale par an. L'ammoniac résultant sert ensuite de brique élémentaire pour la production industrielle de l'essentiel des composés azotés, des composés oxygénés (nitrates, nitrites, NO, N_2O et NO_2) à ceux de la chimie fine (produits pharmaceutiques, phytosanitaires…). Outre des problèmes de sélectivité lors de l'oxydation et une perte énergétique importante, ces procédés industriels sont en cycle ouvert sur le cycle naturel de l'azote. La dégradation naturelle des produits azotés libère des oxydes d'azote dont la réduction en diazote n'est assurée que par le processus naturel de dénitrification. On estime ainsi que le procédé Haber-Bosch fixe deux fois plus de diazote que ce que la nature est capable de recycler, ce qui, fatalement, conduit à l'accumulation des oxydes dans les milieux naturels (*figure 1*).

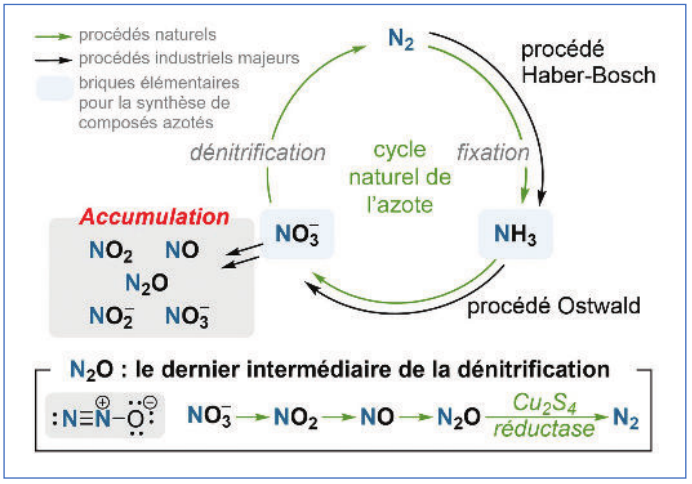


Figure 1 - Cycle naturel simplifié de l'azote et procédés industriels majeurs. En encadré : structure de Lewis principale de N_2O et processus simplifié de la dénitrification.

Deux voies complémentaires sont envisagées pour apporter des solutions : d'une part, réduire notre consommation de produits azotés et donc d'ammoniac et, d'autre part, recycler les oxydes d'azote dans une démarche d'économie circulaire. Pour cela, maitriser la réactivité de la liaison N–O et comprendre les processus de désoxygénation de ces espèces oxydées, naturels comme synthétiques, est essentiel. Face à la diversité des composés azotés oxydés, où le degré d'oxydation de l'azote s'étend de +I (N_2O) à +V (NO_3^-), le protoxyde d'azote N_2O est souvent utilisé comme molécule modèle.

N_2O, une molécule modèle pour l'étude de la réactivité de la liaison N–O

Connu du grand public pour ses propriétés récréatives et anesthésiantes, le protoxyde d'azote est également la première substance destructrice de la couche d'ozone et l'un des principaux gaz à effet de serre, avec un pouvoir de réchauffement 300 fois plus puissant que celui du CO_2. Étroitement liée aux activités humaines et en particulier à l'usage intensif des engrais azotés, une augmentation de plus de 20 % de sa concentration dans l'atmosphère est observée depuis l'ère préindustrielle, s'établissant à 331 ppb en 2018 [1].

D'un point de vue chimique, le protoxyde d'azote possède une unique liaison N–O dont la désoxygénation conduit à la formation de N_2, ce qui en fait une fabuleuse plateforme pour en étudier la réactivité. N_2O est un oxydant fort ($E^0(N_2O/N_2)$ = + 1,53 V/ECS), mais c'est une molécule peu coordinante et cinétiquement stable. Sa réduction nécessite donc des conditions dures de pression et de température, typiquement supérieures à 25 bar et 200 °C en catalyse hétérogène [2]. Ces technologies ont néanmoins déjà permis une diminution de 95 % du N_2O produit par l'industrie chimique en France depuis 1990 [3].

Dans la nature, N_2O est le dernier intermédiaire de la dénitrification naturelle (*figure 1*) et est désoxygéné à basse pression et à température ambiante par une réductase dont le site actif contient un cluster Cu_2S_4. Inspirés par cette enzyme, les chimistes ont donc développé différents systèmes catalytiques moléculaires capables d'activer N_2O dans des conditions plus douces. Les réactions peuvent être classées en trois grandes catégories suivant la nature des réducteurs utilisés : sources d'hydrures, composés oxophiliques et donneurs d'électrons.

Désoxygénation catalytique de N_2O par des sources d'hydrure

En 2018, le groupe de Milstein a démontré que N_2O peut être désoxygéné par une source d'hydrure (dihydrogène ou hydrosilane) en présence d'un catalyseur à base de ruthénium(I) portant un ligand tridenté [4]. La réaction a lieu à 65 °C et sous une pression de 7 bar pour l'hydrogénation (3,4 bar pour l'hydrosilylation). Pour effectuer l'hydrogénation à plus faible pression (4 bar) et à température ambiante, les équipes de Trincado, Gianetti et Grützmacher ont ensuite développé un catalyseur bimétallique Rh–Pt [5]. La coopérativité des deux métaux a été démontrée, ainsi que leur activité dans la réduction d'autres oxydes d'azote comme NO et NO_2. De même, le pinacolborane permet de désoxygéner N_2O en présence, par exemple, de catalyseurs à base de bismuth [6] ou de nickel [7] avec de faibles charges catalytiques (< 1 %, *figure 2*).

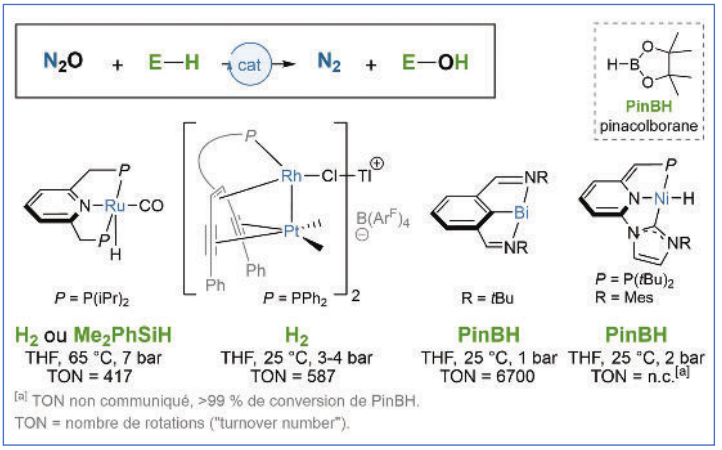


Figure 2 - Réductions catalytiques de N_2O à l'aide de sources d'hydrures (Pin = pinacol).

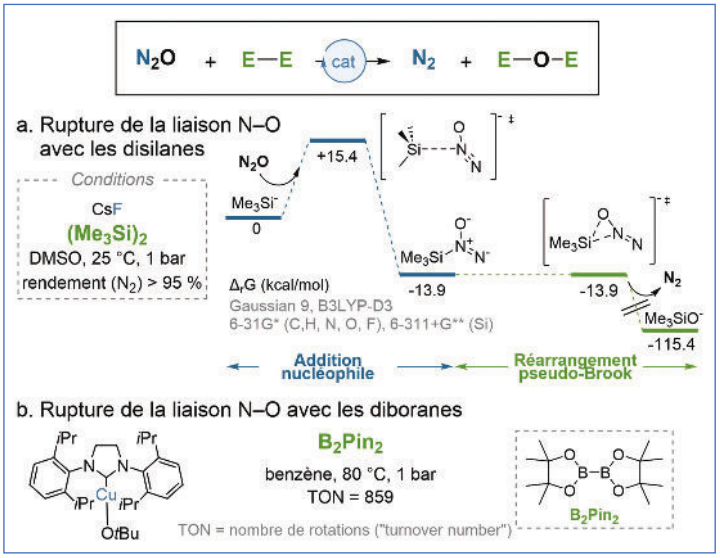


Figure 3 - Exemple d'agents oxophiles pour la rupture de la liaison N–O : disilanes (a) et diboranes (b).

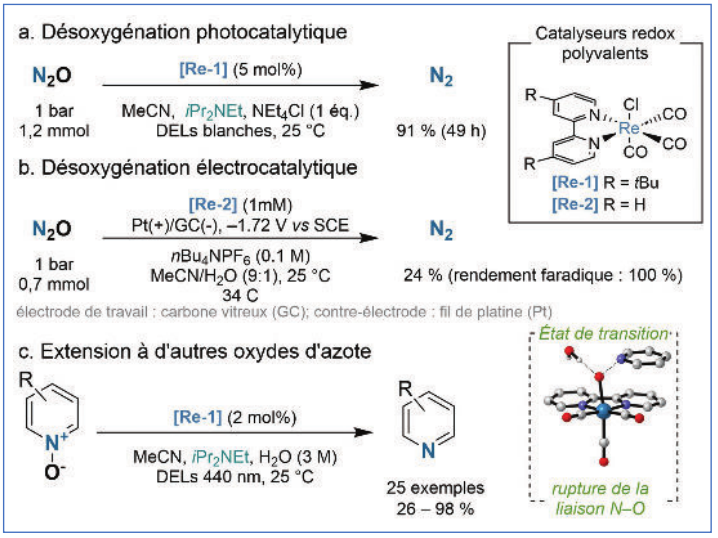


Figure 4 - Exemples de catalyses redox avec des catalyseurs à base de rhénium pour la désoxygénation des oxydes d'azote : N_2O en conditions photocatalytiques (a) et électrocatalytiques (b) ; extension de la méthode photocatalytique à d'autres oxydes d'azote organiques (c).

S'inspirer de la chimie du CO_2 pour développer de nouvelles désoxygénations catalytiques : utilisation de composés oxophiles

Partant du constat que N_2O et CO_2 sont deux molécules isoélectroniques (elles ont le même nombre d'électrons et d'atomes), une méthode de désoxygénation de N_2O sans métal a été développée. En s'inspirant des travaux du groupe de Skrydstrup pour la formation de CO à partir de CO_2 [8], notre groupe a ainsi réduit N_2O en présence de simples sels de fluorure comme CsF avec des disilanes, particulièrement oxophiles (*figure 3a*) [9]. D'après l'étude mécanistique effectuée en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la désoxygénation résulte vraisemblablement de l'addition nucléophile d'un ion silanure sur l'atome d'azote central de N_2O, suivie d'un réarrangement de type Brook[1,2] libérant N_2 et formant une liaison Si–O forte. Le passage par un silanure nucléophile explique que la réaction s'effectue dans des conditions douces de pression et température. Utilisant la même analogie, le groupe de Chaplin a également désoxygéné le protoxyde d'azote avec le diborane oxophile B_2Pin_2 en présence d'un catalyseur à base de cuivre (*figure 3b*) [10].

Catalyse redox pour la réduction de N_2O et applications synthétiques

Compte tenu du pouvoir oxydant de N_2O, des méthodes catalytiques permettant le transfert direct d'électrons ont également été développées, à l'image de ce que fait la réductase naturelle. Toujours en utilisant l'analogie entre CO_2 et N_2O, des méthodes photo- [11] et électrocatalytiques [12] ont ainsi été décrites. Elles utilisent des catalyseurs à base de Re(I) de type [(bpy)ReCO$_3$Cl] (bpy = 2,2'-bipyridine) décrits dans les années 1980 par le groupe de Lehn pour la photodésoxygénation sélective de CO_2 en CO [13]. Sous lumière blanche, le photocatalyseur de rhénium permet de désoxygéner N_2O en utilisant la base de Hünig (*i*Pr$_2$NEt) comme donneur sacrificiel d'électrons et de protons (*figure 4a*). Dans le cas de l'électrocatalyse, la réaction est favorisée par la présence d'eau comme donneur de protons (*figure 4b*). Des études mécanistiques ont montré que le transfert d'électrons a lieu par coordination de l'oxyde sur l'atome de rhénium et non en sphère externe.

La méthode photocatalytique a même pu être transposée à la désoxygénation d'oxydes d'azote organiques, beaucoup plus difficiles à réduire (E^0(*N*-oxyde de pyridine/pyridine) = – 1,28 V/ECS), démontrant ainsi la polyvalence et la sélectivité du photocatalyseur de rhénium et ouvrant la voie à la réduction d'autres oxydes d'azote. Dans ce cas, l'étape cinétiquement déterminante correspond à la rupture de la liaison N–O, assistée par une molécule d'eau (*figure 4c*). Ainsi, de nombreux catalyseurs moléculaires ont été développés pour la désoxygénation de N_2O en N_2. Ces catalyseurs, à l'image des enzymes, permettent d'atteindre des conditions douces de pression et de température, contournant la stabilité cinétique de la molécule et donnant accès à des informations mécanistiques importantes sur la rupture de la liaison N–O. Ces études ouvrent la voie à la réduction douce et sélective d'autres oxydes d'azote, organiques comme inorganiques, permettant d'enrichir la palette de réactions d'interconversion entre les différents degrés d'oxydation de l'azote.

[1] H. Tian *et al.*, *Nature*, **2020**, *586*, p. 248-256, https://doi.org/10.1038/s41586-020-2780-0
[2] A.V. Leont'ev, O.A. Fomicheva, M.V. Proskurnina, N.S. Zefirov, *Russ. Chem. Rev.*, **2001**, *70*, p. 91-104, https://doi.org/10.1070/RC2001v070n02ABEH000631
[3] *Feuille de route de décarbonation de la Filière Chimique*, Conseil National de l'Industrie, **2021**.
[4] R. Zeng, M. Feller, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, p. 5720-3, https://doi.org/10.1021/ja8b10196
[5] P. Jurt *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, p. 25372-80, https://doi.org/10.1002/anie.202109642
[6] Y. Pang, M. Leutzsch, N. Nöthling, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, p. 19473-9, https://doi.org/10.1021/jacs.0c10092
[7] J. Bermejo *et al.*, *Chem. Commun.*, **2024**, *60*, p. 1575-8, https://doi.org/10.1039/D3CC05455A
[8] C. Lescot *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 6142-7, https://doi.org/10.1021/ja502911e
[9] L. Anthore-Dalion, E. Nicolas, T. Cantat, *ACS Catal.*, **2019**, *9*, p. 11563-7, https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04434
[10] T.M. Hood, R.S.C. Charman, D.J. Liptrot, A.B. Chaplin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *63*, e202411692, https://doi.org/10.1002/anie.202411692
[11] M. Kjellberg *et al.*, *Chem. Sci.*, **2021**, *12*, p. 10266-72, https://doi.org/10.1039/D1SC01974K
[12] R. Deeba, F. Molton, S. Chardon-Noblat, C. Costentin, *ACS Catal.*, **2021**, *11*, p. 6099-103, https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01197
[13] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, p. 536-538, https://doi.org/10.1039/C39830000536

Lucile ANTHORE-DALION est chargée de recherche au CNRS au LCMCE/NIMBE (CNRS/CEA/Université Paris-Saclay) (lucile.anthore@cea.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr) et Julien LALANDE (jlalande@nordnet.fr). Elles sont en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org

Article 2

Production d'ammoniac en conditions modérées. Développement de nouveaux systèmes catalytiques d'azote

Production d'ammoniac en conditions modérées

Développement de nouveaux systèmes catalytiques

par **Nicolas BION**
Directeur de recherche CNRS
Institut de chimie des milieux et des matériaux de Poitiers (IC2MP), université de Poitiers-CNRS

Fabien CAN
Professeur des universités
Institut de chimie des milieux et des matériaux de Poitiers (IC2MP), université de Poitiers-CNRS

et **Xavier COURTOIS**
Maître de conférences
Institut de chimie des milieux et des matériaux de Poitiers (IC2MP), université de Poitiers-CNRS

1.	**Contexte**	J 6 137 – 2
2.	**Procédé Haber-Bosch et systèmes catalytiques usuels et émergents**	– 3
2.1	Données thermodynamiques	– 3
2.2	Catalyseurs utilisés industriellement	– 3
2.2.1	Catalyseurs à base de fer	– 4
2.2.2	Catalyseurs à base de ruthénium	– 4
2.2.3	Bilan	– 5
2.3	Systèmes catalytiques émergents	– 5
2.3.1	Catalyseurs électrures	– 5
2.3.2	Catalyseurs hydrures/nitrures	– 9
2.3.3	Catalyseurs nitrures et *chemical looping*	– 9
2.4	Procédés électrochimiques	– 13
3.	**Conclusion et perspectives**	– 13
4.	**Glossaire**	– 14
Pour en savoir plus		Doc. J 6 137

En 1913, la compagnie BASF développait la synthèse industrielle de l'ammoniac sur la base de la découverte du chimiste allemand Fritz Haber qui, cinq ans auparavant, réussissait à démontrer la possibilité de fixer l'azote de l'air grâce à l'apport de la catalyse hétérogène : c'est l'invention du procédé Haber-Bosch. La production, à partir du diazote atmosphérique, d'ammoniac (NH_3), une molécule contenant un atome d'azote pour trois atomes d'hydrogène, est depuis considérée comme le procédé industriel ayant eu le plus d'impact sur la société avec des applications dans les domaines militaire (explosifs), économique (industries chimique et textile) et agricole (fertilisants). En particulier, il est admis que 40 à 50 % de la population mondiale ne pourrait se nourrir sans

Copyright © - Techniques de l'Ingénieur - Tous droits réservés

Parution : décembre 2024 - Ce document a ete delivre pour le compte de 7200083534 - CEA P-SAC/DG/PARIS // 132.166.25.65

l'apport d'engrais azotés issus de la synthèse d'ammoniac. Le procédé Haber-Bosch a ainsi eu pour conséquence depuis son développement la sauvegarde de milliards de vies humaines. Paradoxalement, il a eu aussi des effets néfastes non négligeables sur la biodiversité et le climat puisque ce procédé très énergivore a été conçu et optimisé grâce aux ressources fossiles. Car, si le diazote de la réaction ($N_2 + 3H_2 \rightarrow NH_3$) provient de l'atmosphère, le dihydrogène est quant à lui généré à partir de charbon, de pétrole ou plus généralement aujourd'hui de gaz naturel, avec comme coproduit le dioxyde de carbone (CO_2), connu pour ses propriétés de gaz à effet de serre. Les besoins du procédé en chaleur et en électricité sont également très élevés pour atteindre une température supérieure à 500 °C et une pression supérieure à 200 bar dans la plupart des unités pour obtenir un rendement en ammoniac suffisant et rendre la production économiquement viable. La quantité de CO_2 émise par tonne d'ammoniac produite est ainsi estimée actuellement à 2,4 tonnes. Il est pourtant prévu dans certains scenarii de transition énergétique que la production d'ammoniac pourrait tripler d'ici 2050 pour des besoins additionnels en particulier comme carburant pour décarboner le secteur maritime. Cette croissance ne peut logiquement se faire que sur la base d'une production elle aussi décarbonée d'ammoniac, ce qui change en profondeur le procédé tel que conçu il y a plus d'un siècle. L'un des enjeux consiste à découvrir des nouvelles formulations catalytiques permettant de synthétiser l'ammoniac dans des conditions de températures et de pressions plus douces. Cet article propose un état de l'art des travaux de recherche récents qui ont conduit à ouvrir la voie vers le design de nouveaux catalyseurs prometteurs à l'échelle du laboratoire.

Parution : décembre 2024 - Ce document a ete delivre pour le compte de 7200083534 - CEA P-SAC/DG/PARIS // 132.166.25.65

1. Contexte

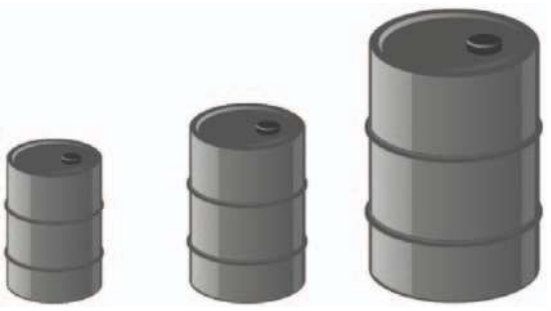
La population mondiale est en plein essor, elle s'établissait à moins de 2 milliards en 1920 pour atteindre huit milliards en 2022, et les projections prévoient 10 milliards d'ici 2050 [1]. Cette augmentation de population est directement associée à l'augmentation de la production agricole et au développement des engrais industriels. Parmi eux, les engrais azotés (nitrate d'ammonium, sulfate d'ammonium, urée…) permettent de fournir aux plantes de l'azote assimilable [2]. Ils ont tous comme précurseur l'ammoniac (NH_3). C'est donc une molécule clé dont la production n'a cessé d'augmenter depuis le début du XX^{e} siècle. Ce développement a été permis grâce à la mise au point du **procédé Haber-Bosch**. Il est issu d'un brevet déposé par Fritz Haber en 1908 alors que le développement industriel a été assuré par Carl Bosch (BASF) pour aboutir à une première usine de production en 1913 à Oppau en Allemagne (30 tonnes d'ammoniac par jour). Aujourd'hui, les plus grosses unités de production dépassent les 12 000 tonnes par jour. L'ammoniac est le second produit chimique le plus synthétisé dans le monde, avec une production actuelle de 180 millions de tonnes par an. Environ 80 % de la production d'ammoniac sont utilisés dans la fabrication d'engrais azotés pour l'agriculture [3] et il a été établi que l'alimentation de plus de la moitié de la population mondiale dépend du procédé de synthèse Haber-Bosch [2]. La technologie de synthèse catalytique de l'ammoniac inventée par Haber et Bosch est donc considérée comme l'une des plus grandes contributions aux êtres humains. Les principales autres applications de l'ammoniac (20 %) sont la synthèse d'explosifs, de produits pharmaceutiques, de polymères (nylon et autres fibres synthétiques, peintures, plastiques…), les teintures capillaires, les nettoyants ménagers… Cette molécule est aussi utilisée comme réfrigérant, agent blanchissant dans les usines à papier, stabilisateur dans les industries du caoutchouc et agent réducteur dans la métallurgie [3].

Parallèlement à ces besoins, la nécessaire transition énergétique vers l'emploi de vecteurs énergétiques décarbonés conduit à envisager l'ammoniac comme vecteur chimique pour le stockage de l'hydrogène ou comme carburant dans des moteurs à combustion interne [4] [5]. L'ammoniac peut également être utilisé dans les piles à combustible, qu'elles soient de type alcaline (AFC, *Alkaline Fuel Cell*), à membrane alcaline (AEMFC, *Anion-Exchange Membrane Fuel Cell*), à oxyde solide (SOFC, *Solide Oxide Fuel Cell*) ou encore directe à l'ammoniac (DAFC, *Direct Ammonia Fuel Cell*) [6] [7]. Les principaux avantages de l'ammoniac sont : (i) l'absence de carbone au sein de la molécule et donc l'absence d'émission de CO_2 lors de son utilisation, et l'ensemble du cycle peut être neutre en carbone si l'énergie et les matières premières utilisées pour produire l'ammoniac proviennent de sources renouvelables, (ii) une densité énergétique volumétrique plus élevée que celle de l'hydrogène (figure **1**) [8], (iii) une liquéfaction plus facile que celle de l'hydrogène, (iv) des infrastructures bien établies pour son stockage et sa distribution [9], (v) son coût de stockage plus faible que celui de l'hydrogène pur, à environ 0,5 $/kg de H_2 pour l'ammoniac contre 14,9 $/kg de H_2 pour l'hydrogène pur pour une durée de six mois [5].

À retenir

– L'ammoniac est le second produit chimique le plus synthétisé au monde (180 Mt/an).
– Sa demande augmente avec la population mondiale (production d'engrais).
– L'ammoniac pourrait de plus devenir le vecteur chimique pour le stockage de l'hydrogène, ou être directement utilisé comme carburant décarboné (moteurs à combustion interne, pile à combustible…).

Copyright © - Techniques de l'Ingénieur - Tous droits réservés



	NH_3 liquide	H_2 liquide	H_2 comprimé
Température (°C)	25	–256	25
Pression (bar)	10	1	700
Volume (L) pour 10 kg de H_2	83	140	170
Masse (kg) pour 10 kg de H_2	96	10	10

Figure 1 – Caractéristiques de différentes méthodes de stockage de l'hydrogène pour 10 kg d'hydrogène : pour une même quantité d'hydrogène disponible, l'ammoniac liquide occupe un volume 40 % plus petit que l'hydrogène liquide et deux fois moins d'espace que l'hydrogène comprimé à 700 bar. De plus, à pression atmosphérique, l'ammoniac se liquéfie à – 33,4 °C comparé à – 250 °C pour l'hydrogène (d'après réf. [6] [9] [10] [11])

2. Procédé Haber-Bosch et systèmes catalytiques usuels et émergents

2.1 Données thermodynamiques

La synthèse de l'ammoniac selon le procédé Haber-Bosch est décrite dans les articles [J 6 135] *Ammoniac* et [J 4 040] *Calcul des réacteurs catalytiques* des Techniques de l'Ingénieur. Elle est réalisée à partir de diazote et de dihydrogène selon la réaction donnée en équation (1) :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 \qquad (1)$$

C'est une réaction réversible et exothermique $\left(\Delta H^0_{298K} = -92{,}4\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\right)$, qui est donc thermodynamiquement favorisée à basse température, comme présenté en figure **2** [12] [13]. La principale difficulté de cette réaction est l'activation de la molécule de diazote, car l'énergie de dissociation de la triple liaison N≡N est très élevée, à 942 kJ.mol^{-1}. Industriellement, la synthèse catalytique met en œuvre un catalyseur qui permet une température de travail de 400 à 600 °C. La thermodynamique n'étant pas favorable à ces températures, de hautes pressions (100 à 200 bar) sont utilisées pour obtenir des rendements suffisants en ammoniac.

De nombreux progrès ont été réalisés depuis la première usine de production ouverte en 1913, ce qui a permis d'abaisser la consommation d'énergie, de 78 GJ par tonne de NH_3 dans les premières installations à 27,2 GJ/tonne aujourd'hui [14] [15], même si la base de la technologie reste sensiblement la même. Cependant, avec une production actuelle de 180 millions de tonnes par an, la production d'ammoniac représente 2 % de la consommation énergétique mondiale et libère plus de 420 Mt de CO_2, ce qui représente 1,6 % des émissions mondiales de CO_2 [2] [14]. Les économies d'énergie et la réduction des émissions de CO_2 sont donc des enjeux majeurs. Avec l'objectif de développer des unités de production moins centralisées et plus flexibles pour être compatibles avec l'utilisation d'énergies renouvelables, incluant la production d'hydrogène « vert », le catalyseur de synthèse de l'ammoniac doit être amélioré pour permettre une réaction avec un rendement élevé à des conditions de température et de pression plus douces que celles actuellement utilisées.

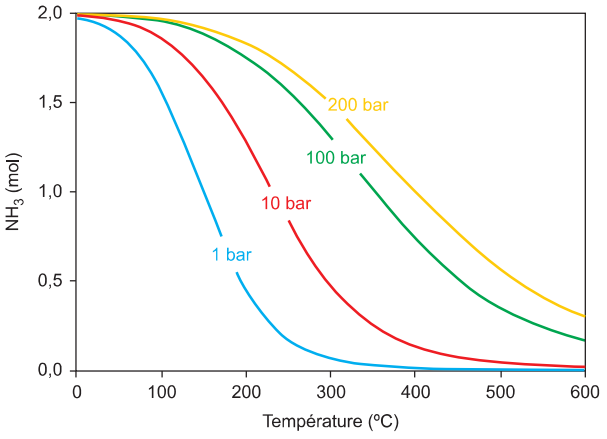


Figure 2 – Équilibre thermodynamique de la production de NH_3 à partir de N_2 et H_2 en fonction de la température et de la pression

2.2 Catalyseurs utilisés industriellement

Typiquement, le catalyseur de synthèse de l'ammoniac se doit d'être efficace, économique et résistant aux conditions opératoires (température et pression) et aux possibles impuretés présentes dans les gaz d'alimentation (dioxygène, dioxyde de carbone, eau). Entre 1909 et 1922, 5 000 catalyseurs ont été synthétisés et 20 000 essais ont été réalisés. Compte tenu de ces objectifs, les **catalyseurs à base de fer** sont apparus les plus appropriés.

Parution : décembre 2024 - Ce document a ete delivre pour le compte de 7200083534 - CEA P-SAC/DG/PARIS // 132.166.25.65

Copyright © - Techniques de l'Ingénieur - Tous droits réservés

2.2.1 Catalyseurs à base de fer

Les catalyseurs à base de fer sont constitués de différents oxydes (hématite Fe_2O_3, magnétite Fe_3O_4, wüstite FeO) qui se différencient par leur rapport relatif entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} [16]. Si l'activité des catalyseurs à base d'oxyde(s) de fer pur s'est révélée décevante, il a été rapidement montré que la combinaison de fer avec de petites quantités d'alumine et de potasse génère une activité élevée et stable qui convient pour l'utilisation à grande échelle. L'oxyde d'aluminium permet d'augmenter la surface des particules et les oxydes basiques tels que K_2O, CaO sont des donneurs d'électrons, caractère favorisant la rupture de la triple liaison N≡N. L'évolution des catalyseurs mis en œuvre dans le procédé Haber-Bosch a fait l'objet de recherches continues au cours du XX^e siècle. Finalement, la composition typique d'un catalyseur industriel est la suivante (en % atomique) : 40,5 % de fer, 0,4 % de potassium, 2,0 % d'aluminium, 1,7 % de calcium et 53,2 % d'oxygène [17] [18]. La synthèse de l'ammoniac fonctionnant en milieu réducteur, le catalyseur est présent sous forme de particules de type cœur-coquille, avec un cœur en magnétite (Fe_3O_4), une coquille de wüstite (FeO) et une couche externe en fer métallique [19] (figure **3**). L'activation du catalyseur est généralement réalisée *in situ* par réduction avec du gaz de synthèse.

Les années 1980 ont aussi vu l'avènement de cocatalyseurs contenant du cobalt développés par la société britannique **ICI** (European patent application n° 78300276.9) ce qui a représenté un développement important par rapport au catalyseur traditionnel à base Fe_3O_4.

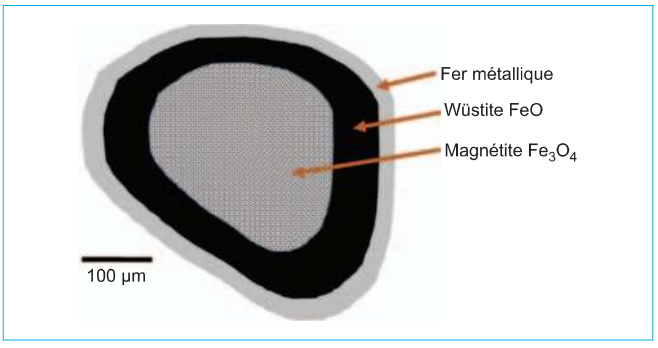


Figure 3 – Représentation schématique du catalyseur au fer dédié à la synthèse de l'ammoniac (d'après réf. [19])

Malgré toutes leurs qualités, les catalyseurs à base de fer présentent des taux de conversion encore modestes, à environ 10 à 15 %. Cette famille de catalyseurs est aujourd'hui considérée comme mature et aucune amélioration majeure n'est attendue, mettant en évidence la nécessité de développer d'autres types de catalyseurs complètement différents. Ainsi, des catalyseurs à base de ruthénium ont été industriellement utilisés.

2.2.2 Catalyseurs à base de ruthénium

Si le ruthénium avait été évalué dès le début du développement du procédé Haber-Bosch, son intérêt est réapparu dans les années 1970 avec les travaux de Aika *et al.* sur des systèmes catalytiques à base de ruthénium supporté sur carbone, et avec du potassium comme promoteur [20]. Ce dopage a pour conséquence d'enrichir le ruthénium en électrons, favorisant ainsi le transfert électronique aux orbitales π^* anti-liante de N_2, conduisant à un affaiblissement de la liaison N≡N et favorisant sa rupture, comme représenté figure **4**. Un des avantages du ruthénium par rapport au fer est aussi qu'il est moins sensible aux poisons tels que l'eau ou le monoxyde de carbone [21].

Ainsi, un procédé a été industrialisé en 1992 mettant en œuvre un catalyseur à base de ruthénium déposé par sublimation d'un précurseur carbonyle sur un support carbone graphite dopé au baryum et au potassium [24]. D'après le brevet U.S. Pat. No. 4250057, le catalyseur doit contenir 5 à 10 % en masse de ruthénium. Ce type de catalyseurs Ru-Ba-Cs/C revendiquant une activité 10 à 20 fois supérieure à celle des catalyseurs au fer est mis en œuvre dans un procédé de synthèse de l'ammoniac fonctionnant à des pressions d'environ 90 bar, le *Kellogg Advanced Ammonia Process* (KAAP), développé en collaboration avec British Petroelum. La première unité de production utilisant ce procédé est entrée en service en 1998 [17] [21].

Pour ces catalyseurs au ruthénium, des études expérimentales et théoriques ont montré que les sites les plus actifs sont des ensembles de cinq atomes sur la surface Ru (0001) appelés « sites B5 » (figure **5**) qui sont composés d'un arrangement de trois atomes de ruthénium dans une couche et de deux atomes de ruthénium sur la couche inférieure. Ce site B5 remplit ainsi deux conditions [25] [26] :

– avoir trois sites creux (*Three-flod hollow site*) et un site ponté (*Bridge site*) proches les uns des autres ;
– une partie des atomes doit être des atomes de surface faiblement coordinés tels que les atomes de bord.

Cette configuration permet aux deux atomes de la molécule de diazote de ne pas être liés simultanément au même atome de ruthénium de surface, favorisant ainsi la dissociation N-N.

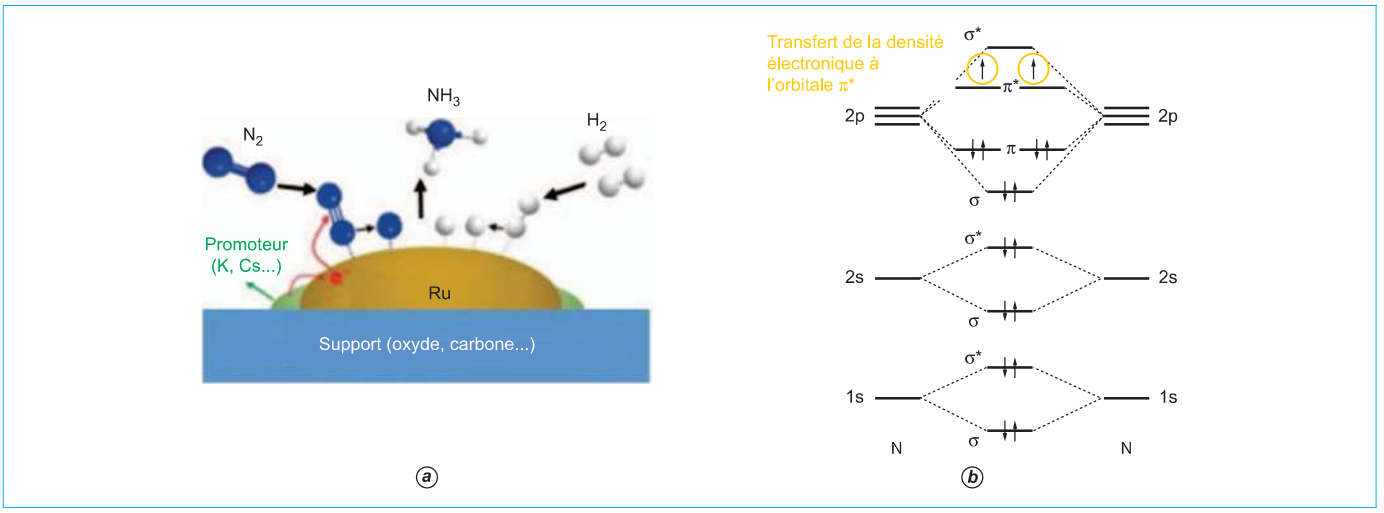


Figure 4 – Schéma d'un catalyseur supporté à base de ruthénium avec un promoteur (d'après référence [22])**, (b) diagramme d'orbitale de N_2 dans le cas d'un transfert de flux d'électrons du promoteur et du support vers le Ru puis vers l'orbitale π^* de N_2** (d'après réf. [23])

Copyright © - Techniques de l'Ingénieur - Tous droits réservés

Parution : décembre 2024 - Ce document a ete delivre pour le compte de 7200083534 - CEA P-SAC/DG/PARIS // 132.166.25.65

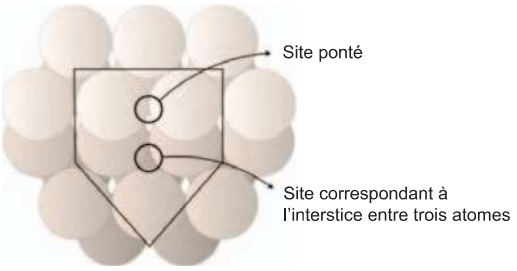


Figure 5 – Représentation des sites B5 du ruthénium (d'après référence [27])

La concentration et la formation des sites B5 dépendent fortement de la taille et de la forme des cristaux de ruthénium, mais également de la morphologie du support. Il a été démontré que la probabilité maximale d'obtenir ces sites est obtenue pour des tailles de particules comprises entre 1 et 5 nm [28] [29].

Différents supports peuvent être utilisés pour supporter le ruthénium. Les supports oxyde métallique possèdent des propriétés redox intéressantes, des lacunes en oxygène de surface et un grand panel de propriétés acido-basiques de surface. Il a notamment été montré que plus le support est basique, plus l'activité catalytique est élevée [30] [31]. Il ressort que le support MgO, aux propriétés basiques, apparaît le plus approprié pour la synthèse de l'ammoniac et qu'un précurseur de ruthénium sans chlore est à privilégier. Le tableau **1** présente une synthèse des vitesses de production de NH_3 en fonction de la formulation du catalyseur et des conditions opératoires. À ce jour, Cs-Ru/MgO peut être considéré comme un catalyseur de référence avec un excellent rendement en synthèse de NH_3 [23] [32].

Cependant, ces systèmes catalytiques présentent le défaut d'être sensibles à l'empoisonnement par l'hydrogène [14] [33]. En effet, les atomes d'hydrogène sont adsorbés plus fortement à la surface des particules de ruthénium que les atomes d'azote, ce qui bloque la disponibilité des sites B5 pour la dissociation de N_2. L'ordre réactionnel en hydrogène sur les catalyseurs à base de Ru est communément estimé à –1, ce qui implique que l'activité chute pour les pressions en hydrogène élevées [29] [34]. De plus, le ruthénium est un métal rare avec une production annuelle estimée à 30 tonnes et le prix du ruthénium a récemment fortement augmenté, passant de 1 500 €/kg en 2015 à 8 100 €/kg en 2019 puis 23 000 €/kg en 2021 (17 000 €/kg en septembre 2023) [35]. Si l'incorporation d'autres métaux dans les catalyseurs à base de ruthénium tels que le cobalt ou le nickel est une stratégie prometteuse pour réduire la quantité de ruthénium [36], les coûts du ruthénium sont actuellement trop élevés pour devenir concurrentiel avec le catalyseur à base de fer.

2.2.3 Bilan

Même si ces catalyseurs à base de ruthénium sont plus actifs que ceux au fer, le catalyseur à base de fer est industriellement toujours utilisé en raison de son prix inférieur. Cependant, des pistes d'amélioration continuent d'être explorées. Pour cela, l'étape limitante historiquement admise dans la synthèse de l'ammoniac doit être surmontée. De plus, l'empoisonnement des catalyseurs par l'hydrogène est à prendre en considération. Ainsi, les recherches s'orientent vers des systèmes catalytiques capables de rompre la triple liaison covalente de la molécule de diazote à basse température et n'étant pas sujet à un empoisonnement par l'hydrogène [37]. Dans cette optique, de nouveaux matériaux supports ont été développés ces dernières années dans le but de réaliser une synthèse de l'ammoniac dans des conditions de réaction plus douces, tels que les électrures ou les hydrures. De plus, le développement de nitrures ouvre la perspective d'une nouvelle approche pour la synthèse de NH_3, basée sur le *chemical looping*. Enfin, il existe aussi une approche en rupture avec le procédé Haber-Bosch, basée sur des réactions électrochimiques. La partie suivante est consacrée à l'étude de ces nouveaux systèmes catalytiques.

2.3 Systèmes catalytiques émergents

2.3.1 Catalyseurs électrures

Les matériaux électrures sont des composés solides dans lesquels les électrons se détachent entièrement de leurs atomes d'origine et sont localisés périodiquement dans des sites interstitiels entre les cations. Ces électrons sont donc considérés comme des anions [23] [53] [54]. N'étant pas liés à un noyau, ces électrons anioniques sont relativement faciles à extraire, ce qui conduit à de faibles fonctions de sortie qui représentent l'énergie minimale nécessaire pour éliminer un électron d'un solide [53]. Ces électrons sont une entité réelle et affectent le niveau de la barrière énergétique [55]. Le premier électrure organique cristallin a été synthétisé en 1982 *via* l'évaporation d'une solution alcaline [56]. Malheureusement, les électrures organiques sont généralement instables et se décomposent à température ambiante et/ou sont très sensibles à l'humidité [23] [53] [57].

Le premier électrure inorganique stable à l'air et à température ambiante est $\left[Ca_{24}Al_{28}O_{64}\right]^{4+}\left(e^{-}\right)_4$, abrégé en C12A7:e$^-$ [58]. La mayénite ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) est un minéral neutre composé de cages avec une charpente ionique d'atomes de Ca, Al et O chargée positivement et des contre-anions de type (O^{2-}) dans les cages. Ces derniers sont capables de migrer à travers des ouvertures qui relient les pores les uns aux autres et un traitement approprié permet de les extraire du matériau sous forme de dioxygène, en laissant deux électrons en excès dans la structure, formant ainsi l'électrure $\left[Ca_{24}Al_{28}O_{64}\right]^{4+}\left(e^{-}\right)_4$. Cet électrure possède une faible fonction de sortie d'environ 2,4 eV pour l'électron [59], qui est donc facilement disponible pour favoriser la rupture de la liaison N≡N, étape clé pour la formation de l'ammoniac dans la réaction de synthèse. De plus, C12A7:e$^-$ est capable de stocker réversiblement des hydrures car les électrons encapsulés dans des cages peuvent être remplacés par des ions hydrures par chauffage sous dihydrogène. Les catalyseurs usuels de la synthèse de l'ammoniac étant sujets à un empoisonnement par l'hydrogène, la capacité de stockage du matériau C12A7:e$^-$ en fait un bon candidat pour catalyser la synthèse de l'ammoniac. Ainsi, un catalyseur Ru/C12A7:e$^-$ permet une activité catalytique très supérieure à celle des catalyseurs à base de Ru supporté sur des oxydes traditionnels (CaO, MgO) [60], jusqu'à un ordre de grandeur (tableau **2**). Par exemple, l'activité catalytique de Ru/C12A7:e$^-$ (0,83 mmol.h^{-1}.g^{-1}) est supérieure à celle de la référence Cs-1 %Ru/MgO (0,62 mmol.h^{-1}.g^{-1}) à une température plus basse de 320 °C. Le catalyseur Ru/C12A7:e$^-$ présente également la plus faible énergie d'activation parmi les catalyseurs testés (49,1 kJ.mol^{-1} pour 1%Ru/C12A7:e$^-$, contre 85,8 kJ.mol^{-1} pour 1 % Cs-Ru/MgO) (tableau **2**, lignes 1 à 7). De plus, si l'ordre réactionnel en hydrogène est classiquement négatif sur les catalyseurs traditionnels à base de ruthénium, il devient positif sur le matériau Ru/C12A7:e$^-$ [61]. L'empoisonnement par l'hydrogène peut donc être évité sur ces matériaux. Il a été proposé que l'étape limitante pour la synthèse de NH_3 ne serait plus la dissociation de la molécule de diazote, mais plutôt la formation des espèces NH_x [61] [62]. Un mécanisme possible pour la réaction de synthèse d'ammoniac sur le catalyseur Ru/C12A7:e$^-$ est proposé dans la référence [60].

La surface spécifique de C12A7:e$^-$ est généralement faible (inférieure à 2 m^2/g). Cependant, il est possible d'optimiser la surface spécifique et donc la dispersion et la charge en ruthénium par une synthèse hydrothermale (calcination d'un hydroxyde mixte Ca-Al suivie d'une réduction avec CaH_2 et déshydratation à 900 °C). Ainsi, un matériau contenant 2 % massique en Ru sur un support C12A7:e$^-$ avec une surface de 17 m^2/g a pu être synthétisé et a

Parution : décembre 2024 - Ce document a ete delivre pour le compte de 7200083534 - CEA P-SAC/DG/PARIS // 132.166.25.65

Copyright © - Techniques de l'Ingénieur - Tous droits réservés

Tableau 1 – Tableau récapitulatif des résultats de catalyseurs à base de ruthénium pour la synthèse de l'ammoniac

N°	Catalyseur	*SS* (m^2/g)	Méthode de préparation	Précurseur de Ru	Taille des particules de Ru (nm)	D_{Ru} (%)	Test catalytique			Production de NH_3			Réf.
							T° (°C)	*P* (bar)	*VVH* (mL/h/g_{cata})	Vitesse de production (mmol/h/g)	% vol.	TOF (s^{-1})	
1	2 %Ru-BaO/A.C (Ba/Ru = 1)	–	Imprégnation dans THF	$Ru(acac)_3$	2,2	50	315	1	–	2,77	–	–	[38]
2	2 %Ru-BaO/A.C (Ba/Ru = 1)	–	Imprégnation dans THF	$Ru_3(CO)_{12}$	4,1	27	315	1	–	0,86	–	–	
3	3,3 %Ru/MgO	56	Imprégnation	$Ru_3(CO)_{12}$	1,3	75	315	1	–	0,35	–	–	[29]
4	3,4 %Ru/MgO	51	MOCVD		1,4	73	315	1	–	0,37	–	–	
5	1 %Ru/MgO	201	Imprégnation dans THF	$Ru_3(CO)_{12}$	–	1,8	350	1	13 370	0,19	–	0,0321	[39]
6	2,8 %Ru/MgO	164			–	5,8	350	1		0,59	–	0,0104	
7	1,9 %Ru/Al_2O_3	202	Imprégnation dans acétone	$RuCl_3$	5,7	23	400	1	–	0,008	–	0,00005	[40]
8	2 %Ru/Al_2O_3	184	Imprégnation dans THF	$Ru(acac)_3$	4,7	28	400	1	–	0,02	–	0,00013	
9	2 %Ru/Al_2O_3	194	Imprégnation	$Ru(NO)(NO_3)_3$	3,8	35	400	1	–	0,05	–	0,00022	
10	2 %Ru/MgO	–	Imprégnation dans THF	$Ru_3(CO)_{12}$	–	68	400	0,8	–	0,37	–	–	[30]
11	2 %Ru/CaO	–			–	–	400	0,8	–	0,17	–	–	
12	2 %Ru/Al_2O_3	–			–	–	400	0,8	–	0,06	–	–	
13	2 %Ru/Al_2O_3	–	Imprégnation	$RuCl_3$	–	–	450	30	1 325	0,42	–	–	[41]
14	2 %Ru/Al_2O_3	–	Synthèse avec EG		4,5	–	450	30		1,47	–	–	
15	3 %Ru/Al_2O_3	–	Imprégnation avec H_2O_2	$RuCl_3$	3,7	18	150	1	6 000	0,00108	–	0,020	[42]
16	5 %Ru/Al_2O_3	–			6,9	9	150	1		0,00120	–	0,027	
17	4,6 %Ru/Mg-Al spinelle	96	Imprégnation dans THF	$Ru_3(CO)_{12}$	–	–	400	63	333	0,016	–	–	[43]
18	4,9 %Ru/MgO-Al_2O_3	65			–	–	400	63	333	0,011	–	–	
19	5 %Ru/MgO	94			–	–	400	63	333	0,012	–	–	
20	5 %Ru/La_2O_3	22	Imprégnation dans THF	$Ru_3(CO)_{12}$	–	–	400	10	72 000	0,24	–	–	[44]
21	5 %Ru/CeO_2	34			–	–	400	10		0,09	–	–	
22	5 %Ru/Pr_2O_3	24			–	–	400	10		0,24	–	–	
23	5 %Ru/Nd_2O_3	22			–	–	400	10		0,09	–	–	
24	5 %Ru/Sm_2O_3	17			–	–	400	10		0,08	–	–	
25	5 %Ru/Gd_2O_3	12			–	–	400	10		0,05	–	–	

Parution : décembre 2024 - Ce document a ete delivre pour le compte de 7200083534 - CEA P-SAC/DG/PARIS // 132.166.25.65

Copyright © - Techniques de l'Ingénieur - Tous droits réservés

Tableau 1 – Tableau récapitulatif des résultats de catalyseurs à base de ruthénium pour la synthèse de l'ammoniac (suite)

N°	Catalyseur	*SS* (m^2/g)	Méthode de préparation	Précurseur de Ru	Taille des particules de Ru (nm)	D_{Ru} (%)	Test catalytique			Production de NH_3			Réf.
							T° (°C)	*P* (bar)	*VVH* (mL/h/g_{cata})	Vitesse de production (mmol/h/g)	% vol.	TOF (s^{-1})	
26	5 %Ru/γ-Al_2O_3	153	Imprégnation dans THF	$Ru_3(CO)_{12}$	–	–	400	30	5 000	–	0,1		[45]
27	5 %Ru/MgO	74			–	–	400	30		–	0,5		
28	5 %Ru/CeO_2	59			–	–	400	30		–	1,3		
29	5 %Ru/$BaCeO_3$	7			–	–	400	30		–	3,2		
30	5 %Ru/CeO_2	72	Imprégnation	$RuCl_3$	8,2	–	450	100	10 000		11,9	0,1091	[47]
31	4 %Ru/CeO_2-10La	72			8,5	–	450	100			13,9	0,1233	
32	4 %Ru/La_2O_3	25			7,3	–	450	100			4,2	0,0529	
33	1 %Ru/CeO_2-bâtonnets	68	Imprégnation dans éthanol	$Ru(NO)(NO_3)_3$	–	–	400	1	60 000	5,10	–	–	[48]
34	1 %Ru/CeO_2-cube	19			–	–	400	1		2,00	–	–	
35	2,5 %Ru/CeO_2 (cœur-coquille)	146	Imprégnation dans HMT	RuCl3	–	–	425	1	60 000	8,50	–	0,0095	[49]
36	2,5 %Ru/CeO_2	45	Coprécipitation		–	–	425	1		4,00	–	0,0045	
37	4 %Ru-4 %Fe/$MgAl_2O_4$	–	Imprégnation dans THF	$RuCl_3$	–	–	450	2	–	–	53,5	–	[36]
38	4 %Ru-4 %Co/$MgAl_2O_4$	–			–	–	450	2	–	–	83,4	–	
39	4 %Ru-4 %Ni/$MgAl_2O_4$	–			–	–	450	2	–	–	53,5	–	
40	4 %Ru-4 %Mo/$MgAl_2O_4$	–			–	–	450	2	–	–	17,8	–	
41	Ru/Al_2O_3	104	Imprégnation	$Ru_3(CO)_{12}$	2,1	48	315	1	–	–	–	0,0001	[50]
42	$CsNO_3$-Ru/Al_2O_3	70			2,5	41	315	1	–	–	–	0,00017	
43	Ru/K-Al_2O_3	91			1,9	52	315	1	–	–	–	0,00014	
44	5 %Ru/Al_2O_3	78	Commercial		2,0	–	500	1	–	1,85	–	–	[51]
45	1,5 %Cs-3,8 %Ru/Al_2O_3	78			2,0	–	400	1	–	5,03	–	–	
46	K-4 %Ru/r-CeO_2 (K/Ru = 2)	–	Imprégnation dans THF	$Ru_3(CO)_{12}$	–	–	400	10	18 000	11,20	–	–	[52]
47	Ba-4 %Ru/r-CeO_2 (Ba/Ru = 2)	–			–	–	400	10		6,60	–	–	
48	Cs-4 %Ru/r-CeO_2 (Cs/Ru) = 3	–			–	–	400	10		14,20	–	–	

SS : surface spécifique ; D_{Ru} : dispersion Ru ; *T*° : température ; *P* : pression ; *VVH* : vitesse volumétrique horaire ; TOF : *Turn Over Frequency* ; A.C : charbon actif ; THF : tétrahydrofurane ; MOCVD : *Metal Organic Chemical Vapor Deposition* ; HMT : hexaméthylènetétramine ; EG : éthylène glycol

Parution : décembre 2024 - Ce document a ete delivre pour le compte de 7200083534 - CEA P-SAC/DG/PARIS // 132.166.25.65

Copyright © - Techniques de l'Ingénieur - Tous droits réservés

Tableau 2 – Tableau récapitulatif des résultats sur des catalyseurs de type électrure pour la synthèse de l'ammoniac

N°	Catalyseur	*SS* (m^2/g)	Taille des particules de Ru (nm)	Dispersion Ru (%)	Test catalytique			Production de NH_3		Réf.
					T° (°C)	*P* (bar)	*VVH* ($mL/h/g_{cata}$)	Vitesse de production (mmol/h/g)	TOF (s^{-1})	
1	0,1 %Ru/C12A7:e^-	1	8,5	15,6	400	1	1 080	0,71	0,161	[60]
2	1,2 %Ru/C12A7:e^-	1	41,3	3,2	400	1		2,75	0,197	
3					320	1		0,83	0,060	
4	1,2 %Ru/C12A7:O^{2-}	1	39,2	3,2	400	1		0,54	0,038	
5	Cs-1 %Ru/MgO	50	2,7	50,3	400	1		2,26	0,013	
6					320	1		0,62	0,003	
7	Ba-1 %Ru/AC	310	5,3	25,2	400	1		0,15	0,003	
8	2,6 %Co/C12A7:e^-	21	3,7	26	400	1	18 000	1,76	0,004	[76]
9	2,9 %Co/C12A7:O^{2-}	55	4,3	22	400	1		0,48	0,00009	
10	Ba-10 %Co/AC	730	7,2	13	400	1		1,04	0,0001	
11	Cs-6 %Co/MgO (Co/Cs = 1)	20	10,3	9,3	400	1		1,49	0,0004	
12	2 %Ru/HT-C12A7:e^-	17	9	14	340	1	1 080	2,29	0,023	[62]
13	2 %Ru/SP-C12A7:e^-	1	42	3	340	1		1,18	0,057	
14	Cs-2 %Ru/MgO (Ru/Cs = 1)	–	7	19	340	1		1,60	0,007	
15	1,8 %Ru/Ca2N:e^-	1,5	42,8	3,1	300	1	36 000	1,67	0,091	[63]
16	1,8 %Ru/CaHN	1	30,2	4,5	300	1		0,05	0,002	
17	1,5 %Ru/C12A7:e^-	1	28,7	4,7	300	1		0,74	0,024	
18	2 %Ru-Cs/MgO	12	2,5	50,4	300	1		0,69	0,004	
19	2 %Ru/Y_5Si_3	1	–	2,2	400	1	18 000	0,80	0,050	[65]
20	5 %Ru/Y_5Si_3	2	–	2,4	400	1		1,40	0,030	
21	7,8 %Ru/Y_5Si_3	2	–	0,8	400	1		1,90	0,070	

SS : surface spécifique ; *T*° : température ; *P* : pression ; *VVH* : vitesse volumétrique horaire ; TOF : *Turn Over Frequency*

permis de doubler la production d'ammoniac par rapport à 2 %Ru/C12A7:e^- préparé de manière classique (tableau **2**, lignes 12 à 14) [62].

D'autres types d'électrures ont par la suite été synthétisés tel le dicalcium Ca_2N:e^-. C'est un électrure bidimensionnel avec une faible fonction de travail (2,6 eV) dans lequel les électrons sont confinés entre les couches de Ca_2N et peuvent être partiellement exposés à la surface. La forme hydrure Ca_2NH ($[Ca_2N]^+.H^-$) peut être obtenue. Associés au ruthénium, ces matériaux ont montré une activité catalytique stable à faible température (300 °C), avec des quantités d'ammoniac produites plus importantes qu'avec le catalyseur référence Ru-Cs/MgO (tableau **2**) [63].

D'autres types de matériaux sont considérés électrures, comme certains composés intermétalliques. Ces solides sont des phases constituées de plusieurs éléments métalliques ou semi-métalliques, avec une structure ordonnée et une stœchiométrie bien définie. Selon leur composition, ces matériaux peuvent présenter eux aussi une fonction de sortie faible [53]. Il existe par exemple des

Copyright © - Techniques de l'Ingénieur - Tous droits réservés

Parution : décembre 2024 - Ce document a ete delivre pour le compte de 7200083534 - CEA P-SAC/DG/PARIS // 132.166.25.65

intermétalliques binaires associant des terres rares (Ce, Gd, Pr, Tb, Dy, Ho, Er et Th) avec des métaux de transition (Fe, Co et Ru), mais la plupart se décomposent lors de la synthèse de l'ammoniac [64]. Plus intéressant, il existe des intermétalliques ternaires, notamment de type *RTX* où *R* est une terre rare, *T* un métal de transition et *X* un élément du bloc *p*. Ces matériaux cristallisent selon différents types de structure, les plus largement étudiées étant CeScSi et CeFeSi. La structure de type CeScSi présente deux types de sites interstitiels distincts tétraédriques et octaédriques où sont localisés des électrons (caractère électrure). Par exemple, LaScSi possède une configuration électronique unique $La^{3+}Sc^{3+}Si^{4-}$ associée à deux électrons supplémentaires [54]. Le nombre de sites interstitiels par atome, c'est-à-dire la concentration des électrons anioniques est de $\frac{1}{3}$, ce qui est bien supérieur à d'autres types d'électrures ($Y_5Si_3 : \frac{1}{9}$ [65] ; $LnH_2 : \frac{1}{4}$ [66]). De plus, ces électrons peuvent facilement réagir avec l'hydrogène à pression atmosphérique pour former des ions H^- dans les sites interstitiels (caractère hydrure) [67] [68]. Par exemple, les intermétalliques LaScSi ou CeTiGe peuvent accueillir 1,5 atome d'hydrogène par unité formulaire [69]. Cependant, des études suggèrent que le caractère électrure du composé disparaît lorsque les sites sont complètement occupés par des atomes d'hydrogène [55] [70]. Par ailleurs, il a été montré que les hydrures présents dans les sites tétraédriques sont plus stables thermiquement [54].

La formulation LaScSi a été particulièrement étudiée car le scandium présente une affinité électronique plus petite que celle des autres métaux de transition (permettant de créer un environnement approprié pour l'hydrogénation des octaèdres La_2Sc_4 en plus des tétraèdres La_4 [23]). De plus, la présence du silicium (ou du germanium) permet une certaine souplesse électronique par rapport à d'autres éléments du bloc *p* tels que l'antimoine [71].

Des exemples de catalyseurs intermétalliques utilisés pour la synthèse de l'ammoniac sont présentés dans le tableau **3**. En particulier, une vitesse de production de 5,3 $mmol_{NH3}.h^{-1}.g^{-1}$ a été obtenue à 400 °C sous 1 bar avec un catalyseur 8,3 % Ru/LaScSi, avec un TOF proche de 0,1 s^{-1}, soit un ou deux ordres de grandeur supérieur à celui des catalyseurs à base d'oxydes (tableau **3**, lignes 15 à 17). L'énergie d'activation a été évaluée à environ 50 $kJ.mol^{-1}$, c'est-à-dire proche de celle d'autres catalyseurs électrures et très inférieure à celle des catalyseurs à base d'oxyde. Malgré la faible surface de Ru/LaScSi (quelques $m^2.g^{-1}$), ce catalyseur apparaît donc excellent. La faible énergie d'activation et le faible ordre de réaction en N_2 (0,53) suggèrent que la dissociation de l'azote pourrait ne plus être l'étape limitante, au détriment de la formation des espèces NH_x. Des travaux récents ont montré qu'il n'était pas nécessaire d'avoir des teneurs très importantes en ruthénium puisque des vitesses de réaction d'environ 3,8 $mmol_{NH3}.h^{-1}.g^{-1}$ ont été enregistrées à 400 °C sous 1 bar avec un échantillon 1,4 % Ru/LaScSi [72]. Ces chercheurs ont aussi obtenu une activité remarquable de 0,58 $mmol_{NH3}.h^{-1}.g^{-1}$ à 300 °C sous 1 bar avec une formulation 1,7 % Ru/CeScSi, en lien avec la réversibilité des réactions d'hydrogénation/déshydrogénation du matériau à cette température.

Cependant, les catalyseurs Ru/électrures présentent deux inconvénients : la faible surface spécifique (de l'ordre de quelques $m^2.g^{-1}$) liée à leur mode de synthèse par fusion et, par conséquent, (ii) la difficulté d'obtenir de bonnes dispersions des particules de ruthénium avec une bonnes stabilités, entraînant l'agrégation des nanoparticules de Ru et une perte d'activité [54] [63] [73] [74] [75].

2.3.2 Catalyseurs hydrures/nitrures

Les **hydrures** sont une combinaison binaire dans laquelle il existe une liaison entre l'atome de métal ou d'un métalloïde et de l'hydrogène [23]. L'intérêt de cette combinaison est de s'affranchir de la difficulté d'activer le réactif principal à basse température tout en gardant les intermédiaires réactionnels faiblement liés pour réagir puis désorber. En effet, les métaux de transition ou nitrure de métaux présentent une bonne capacité de dissociation du diazote, mais sont sujets à l'accumulation d'atomes d'azote dissociés à la surface du catalyseur, ce qui entraîne un manque de sites actifs pour l'hydrogénation.

En 2016, il a été rapporté que l'association de métaux de transition (TM) ou nitrures métalliques (TMN) avec un hydrure de lithium LiH peut permettre la création d'un deuxième centre actif d'hydrogénation dans le mécanisme réactionnel et ainsi augmenter le rendement en ammoniac. Les atomes d'hydrogène de LiH chargés négativement agissent comme des agents réducteurs puissants qui peuvent éliminer l'excès d'atomes d'azote à la surface du métal de transition (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) ou du nitrure métallique par la formation de $LiNH_2$. Cette espèce peut alors être hydrogénée pour former NH_3 et régénérer LiH [82]. Le rôle de l'hydrure de lithium a été étudié avec plusieurs métaux de transition (V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni). Le catalyseur Mn_4N-LiH présente des performances proches de celles d'un catalyseur au ruthénium. La nature de l'élément alcalin ou alcalinoterreux qui forme l'hydrure est également importante. En association avec Mn_4N, plusieurs types d'hydrures de métaux alcalins ou alcalinoterreux ont été évalués. L'ordre de réactivité en synthèse de l'ammoniac a été le suivant :

$$BaH_2 > LiH > KH > CaH_2 > NaH$$

Les hydrures LiH et BaH_2 sont les plus actifs en lien avec la formation d'intermédiaires $LiNH_x$ ou $BaNH_x$ [83].

Comme avec les électrures, l'étape limitante avec ce type de matériaux ne serait plus la dissociation de la molécule de diazote, mais le transfert d'atomes d'azote de TM/TMN vers LiH et l'hydrogénation supplémentaire de LiNH [82] [83].

Cependant, il existe toujours des controverses sur l'activation du dihydrogène et du diazote au niveau moléculaire pour les hydrures à deux centres actifs. Des études sur un catalyseur Co-BaH_2 à basse température ont montré l'activation directe de N_2 sur BaH_2 pour former une espèce Ba-N-H. Une hydrogénation supplémentaire des espèces BaNH sur la surface de Co conduit alors à la formation de NH_3 et de BaH_2 [84]. Dans une autre étude, la formation d'un cluster d'hydrures ternaires Li-Fe $[Li_4FeH_6]^-$ a été observée et cette espèce a été proposée comme étant un site actif possible où l'hydrure peut participer à l'activation de N_2 [85]. Ces résultats sont en contradiction avec ce qui avait été observé pour Co-LiH [82].

L'hydrure de titane TiH_2 a été le premier hydrure sans TMN reporté actif pour la synthèse de l'ammoniac [86]. Cependant, une nitruration superficielle partielle a lieu pendant la réaction et il a été proposé que ces nitrures soient des sites actifs pour la réaction de synthèse visée. La liaison forte Ti-N semble exclure la réactivité des atomes de réseau de ce nitrure avec H_2 pour produire NH_3 selon un mécanisme Mars-van Krevelen. Le rôle du contre centre Ti – anion hydrure est donc crucial pour la synthèse de l'ammoniac. TiH_2 a montré une activité catalytique similaire à Cs-Ru/MgO. Cependant, la production d'ammoniac avec TiH_2 seul est toujours inférieure par rapport aux catalyseurs Co-LiH et Co-BaH_2. Les hydrures de pérovskites tels de l'oxyhydrure de baryum ($BaTiO_{2-x}H_x$) ont également montré une activité en synthèse de l'ammoniac. $BaTiO_3$ et $BaTi_{2,5}N_{0,3}$ étant inactifs, ce sont les hydrures d'oxynitrure $BaTiO_{2,5}N_{0,2}H_{0,3}$ formés pendant la réaction qui sont actifs. L'ajout d'un métal actif tel que Ru, Co ou Fe sur $BaTiO_{2-x}H_x$ a permis d'améliorer la performance des catalyseurs [87].

2.3.3 Catalyseurs nitrures et *chemical looping*

Les matériaux de type nitrure sont une autre famille d'intérêt en synthèse de l'ammoniac dans la mesure où l'azote du matériau peut être utilisé pour obtenir NH_3. Cette partie expose tout d'abord les propriétés des nitrures binaires et ternaires dans un mode de réactivité classique sous mélange $N_2 + H_2$. Cependant, ce type de catalyseurs pourrait surtout être utilisé dans un procédé de type *Chemical looping* en deux étapes qui permet de lever la compétition d'adsorption entre les deux réactifs N_2 et H_2 et qui fait l'objet de la deuxième partie de ce paragraphe.

Parution : décembre 2024 - Ce document a ete delivre pour le compte de 7200083534 - CEA P-SAC/DG/PARIS // 132.166.25.65

Copyright © - Techniques de l'Ingénieur - Tous droits réservés

Tableau 3 – Tableau récapitulatif des résultats sur des catalyseurs intermétalliques pour la synthèse de l'ammoniac

N°	Catalyseur	Structure type *RTX*	*SS* (m^2/g)	Taille des particules de Ru (nm)	Dispersion Ru (%)	Test catalytique			Production de NH_3		Réf.
						T° (°C)	*P* (bar)	*VVH* ($mL/h/g_{cata}$)	Vitesse de production (mmol/h/g)	TOF (s^{-1})	
1	YR_2	–	0,7	–	–	400	15	18 000	4,8	0,01918	[78]
2	Ru	–	3,0	–	–	400	15	7 200	0,12	0,00006	
3	Cs-1 %Ru/MgO	–	12,0	–	–	400	15	18 000	22,6	0,013	
4	LaRuSi	–	–	–	–	400	1	36 000	1,6	–	[79]
5	CaRuSi (non électrure)	–	–	–	–	400	1		0,1	–	
6	LaRuSi	–	0,5	–	–	400	1	36 000	0,93	–	[55]
7	CaRuSi (non électrure)	–	1,8	–	–	400	1		0,06	–	
8	$LaRu_2Si_2$	–	1,6	–	–	400	1		N.D	–	
9	LaCoSi	P4/nmm	–	–	–	400	1	36 000	1,25	–	[80]
10	$LaSi_2Si_2$	–	–	–	–	400	1		0,1	–	
11	LaRuSi	P4/nmm	–	–	–	400	1	36 000	1,81	0,060	[73]
12	CeRuSi	P4/nmm	–	–	–	400	1		1,68	0,047	
13	PrRuSi	P4/nmm	–	–	–	400	1		1,18	0,035	
14	NdRuSi	P4/nmm	–	–	–	400	1		0,67	0,020	
15	1,8 %Ru/LaScSi	I4/mmm	2,0	–	4,4	400	1	18 000	2,8	0,099	[54]
16	4,4 %Ru/LaScSi	I4/mmm	2,0	–	2,4	400	1		3,0	0,08	
17	8,3 %Ru/LaScSi	I4/mmm	2,0	–	1,7	400	1		3,4	0,038	
18	4,3 %Ru/LaMnSi	P4/nmm	3,0	18,7	7,1	400	1	18 000	3,4	0,03	[81]
19	4,4 %Ru/LaFeSi	P4/nmm	3,0	20,0	6,7	400	1		2,8	0,027	
20	4,7 %Ru/LaCoSi	P4/nmm	6,0	24,7	5,4	400	1		1,1	0,012	

SS : surface spécifique ; *T*° : température ; *P* : pression ; *VVH* : vitesse volumétrique horaire ; TOF : *Turn Over Frequency* ; N.D : non détecté

2.3.3.1 Nitrures binaires et ternaires

L'étude des catalyseurs nitrures pour la synthèse de l'ammoniac remonte aux années 1950 quand Mittasch a remarqué que le molybdène métallique pouvait catalyser la synthèse de l'ammoniac différemment du fer puisqu'il formait des quantités facilement détectables de nitrure pendant la réaction [88]. Un certain nombre de phases nitrures binaires ont montré une activité en synthèse de l'ammoniac, notamment les systèmes binaires d'uranium U_2N_3 [89] [90], de cérium CeN [89], de vanadium VN [91], de molybdène Mo_2N [92] et de rhénium Re_3N [93]. Une étude théorique a permis de mettre en relation la production d'ammoniac à basse température et à basse pression avec l'énergie nécessaire à la dissociation de l'azote et l'énergie d'adsorption du diazote sur ces métaux [37] [94] (figure **6**). Avec certains métaux tels que Mo et Fe, l'azote est trop fortement lié, tandis que N est trop faiblement lié sur d'autres métaux tels que Co, Os, chacun de ces cas représentant un côté de la courbe en forme de volcan. Dans ces deux cas, la dissociation de l'azote est limité, ce qui limite la vitesse de production de l'ammoniac. Pour les catalyseurs les plus actifs, une dissociation de diazote peut se produire mais le processus est limité par le faible nombre de sites libres disponibles pour la dissociation, car l'azote atomique ou d'autres intermédiaires bloquent la surface.

En combinant des éléments présents de chaque côté de la courbe de la figure **6**, Nørskov *et al.* ont proposé en 2001 un catalyseur ternaire Co-Mo-N. L'idée était que les éléments qui réagissent très activement avec l'azote (à gauche de la courbe) et les éléments qui réagissent peu avec l'azote (à droite de la courbe) forment un alliage afin d'obtenir des performances optimales en synthèse de l'ammoniac. Les résultats ont montré que l'activité du catalyseur au nitrure de cobalt-molybdène (CoMoN) était supérieure à celle

Copyright © - Techniques de l'Ingénieur - Tous droits réservés

Parution : décembre 2024 - Ce document a ete delivre pour le compte de 7200083534 - CEA P-SAC/DG/PARIS // 132.166.25.65

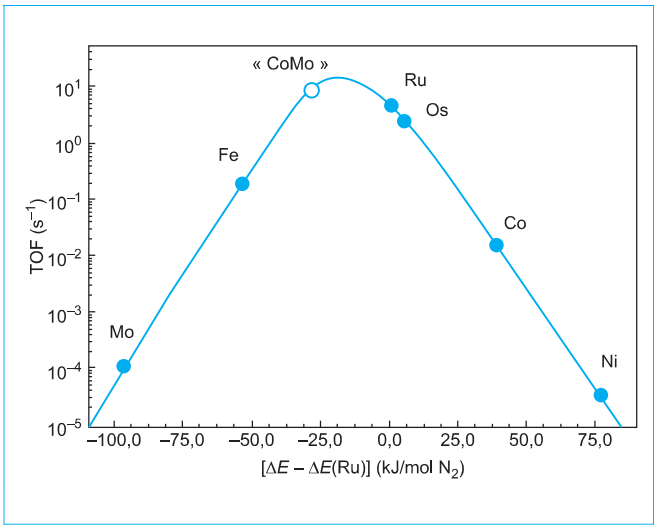


Figure 6 – Activité en synthèse de l'ammoniac à 400 °C et 50 bar (exprimé en TOF) en fonction de l'énergie d'adsorption du diazote sur les métaux de transition (d'après réf. [94])

du catalyseur à base de ruthénium ou d'osmium [94]. Suite à ces travaux, le nitrure de cobalt molybdène a été largement étudié pour la synthèse de l'ammoniac [95] [96] [97]. Cette courbe peut également être utilisée pour expliquer l'activité relativement élevée de plusieurs nitrures ternaires contenant du nickel [97] [98] [99] ou du fer [97]. Cependant, ces phases nitrures n'ont pas atteint les performances catalytiques du nitrure de cobalt-molybdène, notamment lorsque cette phase est promue par du césium. En effet, Co_3Mo_3N promu par Cs permet une vitesse de production d'ammoniac trois fois plus élevée (986 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$) que Fe-K_2O-Al_2O_3 commercial (330 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$) à 400 °C et 1 bar [95] [100]. L'ajout du césium permet également de limiter l'empoisonnement du matériau par NH_3 [96].

Dans ces matériaux, les nitrures peuvent être vus comme des réservoirs d'azote et intervenir directement dans l'obtention de l'ammoniac *via* un mécanisme de type Mars-van Krevelen comme pour les réactions d'oxydation catalysées par un catalyseur oxyde (l'oxydation se produit *via* le transfert d'oxygène du réseau du solide vers le substrat, générant le produit oxydé et une lacune d'oxygène dans le réseau du catalyseur. Cette dernière est ensuite comblée par de l'oxygène provenant de la phase gazeuse [101]). Dans le cas des composés nitrures, le mécanisme de Mars-van Krevelen est évoqué car il a été montré que le matériau Co_3Mo_3N pouvait être transformé en Co_6Mo_6N sous un mélange H_2 (3/1) à haute température (700°C), ce qui correspond à une perte de 50 % de l'azote du réseau [101]. Si N_2 est le produit majoritairement détecté, NH_3 est également obtenu. La régénération de la phase Co_3Mo_3N s'est avérée relativement facile lors de l'utilisation d'un mélange H_2/N_2, à une température plus basse qu'avec N_2 seul. Les lacunes d'azote en surface peuvent donc adsorber et activer N_2 [102], ce qui valide la possibilité d'un mécanisme Mars-van Krevelen pour ce type de matériaux. Des études utilisant l'échange isotopique ont montré qu'environ 25 % des atomes d'azote du réseau sont échangeables à 600 °C après un prétraitement sous N_2 à 700 °C, contre 6 % pour le même prétraitement sous Ar [103]. Ainsi, il apparaît donc que le prétraitement joue un rôle important dans l'activité de ces catalyseurs.

Cependant, l'inconvénient principal du catalyseur Co_3Mo_3N est le processus de nitruration à haute température durant la préparation du catalyseur, ce qui rend l'obtention de surfaces spécifiques élevées difficile ($\approx 10\ m^2.g^{-1}$). Toutefois, il est possible de supporter les nanoparticules de Co_3Mo_3N sur un support tel que CeO_2 afin d'augmenter l'activité en synthèse de l'ammoniac (activité multipliée par vingt par rapport à Co_3Mo_3N massique) [104] ou confiner dans des matrices mésoporeuses siliciques de grande surface [105]. De plus, les propriétés de transfert d'azote des composés nitrures pourraient permettre d'utiliser ces matériaux dans un procédé de type *Chemical looping* qui est assez différent du procédé Haber-Bosch et qui fait l'objet de la partie suivante.

2.3.3.2 *Chemical looping*

Le terme **boucle chimique** (*chemical looping* en anglais) a été proposé pour la première fois en 1987 [106]. Le principe d'une boucle chimique est de décomposer une réaction donnée en plusieurs sous-réactions afin de s'affranchir des limitations thermodynamiques et cinétiques de la réaction globale visée [107] [108]. Pour la synthèse de l'ammoniac, il s'agit dans une première étape d'obtenir un nitrure métallique par réaction d'un composé métallique avec N_2, puis dans une deuxième étape de procéder à l'hydrogénation ou à l'hydrolyse du nitrure métallique pour donner NH_3 [109] [110]. Un des avantages de cette technique est donc la séparation de ces deux étapes dans deux réacteurs distincts, ce qui permet d'éviter l'adsorption compétitive de N_2 et de H_2 (ou de H_2O) sur le matériau [111].

Deux types de boucles chimiques sont possibles pour la synthèse de l'ammoniac en fonction de la source d'hydrogène : le « H_2-CLAS » (CLAS : *Chemical Looping Ammonia Synthesis*) à partir d'hydrogène ; ou le « H_2O-CLAS » à partir d'eau.

En ce qui concerne le procédé H_2-CLAS, il existe deux types de transporteurs d'azote : les nitrures de métal de transition (TM) (H_2-TM CLAS), ou les imines de métaux alcalins ou alcalinoterreux (H_2-AH CLAS).

Dans le procédé H_2-TM CLAS (figure **7*a***), un nitrure de métal de transition est utilisé comme réservoir d'azote. N_2 est fixé par un nitrure pauvre en azote (M_xN_{y-1}) pour former un nitrure riche en azote (équation (2)) et NH_3 est généré par hydrogénation du nitrure riche en azote (M_xN_y) (équation (3)) [112]. Les composés nitrures de métaux de transition tels que Co-Mo-N présentés précédemment sont de bons candidats. Il est cependant nécessaire d'optimiser ces composés pour faciliter leur capacité de décharge et de recharge d'azote [113]. L'inconvénient principal reste à ce jour la température élevée de réduction du nitrure métallique (> 500 °C) [111] [114] :

Fixation de N_2 (étape de recharge) :

$$2M_xN_{y-1} + N_2 \rightarrow 2M_xN_y \qquad (2)$$

Hydrogénation (étape de décharge) :

$$2M_xN_y + 3H_2 \rightarrow 2M_xN_{y-1} + 2NH_3 \qquad (3)$$

avec M métal de transition.

Dans le cas du procédé H_2-AH CLAS (figure **7*b***), N_2 est fixé par un hydrure de métal alcalin ou alcalinoterreux (AH) pour former l'imine métallique correspondant (équation (4)), puis l'imine métallique (ANH) réagit avec H_2 pour produire NH_3 et régénérer le métal alcalin ou alcalinoterreux (équation (5)). L'utilisation de métaux alcalins ou alcalinoterreux permet de réaliser la synthèse de l'ammoniac dans des conditions douces, à des températures inférieures à 500 °C et à pression atmosphérique [82] [107] [111] :

Fixation de N_2 :

$$4\,AH_x + x\,N_2 \rightarrow 2x\,A_{2/x}NH + x\,H_2 \qquad (4)$$

Parution : décembre 2024 - Ce document a ete delivre pour le compte de 7200083534 - CEA P-SAC/DG/PARIS // 132.166.25.65

Copyright © - Techniques de l'Ingénieur - Tous droits réservés

Hydrogénation :

$$x\,A_{2/x}NH + 2x\,H_2 \rightarrow 2\,AH_x + x\,NH_3 \quad (5)$$

avec x valence de A.

Dans les boucles chimiques utilisant l'eau comme source d'hydrogène (H_2O-CLAS), le nitrure métallique est hydrolysé avec de la vapeur d'eau en ammoniac et en oxyde métallique. L'oxyde métallique est ensuite réduit et nitruré pour le cycle suivant. Ainsi que spécifié en introduction, le procédé H_2O-CLAS peut être réalisé en deux étapes (H_2O-2step CLAS) ou en trois étapes (H_2O-3step CLAS) et respecte l'équation bilan donnée par l'équation (6) [115] [116] :

$$N_2 + 3H_2O \rightarrow 2NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \quad (6)$$

Par exemple, dans le procédé H_2O-2step CLAS (figure **7*c***), un nitrure d'aluminium AlN est formé par réduction carbothermique de Al_2O_3 à haute température (équation (7)) dans la première étape et subit ensuite une hydrolyse à la vapeur pour produire de l'ammoniac et régénérer Al_2O_3 (équation (8)) [117]. Dans la littérature, des procédés utilisant LiH/Li_2NH, BaH_2/BaNH, CaH_2/CaNH et MgH_2/MgNH ont également été rapportés [115] :

Fixation de N_2 :

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2\,AlN + 3\,CO \quad (7)$$

Hydrolyse :

$$2\,AlN + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 2NH_3 \quad (8)$$

Le procédé H_2O-3step CLAS (figure **7*d***) n'utilise, quant à lui, que des agents réducteurs gazeux. La réduction d'un oxyde métallique (MO) forme un métal (M) (équation (9)) qui réagit avec N_2 gazeux pour générer un nitrure métallique (MN) (équation (10)). Le nitrure métallique est ensuite hydrolysé pour régénérer un oxyde métallique et produire NH_3 (équation (11)) [118] :

Formation du métal :

$$MO + R \rightarrow M + RO \quad (9)$$

Fixation N_2 :

$$2M + N_2 \rightarrow 2MN \quad (10)$$

Hydrolyse :

$$\frac{1}{2}MN + H_2O \rightarrow \frac{1}{2}MO + \frac{1}{2}NH_3 + \frac{1}{4}H_2 \quad (11)$$

avec R agent réducteur (ex : H_2, CO, CH_4).

Un des avantages des systèmes de boucle chimique utilisant l'eau est l'hydrogénation directe de l'azote avec de l'eau, ce qui permet de s'affranchir des étapes de production du dihydrogène. Un des inconvénients est la température élevée (> 1 000 °C) requise pour la réduction des oxydes métalliques ainsi que l'utilisation d'agents sacrificiels comme CO ou CH_4. Dans la littérature, quelques exemples de procédé H_2O-CLAS sont reportés grâce à l'utilisation de AlN/Al_2O_3 [116] et Cr/Cr_2N/Cr_2O_3 [119].

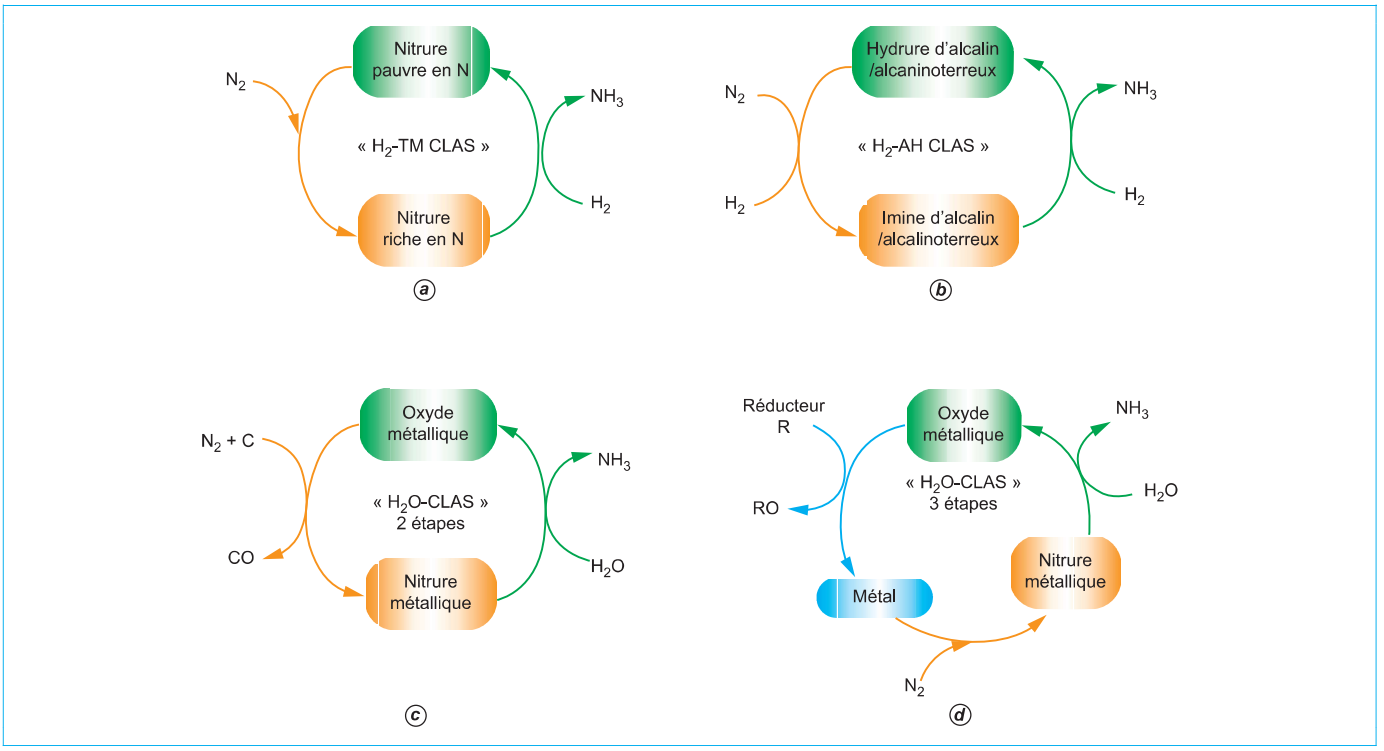


Figure 7 – Schéma de la boucle chimique pour la synthèse de l'ammoniac : (a) avec un nitrure de métal de transition, (b) avec un hydrure alcalin, (c) avec H_2O et en deux étapes, (d) avec H_2O et en trois étapes (d'après référence [113])

Copyright © - Techniques de l'Ingénieur - Tous droits réservés

Parution : décembre 2024 - Ce document a ete delivre pour le compte de 7200083534 - CEA P-SAC/DG/PARIS // 132.166.25.65

Article 3

Acide nitrique HNO_3

Acide nitrique HNO_3

par **Christian BADOUAL**
Direction industrielle
Grande-Paroisse SA

Mise à jour du texte rédigé par **Édouard MARTIN** (PCUK) et **Jacques QUIBEL** (Sté chimique de la Grande-Paroisse), paru en 1983 dans ce traité.

1.	**Principe des procédés ex-ammoniac**	J 6 085 -	2
2.	**Procédé bipression de Grande-Paroisse**	—	2
3.	**Procédé monopression de Grande-Paroisse**	—	3
4.	**Installations en service**	—	4
5.	**Fiche produit HNO_3**	—	5
5.1	Propriétés et réactivité	—	5
5.2	Risques d'incendie et d'explosion	—	5
5.3	Toxicité	—	5
5.4	Stockage et manipulation	—	5
5.5	Principales utilisations	—	6
5.6	Principaux producteurs	—	6
5.7	Production mondiale (tous procédés)	—	6
Références bibliographiques		—	6

La première description connue d'un procédé de fabrication de l'acide nitrique date du XIII^e^ siècle : les alchimistes de l'époque utilisaient la ***réaction à chaud du sulfate de cuivre sur le salpêtre****.*

La réaction d'un sulfate sur un nitrate dégage du pentoxyde nitrique, N_2O_5, mélangé à ses produits de décomposition de dioxyde d'azote NO_2 et le tétraoxyde de diazote N_2O_4, et de l'oxygène O_2.

Ce mélange gazeux, mis en contact avec l'eau, donne de l'acide nitrique :

$$N_2O_5 + H_2O \rightleftarrows 2\,HNO_3$$

Ce procédé, modernisé par le remplacement du sulfate par l'acide sulfurique et du salpêtre par le nitrate de sodium naturel du Chili, fut le seul exploité industriellement jusqu'au début du XX^e^ siècle. Dès le XIX^e^ siècle, des impératifs économiques et surtout d'indépendance nationale (l'acide nitrique étant nécessaire à la fabrication des explosifs) ont poussé les industriels à rechercher des techniques de fabrication des oxydes d'azote sans utilisation de nitrate.

C'est Kuhlmann qui découvrit en 1839 la préparation du monoxyde d'azote NO, par combustion catalytique de l'ammoniac sur toile de platine :

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \rightarrow 4\,NO + 6\,H_2O$$

Mais c'est la synthèse directe :

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO$$

par passage d'air dans un arc électrique, qui a d'abord été réalisée industriellement au début du XX^e^ siècle.

Cependant, la voie de la combustion catalytique de l'ammoniac s'est imposée après la Première Guerre mondiale, dès que la synthèse de l'ammoniac eut atteint le stade industriel. C'est actuellement la seule utilisée. Elle fait l'objet des descriptions ci-après.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés

Parution : juin 1996 - Ce document a ete delivre pour le compte de 7200083534 - CEA P-SAC/DG/PARIS // 132.166.25.65

1. Principe des procédés ex-ammoniac

La fabrication d'acide nitrique comprend trois étapes principales :

— oxydation de l'ammoniac :

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \rightarrow 4\,NO + 6\,H_2O$$

— condensation de l'eau de combustion et oxydation du monoxyde d'azote :

$$H_2O(gaz) \rightleftarrows H_2O(liq)$$

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

— fixation du dioxyde d'azote et du tétraoxyde de diazote :

$$3NO_2 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_3 + NO$$

$$N_2O_4 + 1/2\,O_2 + H_2O \rightleftarrows 2\,HNO_3$$

Les représentations mathématiques des équilibres et des cinétiques des réactions ci-dessus sont complexes et des réactions secondaires, notamment la formation de trioxyde de diazote :

$$NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3$$

interviennent de façon significative. Il n'est donc pas facile de déterminer par le calcul, ni à plus forte raison expérimentalement, l'ensemble des conditions opératoires aboutissant à un optimum économique et respectant les règlements concernant, par exemple, la pollution par les oxydes d'azote NO_x. C'est ce qui explique l'extraordinaire variété de procédés qui ont été mis au point et exploités depuis que Ostwald réalisa en 1908, en Westphalie, le premier atelier produisant 5 t/j d'acide nitrique.

Les procédés actuels, qu'ils soient *monopression* (combustion catalytique et absorption à la même pression) ou *bipression* (pression de l'absorption sensiblement supérieure à celle de la combustion catalytique) reposent sur la réaction :

$$3\,NO_2 + H_2O \rightleftarrows 2\,HNO_3 + NO$$

dont la caractéristique principale est que, chaque fois que deux molécules d'acide nitrique se forment, il y a sous-production d'une molécule de monoxyde d'azote NO, qu'il faut réoxyder en dioxyde NO_2 puis absorber et ainsi de suite. Ces réoxydations successives se font principalement **en phase gazeuse**, dans des tours d'oxydo-absorption où sont menées parallèlement la réaction de formation de l'acide nitrique et celle de réoxydation de NO :

$$NO + 1/2O_2 \rightleftarrows NO_2$$

Les conditions opératoires et la description d'unités typiques sont données dans les paragraphes 2 et 3. Parmi les deux procédés Grande-Paroisse décrits, le plus répandu en Europe est le **procédé bipression** qui a, en particulier, l'avantage de consommer moins de platine (catalyseur) que le procédé monopression. En revanche, le **procédé monopression** est un peu plus simple et, de ce fait, nécessite un investissement moindre. Ces deux procédés permettent de produire de l'acide à une concentration comprise entre 50 et 70 % en masse.

La technologie mise en œuvre dans l'absorbeur (appareil où se forme l'acide nitrique à partir des oxydes d'azote) permet de réduire les quantités d'oxydes d'azote contenues dans les gaz qui s'échappent de l'unité jusqu'à moins de 200 ppm (partie par million) en volume, et parfois même jusqu'à moins de 100 ppm en volume.

En outre, il est possible d'adjoindre un procédé catalytique breveté qui réduit les quantités d'oxydes d'azote jusqu'à moins de 50 ppm si nécessaire, utilisant, vers 200 à 400 °C, la réaction de l'ammoniac sur les oxydes d'azote, en présence d'un catalyseur spécifique.

Pour mémoire, mentionnons également le **procédé SOLNOX**, mis au point par PCUK [1] [2] et dont une seule unité a fonctionnée à l'usine de La Madeleine (Nord) de 1979 (PCUK) à 1993 (Rhône-Poulenc), aucune licence n'ayant été concédée à d'autres sociétés.

Ce procédé reposait sur la réaction :

$$N_2O_4 + 1/2O_2 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_3$$

Cette réaction ne comporte pas de sous-production de NO et ne nécessite donc pas de volume de réoxydation. En revanche, elle exige que la phase liquide où elle se produit ait une concentration en HNO_3 d'au moins 80 % en masse et une température voisine de 70 °C. Ces conditions sévères du point de vue de la corrosion expliquent que ce procédé n'ait pas eu de développement important malgré la mise au point d'alliages inoxydables spécialement adaptés.

Parution : juin 1996 - Ce document a ete delivre pour le compte de 7200083534 - CEA P-SAC/DG/PARIS // 132.166.25.65

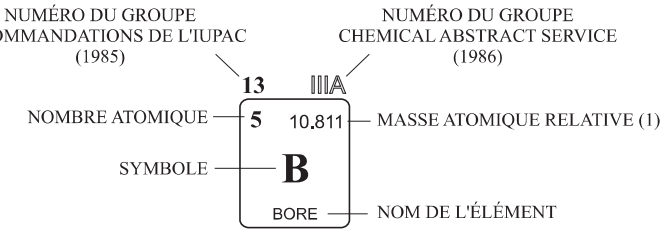
Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés

ANNEXE

Classification périodique des éléments

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

http://www.periodni.com/fr/



PÉRIODE / GROUPE	1 IA	2 IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8	9 VIIIB	10	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1	1 1.0079 **H** HYDROGÈNE																	2 4.0026 **He** HÉLIUM
2	3 6.941 **Li** LITHIUM	4 9.0122 **Be** BÉRYLLIUM											5 10.811 **B** BORE	6 12.011 **C** CARBONE	7 14.007 **N** AZOTE	8 15.999 **O** OXYGÈNE	9 18.998 **F** FLUOR	10 20.180 **Ne** NÉON
3	11 22.990 **Na** SODIUM	12 24.305 **Mg** MAGNÉSIUM											13 26.982 **Al** ALUMINIUM	14 28.086 **Si** SILICIUM	15 30.974 **P** PHOSPHORE	16 32.065 **S** SOUFRE	17 35.453 **Cl** CHLORE	18 39.948 **Ar** ARGON
4	19 39.098 **K** POTASSIUM	20 40.078 **Ca** CALCIUM	21 44.956 **Sc** SCANDIUM	22 47.867 **Ti** TITANE	23 50.942 **V** VANADIUM	24 51.996 **Cr** CHROME	25 54.938 **Mn** MANGANÈSE	26 55.845 **Fe** FER	27 58.933 **Co** COBALT	28 58.693 **Ni** NICKEL	29 63.546 **Cu** CUIVRE	30 65.38 **Zn** ZINC	31 69.723 **Ga** GALLIUM	32 72.64 **Ge** GERMANIUM	33 74.922 **As** ARSENIC	34 78.96 **Se** SÉLÉNIUM	35 79.904 **Br** BROME	36 83.798 **Kr** KRYPTON
5	37 85.468 **Rb** RUBIDIUM	38 87.62 **Sr** STRONTIUM	39 88.906 **Y** YTTRIUM	40 91.224 **Zr** ZIRCONIUM	41 92.906 **Nb** NIOBIUM	42 95.96 **Mo** MOLYBDÈNE	43 (98) **Tc** TECHNÉTIUM	44 101.07 **Ru** RUTHÉNIUM	45 102.91 **Rh** RHODIUM	46 106.42 **Pd** PALLADIUM	47 107.87 **Ag** ARGENT	48 112.41 **Cd** CADMIUM	49 114.82 **In** INDIUM	50 118.71 **Sn** ETAIN	51 121.76 **Sb** ANTIMOINE	52 127.60 **Te** TELLURE	53 126.90 **I** IODE	54 131.29 **Xe** XÉNON
6	55 132.91 **Cs** CÉSIUM	56 137.33 **Ba** BARYUM	57-71 **La-Lu** Lanthanides	72 178.49 **Hf** HAFNIUM	73 180.95 **Ta** TANTALE	74 183.84 **W** TUNGSTÈNE	75 186.21 **Re** RHÉNIUM	76 190.23 **Os** OSMIUM	77 192.22 **Ir** IRIDIUM	78 195.08 **Pt** PLATINE	79 196.97 **Au** OR	80 200.59 **Hg** MERCURE	81 204.38 **Tl** THALLIUM	82 207.2 **Pb** PLOMB	83 208.98 **Bi** BISMUTH	84 (209) **Po** POLONIUM	85 (210) **At** ASTATE	86 (222) **Rn** RADON
7	87 (223) **Fr** FRANCIUM	88 (226) **Ra** RADIUM	89-103 **Ac-Lr** Actinides	104 (267) **Rf** RUTHERFORDIUM	105 (268) **Db** DUBNIUM	106 (271) **Sg** SEABORGIUM	107 (272) **Bh** BOHRIUM	108 (277) **Hs** HASSIUM	109 (276) **Mt** MEITNERIUM	110 (281) **Ds** DARMSTADTIUM	111 (280) **Rg** ROENTGENIUM	112 (285) **Cn** COPERNICIUM	113 (. . .) **Uut** UNUNTRIUM	114 (287) **Fl** FLEROVIUM	115 (. . .) **Uup** UNUNPENTIUM	116 (291) **Lv** LIVERMORIUM	117 (. . .) **Uus** UNUNSEPTIUM	118 (. . .) **Uuo** UNUNOCTIUM

Copyright © 2012 Eni Generalić

LANTHANIDES

57 138.91 **La** LANTHANE	58 140.12 **Ce** CÉRIUM	59 140.91 **Pr** PRASÉODYME	60 144.24 **Nd** NÉODYME	61 (145) **Pm** PROMÉTHIUM	62 150.36 **Sm** SAMARIUM	63 151.96 **Eu** EUROPIUM	64 157.25 **Gd** GADOLINIUM	65 158.93 **Tb** TERBIUM	66 162.50 **Dy** DYSPROSIUM	67 164.93 **Ho** HOLMIUM	68 167.26 **Er** ERBIUM	69 168.93 **Tm** THULIUM	70 173.05 **Yb** YTTERBIUM	71 174.97 **Lu** LUTÉTIUM

ACTINIDES

89 (227) **Ac** ACTINIUM	90 232.04 **Th** THORIUM	91 231.04 **Pa** PROTACTINIUM	92 238.03 **U** URANIUM	93 (237) **Np** NEPTUNIUM	94 (244) **Pu** PLUTONIUM	95 (243) **Am** AMÉRICIUM	96 (247) **Cm** CURIUM	97 (247) **Bk** BERKÉLIUM	98 (251) **Cf** CALIFORNIUM	99 (252) **Es** EINSTEINIUM	100 (257) **Fm** FERMIUM	101 (258) **Md** MENDELÉVIUM	102 (259) **No** NOBÉLIUM	103 (262) **Lr** LAWRENCIUM

(1) Pure Appl. Chem., **81**, No. 11, 2131-2156 (2009)
La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande. Toutefois, pour les trois éléments (Th, Pa et U) qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

Thème : Le cycle de l'azote

Article n°1 : « Le protoxyde d'azote N_2O, une molécule modèle pour l'interconversion des oxydes d'azote » par L. Anthore-Dalion, 2 pages numérotées de 111 à 112.

Article n°2 : « Production d'ammoniac en conditions modérées. Développement de nouveaux systèmes catalytiques » par N. Bion, F. Can et X. Courtois, 12 pages numérotées de 1 à 12.

Article n°3 : « Acide nitrique HNO_3 » par C. Badoual, 2 pages numérotées de 1 à 2.

Consigne : Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur le thème de « Cycle de l'azote» en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

Pistes de réflexion et problématiques que le candidat pouvait traiter :

- Que manque-t-il aux chimistes pour fermer efficacement le cycle de l'azote ?
- Pourquoi la catalyse homogène et hétérogène se sont imposées comme des outils privilégiés pour développer une économie circulaire de l'azote ?
- Quelles sont les stratégies actuelles pour rendre la production d'ammoniac plus durable ?