



SERVICES CULTURE ÉDITIONS  
RESSOURCES POUR  
L'ÉDUCATION NATIONALE

**Ce document a été numérisé par le CRDP de Montpellier pour la  
Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel**

Ce fichier numérique ne peut être reproduit, représenté, adapté ou traduit sans autorisation.

BACCALAURÉAT PROFESSIONNEL

INDUSTRIES DE PROCÉDÉS

SESSION 2011

ÉPREUVE E1

ÉTUDE D'UN PROCÉDÉ INDUSTRIEL

SYNTHÈSE DE L'ACIDE NITRIQUE

DOSSIER RESSOURCES

DOSSIER RESSOURCES		Session 2011	
Baccalauréat Professionnel INDUSTRIES DE PROCÉDÉS			
Épreuve E1 : Étude d'un procédé industriel			
Code : 1106-IPSTA	Durée : 3 heures	Coefficient : 3	Page : 1/10

# SYNTHÈSE DE L'ACIDE NITRIQUE

## PRÉSENTATION de la SYNTHÈSE

page 3/10

- 1 - Généralités
- 2 - Principe
- 3 - Description du procédé

## SCHÉMA de PROCÉDÉ

page 6/10

## DÉFINITIONS et DONNÉES DIVERSES

page 7/10

## TABLE ENTHALPIQUE de l'EAU

page 8/10

## FICHE PRODUIT : AMMONIAC

page 9/10

# PRÉSENTATION de la SYNTHÈSE

## 1. GÉNÉRALITÉS

Il existe deux procédés de synthèse de l'acide nitrique :

- le procédé mono pression,
- le procédé **bi pression**, qui sera étudié dans cette épreuve.

Parmi les deux procédés, le plus répandu est le procédé bi pression qui a, en particulier, l'avantage de consommer moins de platine (catalyseur) que le procédé mono pression et de permettre un meilleur rendement. En revanche le procédé mono pression est un peu plus simple et, de ce fait, nécessite un investissement moindre.

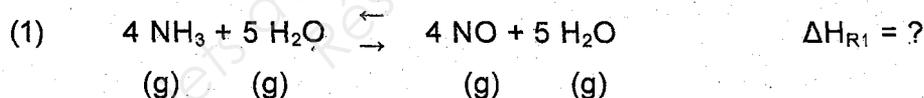
La technologie mise en œuvre dans l'absorbeur (appareil où se forme l'acide nitrique à partir des oxydes d'azote) permet de réduire les oxydes d'azote contenus dans les gaz qui s'échappent de l'unité jusqu'à moins de 300 ppm (partie par million en volume), et parfois même jusqu'à moins de 150 ppm.

En outre, il est possible d'ajouter un procédé catalytique breveté qui réduit les oxydes d'azote jusqu'à moins de 50 ppm en utilisant, vers 200 à 300°C, la réaction de l'ammoniac sur les oxydes d'azote, en présence d'un catalyseur spécifique.

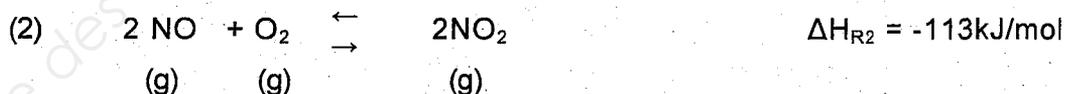
## 2. PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE

La synthèse de l'acide nitrique s'effectue en trois stades :

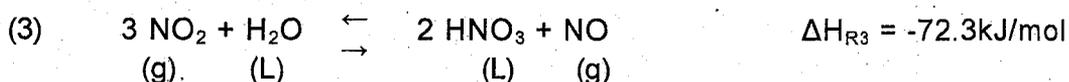
- oxydation de l'ammoniac sous une pression de 3,8 bars absolus sur des toiles de platine servant de catalyseur à 860°C :



- oxydation du NO ainsi formé en NO<sub>2</sub>, en présence d'oxygène en excès :



- absorption du NO<sub>2</sub> dans l'eau sous une pression de 10 bars absolus :



### 3. DESCRIPTION DU PROCÉDÉ

#### 3.1. Vaporisation de l'ammoniac

L'ammoniac à 13 bars et 0°C passe dans l'évaporateur E1 où il est vaporisé, puis dans un second échangeur E2 où l'ammoniac est surchauffé à 60°C grâce à une circulation d'eau à 80°C. L'évaporation s'effectue à 6,5 bars.

#### 3.2. Air de procédé

L'air atmosphérique est comprimé à 5,2 bars absolus. À la sortie du compresseur, il est partagé en deux courants :

- l'air primaire, qui va au mélangeur air-ammoniac (non représenté sur le schéma),
- l'air secondaire, qui va au dénitrureur D2 puis à l'oxydo-condenseur E3.

Le compresseur d'air utilisé fait en réalité partie d'un groupe de compression composé :

- d'une turbine à condensation alimentée en vapeur 26 bars absolus, surchauffée à 350°C,
- d'un compresseur d'air, de type axial, équipé d'aubes orientables permettant un premier réglage du débit aspiré,
- d'un compresseur de gaz nitreux, de type centrifuge,
- d'une turbine d'expansion destinée à récupérer l'énergie des gaz « process » avant leur rejet à l'atmosphère.

#### 3.3. Combustion oxydante de l'ammoniac

L'air primaire et l'ammoniac sont mélangés avant d'être introduits dans le convertisseur K1.

Le titre molaire en  $\frac{n_{NH_3}}{n_{NH_3} + n_{air}}$  ammoniac est maintenu constant à 10 % par

une régulation de rapport.

Ce mélange entre dans la partie supérieure du convertisseur, sous une pression de 5bar absolus, et la combustion catalytique s'effectue sur 7 toiles de platine à 80% de rhodium et 3 toiles au palladium.

La réaction étant fortement exothermique, les gaz sont portés à la température de 890°C, et la chaleur produite est récupérée dans une chaudière V1 qui produit de la vapeur surchauffée (26 bars absolus et 350°C). Cette vapeur est utilisée pour l'entraînement de la turbine puis envoyée vers d'autres ateliers.

Aux bornes de l'installation, le taux de conversion de l'ammoniac est de 100% et la sélectivité est de 95,5% pour la réaction principale.

### 3.4. Oxydation du monoxyde d'azote

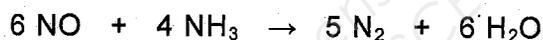
Les gaz entrent dans la partie centrale de l'oxydo-condenseur E3 à 163°C et sont refroidis à 35°C par de l'eau circulant à contre-courant. Pendant la descente le monoxyde d'azote s'oxyde en dioxyde d'azote et une partie des vapeurs nitreuses (NO<sub>2</sub>) formées est absorbée par l'eau de synthèse. Il se forme alors une solution d'acide nitrique à 38% massique.

Les gaz riches en NO sont mélangés à l'air secondaire provenant de la colonne D2 afin de poursuivre l'oxydation, puis remontent par la partie externe de l'appareil où circule de l'eau de refroidissement à contre courant.

### 3.5. Absorption du dioxyde d'azote

Les gaz sortant de l'oxydo-condenseur à 44°C sont comprimés à 9 bars relatifs. Ils passent par les échangeurs E4 et E5 puis sont envoyés dans une colonne d'absorption à plateaux perforés D1 avec l'eau de procédé comme solvant d'absorption.

Les gaz résiduels réchauffés dans E4, appelés gaz de queue, sont envoyés dans un réacteur catalytique K2 afin de subir une réduction catalytique pour éliminer le NO et le NO<sub>2</sub> non transformés :



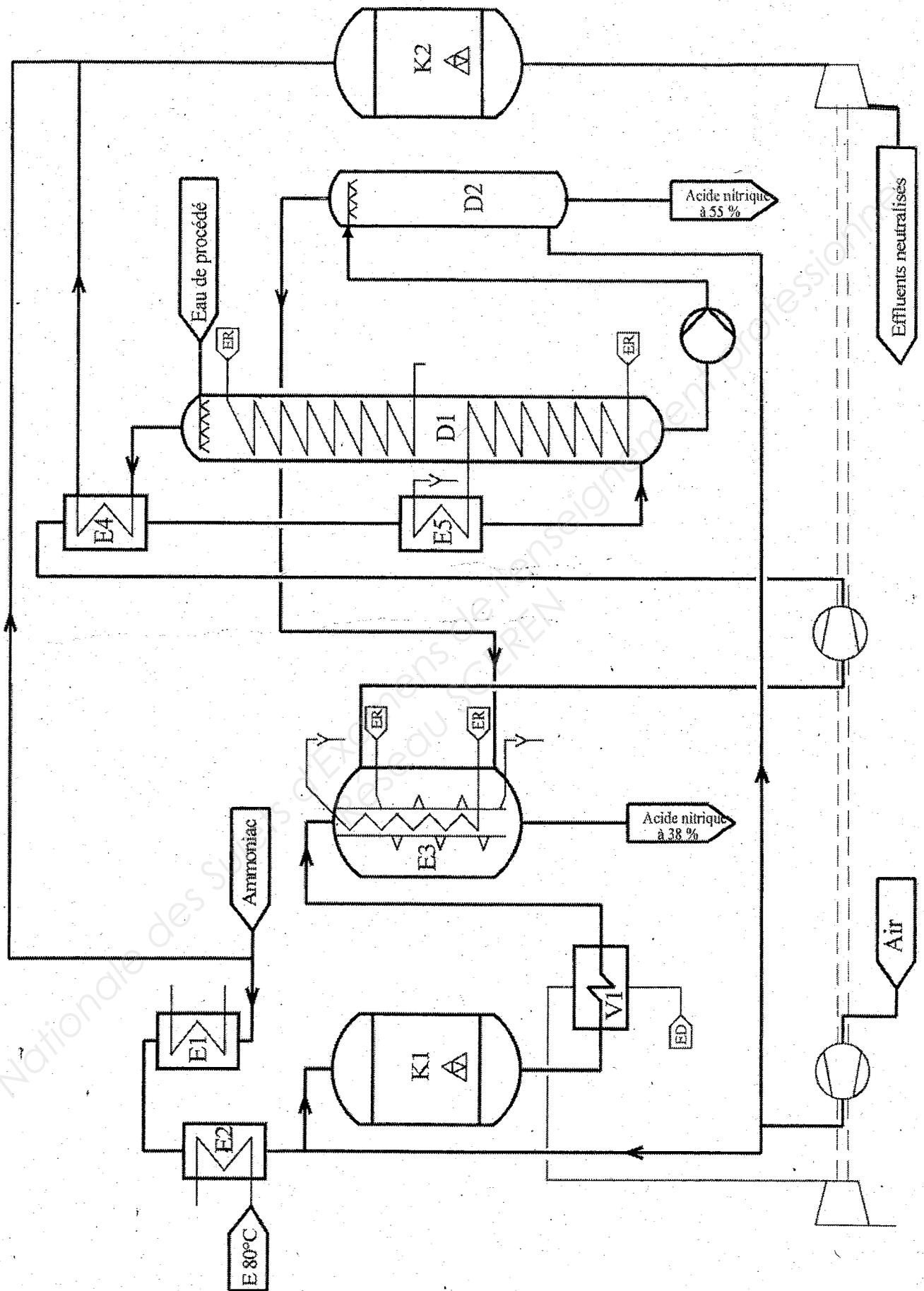
Les gaz effluents neutralisés peuvent alors être rejetés à l'atmosphère.

### 3.6. Dénitration

L'acide issu de la base de la colonne d'absorption D1 arrive en tête d'une colonne à garnissage D2 où circule de l'air à 120° C à contre-courant. Cette opération appelée **blanchiment** a pour but d'éliminer les vapeurs nitreuses contenues dans l'acide.

On récupère en pied de colonne l'acide nitrique à 55%. Les gaz sortant en tête de colonne alimentent l'oxydo-condenseur (air secondaire).

# SCHÉMA de PROCÉDÉ



## DÉFINITION ET DONNÉES DIVERSES

- Volume molaire d'un gaz dans les conditions normales de température et de pression (C.N.T.P) : 22,4 L/mol
- Équation des gaz parfaits :  $P.V = n.R.T$
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Enthalpie de réaction standard :  $\Delta H_R^\circ = \sum n_i \Delta H_f^\circ \text{ produits} - \sum n_i \Delta H_f^\circ \text{ réactifs}$
- Enthalpie de formation standard :
  - NH<sub>3</sub> (gaz) : - 46,292 kJ /mol
  - H<sub>2</sub>O (gaz) : - 241,913 kJ /mol
  - NO (gaz) : 90,407 kJ /mol
  - NO<sub>2</sub> (gaz) : 33,865 kJ/mol
  - H<sub>2</sub>O (liq) : - 285,570 kJ /mol
  - HNO<sub>3</sub> (liq) : - 173,296 kJ /mol
  - O<sub>2</sub> (gaz) : 0 kJ /mol
- Capacité thermique molaire moyenne sur l'écart de température 163°C - 890°C
  - Cp NO<sub>2</sub> (gaz) : 50,14 J .mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>
  - Cp O<sub>2</sub> (gaz) : 34,24 J .mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>
  - Cp N<sub>2</sub> (gaz) : 30,55 J .mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>
  - Cp H<sub>2</sub>O (gaz) : 38,49 J .mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

### Rappel de définitions:

**Taux d'excès :**  $E = \frac{\text{quantité de réactif secondaire en excès}}{\text{quantité de réactif secondaire stoechiométrique}}$

**Taux de recyclage :**  $R = \frac{\text{quantité de réactif recyclé}}{\text{quantité de réactif d'appoint}}$

**Taux de conversion :**  $X = \frac{\text{quantité de réactif principal converti}}{\text{quantité de réactif principal introduit}}$

**Sélectivité :**  $S = \frac{\text{quantité de réactif principal ayant donné le produit principal}}{\text{quantité de réactif principal converti}}$

**Rendement :**  $\eta = \frac{\text{quantité de réactif principal ayant donné le produit principal}}{\text{quantité de réactif principal introduit}}$

# TABLE ENTHALPIQUE DE L'EAU

Pression absolue bar	Vapeur saturée					Vapeur surchauffée					
	Température °C	Enthalpie kJ/kg	Chaleur latente kJ/kg	Enthalpie du liquide kJ/kg	Volume massique m³/kg	250°C		300°C		350°C	
						Enthalpie kJ/kg	Volume massique m³/kg	Enthalpie kJ/kg	Volume massique m³/kg	Enthalpie kJ/kg	Volume massique m³/kg
0.02	17.51	2532.7	2459.3	73.45	67.02	2976.9	120.7	3076.0	132.2	3176.7	143.8
0.04	28.98	2553.3	2432.3	121.36	34.81	2976.8	60.35	3076.0	66.12	3176.6	71.89
0.06	36.19	2566.7	2415.2	151.42	23.75	2976.7	40.23	3075.9	44.08	3176.6	47.92
0.08	41.54	2576.3	2402.5	173.76	18.11	2976.7	30.17	3075.9	33.06	3176.5	35.94
0.10	45.84	2583.9	2392.2	191.71	14.66	2976.6	24.13	3075.8	26.44	3176.5	28.75
0.16	55.34	2600.7	2369.2	231.44	9.437	2976.4	15.08	3075.7	16.52	3176.4	17.97
0.26	65.87	2618.9	2343.4	275.49	5.982	2976.1	9.277	3075.4	10.17	3176.2	11.06
0.50	81.35	2644.7	2304.4	340.37	3.241	2975.3	4.820	3074.6	5.283	3175.7	5.746
0.75	91.78	2661.5	2277.3	384.26	2.217	2974.5	3.210	3074.2	3.520	3175.2	3.829
1.00	99.63	2673.8	2266.5	417.33	1.6944	2973.6	2.406	3073.5	2.638	3174.7	2.870
1.50	111.37	2691.6	2224.7	466.95	1.159	2972.0	1.601	3072.2	1.757	3173.7	1.912
2.00	120.33	2704.6	2200.1	504.52	0.8852	2970.3	1.198	3071.0	1.316	3172.7	1.433
3.00	133.54	2723.2	2161.9	561.2	0.6054	2967.0	0.7961	3068.4	0.8750	3170.6	0.8533
4.00	143.63	2736.5	2132.1	604.4	0.4621	2963.7	0.5949	3065.8	0.6545	3168.6	0.7136
5.00	151.85	2746.8	2107.0	639.9	0.3746	2960.3	0.4742	3063.3	0.5223	3166.6	0.5698
6.00	158.84	2755.2	2085.1	670.1	0.3155	2957.0	0.3937	3060.7	0.4341	3164.6	0.5740
7.00	164.96	2762.1	2065.4	696.7	0.2727	2953.6	0.3362	3058.1	0.3711	3162.5	0.5055
8.00	170.41	2768.0	2047.5	720.6	0.2403	2950.2	0.2930	3055.5	0.3239	3160.5	0.3542
9.00	175.36	2773.1	2030.8	742.2	0.2149	2946.7	0.2595	3053.0	0.2872	3158.5	0.3142
10.0	179.88	2777.5	2015.3	762.2	0.1944	2943.2	0.2326	3050.4	0.2578	3156.4	0.2823
0											
11	184.06	2781.3	2000.6	780.7	0.1775	2939.7	0.2107	3047.7	0.2337	3154.4	0.2561
12	187.96	2784.7	1986.7	797.9	0.1633	2936.1	0.1923	3045.1	0.2137	3152.4	0.2343
13	191.60	2787.6	1973.4	814.2	0.1512	2932.5	0.1763	3042.5	0.1967	3150.3	0.2159
14	195.04	2790.2	1960.7	829.5	0.1408	2928.9	0.1635	3039.8	0.1822	3148.3	0.2001
15	198.28	2792.5	1948.5	844.1	0.1318	2925.1	0.1520	3037.2	0.1696	3146.2	0.1864
16	201.37	2794.6	1936.6	858.0	0.1238	2921.3	0.1419	3034.5	0.1585	3144.2	0.1744
17	204.30	2796.4	1925.1	871.3	0.1167	2917.5	0.1330	3031.8	0.1488	3142.1	0.1638
18	207.11	2798.0	1914.0	884.0	0.1104	2913.5	0.1251	3029.1	0.1401	3140.0	0.1544
19	209.79	2799.3	1903.2	896.2	0.1048	2909.5	0.1179	3026.4	0.1324	3138.0	0.1460
20	212.37	2800.6	1892.6	908.0	0.09964	2905.5	0.1115	3023.6	0.1254	3135.9	0.1385
22	217.24	2802.5	1872.2	930.3	0.09074	2897.0	0.1005	3018.1	0.1134	3131.7	0.1254
24	221.78	2803.9	1852.7	951.3	0.08328	2888.3	0.09120	3012.4	0.1033	3127.5	0.1145
26	226.03	2804.8	1833.8	971.0	0.07692	2879.1	0.08334	3006.7	0.09480	3123.3	0.1052
28	230.04	2805.4	1815.6	999.8	0.07144	2869.5	0.07656	3000.8	0.08750	3119.0	0.09733
30	233.84	2805.5	1797.9	1007.7	0.06667	2859.4	0.07067	2994.8	0.08116	3114.7	0.09047
32	237.44	2805.4	1780.7	1024.7	0.06247	2848.9	0.06548	2998.7	0.07561	3110.3	0.08447
34	240.88	2805.4	1763.9	1041.1	0.05874	2837.8	0.06087	2982.5	0.07071	3106.0	0.07917
36	244.16	2804.4	1747.5	1056.9	0.05542	2826.2	0.05875	2976.1	0.06834	3101.5	0.07446
38	247.31	2803.5	1731.4	1072.1	0.05243	2813.9	0.05303	2969.6	0.06242	3097.1	0.07024

# FICHE PRODUIT : L'AMMONIAC

## 1. IDENTIFICATION

**Nature chimique :** AMMONIAC  
**Formule :** NH<sub>3</sub> 17,03 g.mol<sup>-1</sup>  
**Autres données :**  
**Cas :** [7664-41 -7] **CEE :** 007-001-00-5

## 2. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

**État physique :** gaz liquéfié, odeur suffocante.  
**Températures caractéristiques :** fusion : -78°C - Ébullition : -33°C  
**Solubilité :** soluble dans l'eau, avec formation de l'ammoniaque.  
**Acidité :** pH 13 en solution aqueuse.  
**Densité :** gaz/air : 0,60

## 3. TYPES D'UTILISATION

**Industrie :** réactif de synthèse important.  
Fluide réfrigérant pour groupe froid industriel.  
**Laboratoire :** réactif pour analyses.

## 4. STOCKAGE ET MANIPULATION

### 4.1 Précautions

Gaz toxique et facilement inflammable.  
La manipulation et l'utilisation du gaz exigent des dispositifs de sécurité spéciaux.  
Respecter les précautions d'usage pour toute manipulation de bouteilles de gaz liquéfié.  
Stocker en bouteille d'acier, à l'extérieur des bâtiments et à l'abri du soleil.  
Tenir à l'écart des gaz comburants.

### 4.2 Matériaux de flaconnage

Bouteilles spéciales pour gaz comprimé ou liquéfié.  
Conserver uniquement dans les emballages d'origine, conformes aux indications du fabricant.

### 4.3 Réactions dangereuses

S'enflamme au contact avec des vapeurs d'acide nitrique.  
Combustion violente dans du dioxygène, avec risque d'explosion.  
Réagit avec le mercure pour former de l'hydroxyde de mercure, un composé explosif.

### 4.4 Produits de décomposition

Oxydes d'azote et vapeurs nitreuses toxiques.

### 4.5 Mesures individuelles de prévention

Porter blouse, lunettes. Manipuler de faibles quantités de gaz sous hotte aspirante.  
Porter des gants spéciaux pour la manipulation du gaz liquéfié (liquide cryogénique).

### 4.6 Mesures spéciales de protection

### 4.7 Mesures après fuite ou déversement accidentel

Porter des appareils de protection respiratoire isolants et autonomes.

### 4.8 Autres recommandations

Insérer dans les montages expérimentaux des flacons de garde contenant une solution concentrée d'hydroxyde de sodium comme liquide de barrage.

## 5. INFLAMMATION ET EXPLOSION

5.1 Points d'éclair : gaz facilement inflammable.

5.2 Température d'auto-inflammation : 630°C.

### 5.3 Dangers particuliers d'incendie ou d'explosion

Le gaz forme des mélanges explosifs avec l'air.

Limites d'explosion : inf. : 15 % et sup. : 28 % .

### 5.4 Moyens d'extinction

Poudre chimique sèche, eau pulvérisée.

### 5.5 Mesures particulières de protection dans la lutte contre l'incendie

Les intervenants seront équipés d'appareils de protection respiratoire isolants et autonomes.

### 5.6 Autres recommandations

## 6. TOXICOLOGIE

Gaz toxique. Provoque de graves brûlures au contact de la peau, des yeux et des voies respiratoires : œdèmes pulmonaires.

VLE : 50ppm.

CL50 (souris) = 2,94 mg/L.

## 7. PREMIERS SECOURS

Contact avec la peau : en cas de projection de l'ammoniac liquide, arroser la zone touchée immédiatement et abondamment avec de l'eau. Appliquer un pansement stérile. Consulter un médecin.

Contact avec les yeux : placer les yeux, en ouvrant bien les paupières, sous un robinet d'eau pendant 10 mn. Consulter un ophtalmologiste.

Inhalation accidentelle : évacuer au grand air. Pratiquer la ventilation respiratoire. Recourir aux secours médicaux urgents.

## 8. ENVIRONNEMENT

Rejets interdits dans l'air. Traitement par combustion.

## 9. INDICATIONS PARTICULIÈRES :

Date de mise à jour : 03/2000