

## Ammoniac et acide nitrique

par Jean-Paul MAZAUD,  
Heurtey Industries, Montreuil.

---

Dans le domaine de la chimie minérale lourde, les deux dernières décennies ont été caractérisées par l'apparition et la multiplication à travers le monde des unités géantes de production d'ammoniac et à moindre échelle, d'acide nitrique.

Dans les années 50, les ateliers de production d'ammoniac de 300 t/j étaient déjà considérés comme des ateliers de grande capacité ; actuellement il est classique de construire des ateliers de 1 000 t/j et 1 500 t/j d'ammoniac. La capacité de production mondiale est passée de 12 millions de tonnes d'azote en 1957 à plus d'une centaine de millions de tonnes en 1983 avec une progression prévisible de 6 % par an (Annexe 1).

Cet accroissement spectaculaire de la production d'ammoniac est dû à plusieurs facteurs étroitement liés :

L'ammoniac est la source principale d'azote assimilable, élément nutritionnel essentiel à la vie et la croissance des plantes. L'explosion démographique mondiale pose un peu partout le problème des ressources vivrières et la solution n'a pu être recherchée que dans l'accroissement des terres cultivables et dans l'amélioration des rendements par l'emploi massif d'engrais.

La réalisation de progrès techniques importants permet de construire des ateliers de très grande capacité tout en assurant la fiabilité de l'exploitation.

Enfin, depuis une dizaine d'années la disponibilité du gaz naturel un peu partout dans le monde a permis l'éclosion de nombreux ateliers de production parfois avantageusement situés dans des pays ayant de gros besoins de fertilisants comme l'Inde, parfois dans des régions faiblement agricoles mais où la transformation du gaz en ammoniac et engrais azotés plus faciles à transporter assure la valorisation du gaz, c'est le cas du Moyen-Orient.

Plus de 85 % de la production globale d'ammoniac est destinée à la production d'engrais azotés.

Que sont ces engrais azotés ?

— L'urée, dont la production s'est fortement accrue notamment en Extrême-Orient représente plus de 50 % du total des exportations mondiales d'engrais azotés.

— Les ammonitrates avec l'acide nitrique comme produit intermédiaire représentent environ 13 % du marché des engrais, puis le sulfate d'ammonium, en baisse, à environ 8 % du marché des engrais, enfin les engrais complexes azotés et phosphatés représentant quelques 19 % du marché des engrais.

Quelle est aujourd'hui la définition standard d'un atelier de production d'ammoniac ?

Tout d'abord, quelle est la matière première ?

— Le gaz naturel est de loin le plus utilisé ; on peut dire que plus de 90 % des ateliers d'ammoniac existant dans le monde sont alimentés en gaz naturel.

— Les naphtas ou essences légères : leur utilisation a pratiquement disparu du fait de leur coût élevé.

— Les fuels lourds : quelques unités utilisent cette matière première dans des installations à oxydation partielle à l'oxygène.

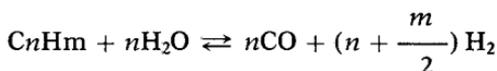
— Le charbon : quelques unités sont en service en Afrique du Sud, en Inde, en Chine, en Allemagne et aux U.S.A. mais le « boom » du charbon envisagé dans les années 80 n'a pas eu lieu.

Nous développerons ci-après les techniques de transformation du gaz naturel conduisant à l'hydrogène puis à l'ammoniac après combinaison avec l'azote de l'air.

La production d'hydrogène s'effectue principalement par les réactions de reformage des hydrocarbures par la vapeur d'eau, ainsi que par la conversion par la vapeur d'eau de l'oxyde de carbone produit. L'hydrogène ou le mélange hydrogène et azote est purifié de tous les composés oxygénés qui l'accompagnent avant d'être introduit dans le réacteur de synthèse de l'ammoniac.

Les réactions principales mises en œuvre sont les suivantes :

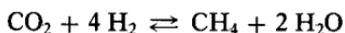
(1) Reformage endothermique des hydrocarbures :



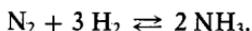
(2) Conversion du CO, exothermique :



(3) Méthanisation, exothermique :



(4) Synthèse d'ammoniac, exothermique :



Toutes ces réactions s'effectuent en présence de catalyseurs.

Une installation classique de production d'ammoniac par reformage de gaz naturel comporte les étapes décrites ci-après. La capacité de production standard la plus communément répandue est 1 000 t/j de  $\text{NH}_3$  aussi nous référerons-nous aux équipements typiques d'une telle installation (Annexe 3).

### DESULFURATION DU GAZ.

Les composés du soufre présents dans le gaz (souvent  $\text{H}_2\text{S}$ , mercaptans, COS) sont nocifs pour les catalyseurs de reformage et doivent être éliminés jusqu'à une teneur résiduaire inférieure à 0,1 ppm.

L'élimination des composés du soufre s'effectue par fixation de  $\text{H}_2\text{S}$  sur du catalyseur à base d'oxyde de zinc à une température de l'ordre de 350 °C. Il est généralement installé en amont de ces réacteurs, une hydrogénation catalytique sur catalyseur à base de cobalt-molybdène fonctionnant à 350 °C qui assure la transformation complète en  $\text{H}_2\text{S}$  de tous les composés du soufre contenus dans le gaz naturel.

La désulfuration s'effectue sous une pression de 38 bars.

### REFORMAGE.

Le reformage du gaz est conduit en deux étapes appelées reformage primaire et reformage secondaire ou post-combustion. Le reformage primaire consiste en un four dans lequel sont chauffés des tubes contenant un catalyseur à base de nickel.

Le mélange réactionnel contient le gaz naturel désulfuré et la vapeur d'eau dans un rapport tel que le nombre de moles d'eau par atome de carbone du gaz ( $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ ) soit de l'ordre de 3 à 4.

Ce mélange est préchauffé à 500 °C dans la zone de récupération de chaleur sur les fumées du four (zone de convection) avant d'être introduit dans les tubes contenant le catalyseur. La chaleur nécessaire à la réaction est apportée par une série de brûleurs alimentés en gaz naturel.

Les gaz sortent des tubes à environ 750-780 °C et contiennent encore environ 10 % vol. de CH<sub>4</sub>. Il faut noter qu'il est d'usage d'indiquer les analyses en % vol. ramené au gaz sec ; ce que nous ferons dans la suite de l'exposé.

Le gaz reformé est alors envoyé dans le réacteur de post-combustion où la réaction va se poursuivre en présence de catalyseur jusqu'à atteindre un taux résiduaire de méthane de l'ordre de 0,3 % vol. La chaleur nécessaire à la réaction est apportée par la combustion *in situ* d'une partie du méthane avec l'oxygène de l'air introduit dans l'appareil pour fournir l'azote nécessaire à la synthèse de l'ammoniac. Les gaz reformés sortent du réacteur à environ 950 °C sous 31 bars et contiennent par exemple 56,1 % H<sub>2</sub>, 12,9 % CO, 8 % CO<sub>2</sub>, 22,7 % N<sub>2</sub>, 0,3 % CH<sub>4</sub>.

La section reformage d'un atelier d'ammoniac représente une part importante de l'investissement total de l'atelier : de l'ordre du tiers. Un certain nombre de difficultés technologiques s'y trouve concentré du fait des hautes températures en présence d'hydrogène et de composés carbonés.

Le four de reformage est constitué généralement d'une ou plusieurs cellules ou chambres de combustion de forme parallélépipédique qui contiennent des rangées de tubes porte-catalyseur et sur les parois desquelles sont disposés les brûleurs qui assurent le chauffage des tubes. Les gaz réactants circulent de haut en bas, les brûleurs sont soit disposés sur la voûte du four, soit sur le fond, soit en rangées multiples sur les parois selon les types de four. Ces cellules constituent la zone de radiation du four. Les fumées sortent à environ 1 050 °C de cette zone de radiation et sont refroidies à 150-200 °C avant d'être rejetées à l'atmosphère fournissant ainsi une quantité de chaleur importante qui permet de réchauffer le gaz naturel, l'air de combustion des brûleurs, l'air de procédé, et de générer et surchauffer de la vapeur d'eau.

Les matériaux des tubes sont généralement des alliages austénitiques à forte teneur en Ni et Cr mis en œuvre par centrifugation. Les tubes ont un diamètre intérieur de l'ordre de 110 mm et une longueur de 11 m et sont au nombre de 200 pour un atelier standard de 1 000 t/j NH<sub>3</sub>.

La deuxième partie du reformage ou post-combustion s'effectue dans un réacteur catalytique constitué d'un récipient cylindrique vertical entièrement briqueté à l'intérieur contenant un catalyseur à base de nickel sur support d'aluminc. L'air de « procédé » est introduit en tête du réacteur et mélangé au gaz provenant du reformage primaire dans un dispositif spécial en acier réfractaire.

## CONVERSION.

La conversion du CO contenu dans le gaz s'effectue généralement en deux étages de réacteurs catalytiques.

Dans le premier étage appelé réacteur de conversion à haute température, la réaction s'effectue entre 360 et 440 °C en présence d'un catalyseur contenant du fer et du chrome. Les gaz reformés sont préalablement refroidis avant d'entrer dans le réacteur de conversion dans des générateurs de vapeur. Ces générateurs de vapeur sont des équipements d'une technologie délicate du fait des hautes températures de gaz et de la haute pression de la vapeur générée (100 bars à 130 bars).

Le gaz quittant le réacteur de conversion à haute température contient encore 2,5 à 3 % de CO et, après refroidissement à 200-220 °C par échange avec le système de génération de vapeur, il est envoyé en tête du réacteur de conversion à basse température où, en présence d'un catalyseur à base de cuivre, il réagit de façon à abaisser la teneur résiduaire en CO à environ 0,3 % vol.

A ce niveau de la ligne de préparation de gaz de synthèse, ce dernier contient  $N_2$ ,  $H_2$  et 18 à 20 % de  $CO_2$ , plus quelques traces de  $CH_4$  et CO. Il s'agit donc de décarbonater le gaz.

## DECARBONATATION.

L'élimination du  $CO_2$  est généralement réalisée par absorption dans un solvant : cette section est donc constituée d'un lavage du gaz par une solution. La plupart des ateliers existants utilisent des solutions aqueuses d'éthanolamines ou de carbonate de potassium activées par des composés organiques (glycine, éthanolamine) ou minéraux (anhydride arsénieux).

Le gaz à épurer est lavé sous pression (25 bars) à contre-courant dans des colonnes à garnissage par la solution régénérée. La solution usée est régénérée c'est-à-dire débarrassée du  $CO_2$  qu'elle a dissous par strippage(\*) à la vapeur d'eau à basse pression dans une autre colonne à garnissage.

Ces procédés dits chimiques requièrent beaucoup de chaleur pour le rebouillage de la solution générant ainsi la vapeur de strippage.

D'autres procédés d'usage plus récent utilisent des solvants organiques qui agissent en solvants physiques du  $CO_2$ .

L'absorption s'effectue à basse température et sous pression et la libération du  $CO_2$  dans le solvant est obtenue par détente.

---

(\*) Strippage : désorption par entraînement.

Du méthanol, des éthers de glycol, du carbonate de propylène sont utilisés dans divers procédés brevetés.

L'avantage de ces procédés « physiques » est qu'ils ne consomment pas de chaleur.

Le gaz de synthèse est épuré à environ une teneur de  $\text{CO}_2$  de 0,1 %, il contient essentiellement  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$  et des traces de méthane,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Les composés oxygénés doivent être éliminés car l'oxygène est nocif pour le catalyseur de synthèse d'ammoniac. Les oxydes de carbone sont traités catalytiquement par méthanisation en présence d'hydrogène et donc transformés en méthane. L'eau est éliminée par condensation et séparation lors de la compression du gaz de synthèse.

La composition du gaz de synthèse est alors proche de la stoechiométrie nécessaire à la synthèse de l'ammoniac : 75 %  $\text{H}_2$  25 %  $\text{N}_2$ , avec des traces de gaz inertes, méthane et gaz rares introduits avec l'air, sa pression est de l'ordre de 25 bars.

### SYNTHESE DE L'AMMONIAC.

La synthèse de l'ammoniac s'effectue sous forte pression en présence d'un catalyseur contenant du fer. La cinétique conduit à opérer cette réaction à une température relativement élevée (350 à 500 °C). Le rendement relativement bas de la réaction impose de recycler le gaz sortant du réacteur, qui contient encore beaucoup d'hydrogène et d'azote.

Aussi le schéma du procédé de synthèse d'ammoniac comprendra-t-il une boucle constituée :

- du réacteur catalytique,
- d'un appareillage de récupération de chaleur,
- du refroidissement du gaz, condensation et séparation de l'ammoniac produit,
- d'un compresseur de circulation,
- du réchauffage du gaz recyclé vers le réacteur.

Le gaz de synthèse frais d'appoint préalablement comprimé est introduit dans la partie condensation d'ammoniac de la boucle. Une purge continue permet d'éviter l'accumulation des gaz inertes dans la boucle. L'ammoniac est généralement soutiré à l'état liquide et refroidi à  $-33^\circ\text{C}$  pour envoi vers un stockage à basse pression (atmosphérique).

La pression de la boucle de synthèse est de l'ordre de 220 à 260 bars dans la plupart des ateliers existants. Le compresseur de synthèse est une machine très importante entraînée par une

turbine à vapeur qui développe une puissance d'environ 16 MW, par exemple, pour une synthèse d'ammoniac standard de 1 000 t/j.

Un groupe frigorifique fournit le froid nécessaire à la condensation de l'ammoniac.

Une tendance qui se développe dans les unités modernes est le fonctionnement à plus basse pression en boucle de synthèse (de 80 à 140 bars) permettant ainsi une économie non négligeable de l'énergie de compression, mais nécessitant par contre un volume plus important de catalyseur.

### **SCHEMA ENERGETIQUE, TENDANCES.**

La synthèse de l'ammoniac est forte consommatrice d'énergie et particulièrement d'hydrocarbures. Le coût de production de l'ammoniac est totalement dépendant du prix du gaz ou du pétrole. On raisonne habituellement en consommation énergétique par tonne d'ammoniac.

Les grands ateliers de production d'ammoniac construits entre 1965 et 1974 en France et dans le monde avaient une consommation énergétique de 9 500 à 11 000 thermies par tonne d'ammoniac, comptée en pouvoir calorifique inférieur (PCI) de l'hydrocarbure utilisé.

Après les crises pétrolières, un effort très important d'économie d'énergie a été réalisé : le dernier atelier mis en service en France en 1978 ne consommait plus que 8 400 thermies par tonne d'ammoniac. Des ateliers récents construits en Europe affichent 7 000 à 7 200 thermies par tonne d'ammoniac. Il n'est pas impensable de descendre en dessous des 7 000 voire jusqu'à 6 500 thermies par tonne d'ammoniac.

Ces gains ne sont pas le fruit de « révolutions » dans les processus de fabrication mais plutôt une optimisation de chacun des processus unitaires mis en œuvre par l'amélioration des catalyseurs et des matériels, par une recherche de l'optimum des conditions opératoires et une meilleure gestion de la récupération de chaleur et des pertes thermiques.

### **LES « PROCÉDES » DE FABRICATION D'AMMONIAC.**

Les processus unitaires entrant dans la fabrication de l'ammoniac font l'objet de brevets ou de « savoir-faire » propres à des sociétés spécialisées. Certaines sociétés dont la réputation s'est répandue à travers le monde associent leur nom à toute la ligne de fabrication, il s'agit souvent de producteurs d'ammoniac, de sociétés d'ingénierie, de fabricants de catalyseur. Nous citerons :

I.C.I. (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) - Grande-Bretagne.

A la fois producteur et fabricant de catalyseur.

KELLOGG - U.S.A.

Société d'ingénierie qui a réalisé une grande partie des unités modernes existant dans le monde en utilisant à l'origine le procédé I.C.I.

H. TOPSOE - Danemark.

Fabricant de catalyseur et inventeur d'un type de four de reformage et de réacteur de synthèse.

Après les grands, d'autres Sociétés :

\* Certaines ont eu de nombreuses références dans le passé telles que la SOCIÉTÉ CHIMIQUE de la GRANDE PAROISSE héritière de techniques de GEORGE CLAUDE pour la synthèse de l'ammoniac, A.P.C./CdF CHIMIE héritière des techniques de l'O.N.I.A. (Office National Industriel de l'Azote) pour les fours de reformage, AMMONIA CASALE pour la synthèse, en Italie.

\* D'autres proposent des innovations ou un savoir-faire réputé pour certaines parties. Parmi les plus connues, citons :

- C.F. BRAUN - U.S.A. — Société d'ingénierie pour la synthèse.
- FOSTER WHEELER - U.S.A. — Pour les fours de reformage.
- BENFIELD, UNION CARBIDE - U.S.A. — Décarbonatation.
- GIAMMARCO VETROCOKE - Italie. — Décarbonatation.
- SELEXOL, UNION CARBIDE - R.F.A. — Décarbonatation.
- RECTISOL, LURGI, LINDE - R.F.A. — Décarbonatation.

### L'ACIDE NITRIQUE

L'acide nitrique est devenu aujourd'hui une véritable « matière première » pour l'industrie chimique.

Son utilisation première reste la fabrication d'engrais azotés : c'est sous forme finale nitrique que la plante assimile l'azote par ses racines.

L'industrie des engrais consomme plus de 70 % de la production totale d'acide nitrique principalement dans la fabrication des ammonitrates et à échelle moindre dans la fabrication des engrais complexes par attaque nitrique des phosphates.

L'industrie des explosifs à base de nitrates d'ammonium, de nitrates organiques ou d'esters nitro-organiques consomme plus de 15 % de la production totale d'acide nitrique.

La chimie organique reste aussi un consommateur important d'acide nitrique, réaction de nitration, d'oxydation de composés organiques.

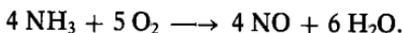
### PROCEDES DE FABRICATION.

Depuis plus de 50 ans, l'acide nitrique est produit selon les procédés d'oxydation de l'ammoniac.

Pratiquement, toutes les installations industrielles existant dans le monde utilisent cette voie.

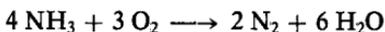
De nombreux procédés ont été développés ; tous utilisent le même principe de fabrication avec quelques variantes dans les conditions opératoires, et tous produisent de l'acide nitrique à une concentration comprise entre 50 et 70 % en poids.

L'ammoniac et l'air sont les matières premières. L'ammoniac gazeux est mélangé à l'air et converti en monoxyde d'azote NO à température élevée (800-900 °C) en présence d'un catalyseur qui contient généralement un métal noble (toile de platine rhodié) :



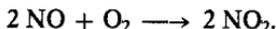
La réaction est exothermique, elle est très rapide et n'est pas fortement influencée par la température. D'autres réactions secondaires peuvent se produire mais cependant au moins 96 % de l'ammoniac est converti en NO.

Ces réactions :



sont exothermiques ; elles sont généralement fortement réduites en agissant sur les conditions opératoires, notamment en pratiquant un temps de contact du mélange gazeux sur le catalyseur extrêmement court (0,0003 sec).

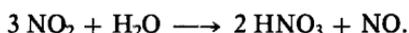
Les produits de la réaction d'oxydation de l'ammoniac, essentiellement NO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et vapeur d'eau, sont refroidis. La vapeur d'eau est condensée et les condensats séparés. Le monoxyde d'azote NO est oxydé en dioxyde d'azote par l'excès d'oxygène présent dans le mélange :



La réaction est exothermique, elle est relativement lente et est favorisée par une pression élevée et une basse température.

Une petite partie du dioxyde d'azote produit polymérise en N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Le dioxyde d'azote est absorbé dans l'eau selon la réaction exothermique suivante :



La réaction est assez lente ; le rendement en est amélioré par l'augmentation de la pression et l'évacuation de la chaleur libérée par la réaction. L'absorption s'effectue dans une colonne à plateaux où le gaz contenant le dioxyde d'azote est lavé à contre-courant par de l'eau pure en tête de colonne qui se charge en acide nitrique jusqu'au fond de la colonne. Le refroidissement se fait généralement par des serpents d'eau de refroidissement disposés à l'intérieur de la colonne.

Suivant les conditions de pression et de température d'absorption, l'acide est produit à une concentration de 55 à 69 % poids.

L'acide provenant de l'absorption est jaune ou brun du fait de  $\text{NO}_2$  dissous. On fait disparaître cette coloration par strippage de l'acide par un courant d'air comprimé dans une tour de blanchiment indépendante.

Parmi les conditions opératoires, la pression est celle qui sera prise en considération pour adapter la définition de l'atelier aux exigences de capacité, de rendement et de coût d'investissement : un atelier peut s'avérer être plus économique s'il est exploité en mono-pression, c'est-à-dire même niveau de pression pour la combustion de l'ammoniac et pour l'absorption. Par contre, dans d'autres cas, un atelier fonctionnant en bi-pression sera mieux adapté, combinant la basse ou moyenne pression pour l'oxydation de l'ammoniac et la haute pression pour l'absorption. Voir, en Annexe 2, les performances typiques d'un atelier de production en acide nitrique.

\* L'atelier mono-pression (Annexe 4) est généralement défini pour des pressions opératoires dites de « basse pression » (2 à 4 bars) ou de « moyenne pression » (4 à 8 bars). Il comporte habituellement :

- une évaporation d'ammoniac,
- un compresseur d'air,
- un réacteur d'oxydation d'ammoniac contenant les toiles de platine,
- une chaudière de récupération généralement intégrée dans le réacteur et produisant de la vapeur d'eau,
- refroidissement du gaz et condensation de la vapeur d'eau de réaction,
- une colonne d'absorption,
- une colonne de blanchiment.

Du fait de la mono-pression, le compresseur d'air est simple et peu coûteux, par contre la taille de la colonne d'absorption est importante et peut être un élément limitatif de la capacité de l'installation.

Il est d'usage de ne pas dépasser une capacité de 600 t/j compté en  $\text{HNO}_3$  100 % pour un atelier mono-pression.

Un atelier mono-pression rejette à l'atmosphère environ 500 à 1 000 ppm d'oxydes d'azote et souvent un traitement catalytique de gaz de queue additionnel est nécessaire.

\* L'atelier bi-pression (Annexe 5) présente les avantages de la basse pression pour l'oxydation de l'ammoniac et de la haute pression pour l'absorption.

La partie oxydation de l'ammoniac est semblable à celle d'un atelier mono-pression et fonctionne à une pression de 2 à 5 bars abs.

L'absorption s'effectue à une pression comprise entre 7 et 15 bars, les gaz nitreux sont donc comprimés entre les deux sections d'oxydation et d'absorption. A la sortie de la colonne d'absorption les gaz de queue sont détendus dans une turbine permettant la récupération d'énergie. Le groupe turbo-compresseur d'un atelier bi-pression est un ensemble complexe composé d'un compresseur d'air et d'un compresseur de gaz nitreux entraînés par une turbine de détente, une turbine à vapeur voire parfois par un moteur électrique, le tout sur la même ligne d'arbre. La pression élevée permet l'utilisation d'une seule colonne même pour des capacités de 1 500 à 2 000 t/j (comptée en acide pur).

Le rendement en absorption élevée, supérieur à 99,5 %, se traduit par le rejet à l'atmosphère de gaz de queue très pauvres en oxyde d'azote (moins de 200 ppm) et pratiquement invisibles, la pollution atmosphérique est insignifiante.

De nombreuses sociétés ont développé des technologies de production d'acide nitrique et leurs noms sont associés aux différents procédés disponibles sur le marché.

Parmi les procédés les plus connus, il faut citer :

En France :

- la SOCIÉTÉ CHIMIQUE de la GRANDE PAROISSE dont le procédé est utilisé un peu partout dans le monde et notamment pour les ateliers de très grande capacité en bi-pression.
- Le procédé RHÔNE-POULENC : issu du procédé PINTSCH BAMAG, possède de nombreuses références en mono-pression.

Les autres procédés les plus répandus sont :

- UHDE (R.F.A.) - WEATHERLY (U.S.A.) - STAMICARBON (Pays-Bas) - SUMITOMO (Japon) - MONTEDISON (Italie) - S.B.A. (Belgique).

D'autres sociétés développent pour leur propre usage des procédés ou plutôt des technologies de fabrication d'acide nitrique, par exemple la firme COFAZ en France.

### ACIDE NITRIQUE CONCENTRE (\*)

Le développement des dérivés nitrés de la chimie organique a beaucoup contribué à l'augmentation de la demande en acide nitrique concentré. Divers procédés ont été développés et mis en œuvre pour produire de l'acide à plus de 98 % poids de  $\text{HNO}_3$ .

Deux voies principales partant toutes deux de l'oxydation de l'ammoniac ont été utilisées :

- Voie directe : à partir des oxydes d'azote, le procédé est basé sur l'obtention directe d'acide nitrique subazéotropique à partir de  $\text{NO}_2$  ; il nécessite l'absorption des  $\text{NO}_x$  dans de l'acide azéotropique recyclé ; l'acide concentré est ensuite obtenu par distillation subazéotropique.

Ce procédé est relativement complexe et de mise en œuvre peu facile.

(Procédé SABAR (R.F.A.), Procédé ESPINDESA (Espagne).

- Voie indirecte : à partir d'acide nitrique dilué fabriqué de façon classique, la concentration est effectuée par absorption de l'eau de dilution par un tiers corps. L'acide sulfurique concentré est souvent utilisé (Procédé RHÔNE-POULENC, Procédé SCHOTT - R.F.A.) : l'acide nitrique dilué est mélangé à l'acide sulfurique à 98 % dans une colonne, un appoint de chaleur est nécessaire pour vaporiser l'acide nitrique ; le procédé emploie une grande quantité d'acide sulfurique que l'on doit reconcentrer.

D'autres procédés (HERCULES POWDER) utilisent une solution concentrée de nitrate de magnésium comme agent déshydratant.

Les ateliers de production d'acide nitrique concentré sont généralement de petite capacité (de quelques tonnes à quelques dizaines de tonnes d'acide par jour). Le procédé développé par RHÔNE-POULENC se présente ainsi, selon le schéma en Annexe 6 :

---

(\*) *N.D.L.R.* : Le terme utilisé dans l'enseignement pour un acide de titre en masse de 98 % est acide nitrique fumant.

L'acide nitrique concentré est obtenu à partir d'acide nitrique dilué par rectification en présence d'acide sulfurique concentré, déshydratant qui évite la formation de l'azéotrope  $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}$ .

L'unité opère sous pression atmosphérique à des températures se situant entre 20 et 180 °C. La majorité des équipements sont en verre, quelques-uns font appel à d'autres matériaux résistant à la corrosion : tantale, alliages spéciaux, matières plastiques.

Le mélange  $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4$  est rectifié dans une colonne de distillation où la température maximum se situe à environ 180 °C.

Les vapeurs nitriques s'échappant de la colonne sont condensées. L'acide à 99 %  $\text{HNO}_3$  recueilli est ensuite blanchi par dégazage à l'air.

L'acide sulfurique dilué qui a fixé l'eau provenant de l'acide nitrique dilué est dégazé, puis envoyé vers un module de reconcentration avant son recyclage dans le procédé. Cette reconcentration peut être évitée si l'unité se trouve à proximité d'un atelier produisant ou utilisant de l'acide sulfurique, car, dans ce cas, l'acide sulfurique dilué est expédié vers les installations sulfuriques où il est utilisé tel quel, sans précaution particulière, en raison de sa dénitrification totale.

Les gaz de queue sont épurés par lavage à l'eau et à l'acide dilué avant leur rejet à l'atmosphère.

---

## ANNEXE 1

**REPARTITION DES CAPACITES  
DE PRODUCTION D'AMMONIAC DANS LE MONDE**

(janvier 1985)

---

Capacité de production mondiale : environ 131 millions de tonnes NH<sub>3</sub> par an

	Millions de tonnes NH <sub>3</sub> par an
	-----
- MARCHE COMMUN .....	<u>14,80</u>
dont FRANCE .....	<u>3,18</u>
- Autres pays d'EUROPE de l'OUEST .....	<u>3,57</u>
- Pays à économie planifiée ...	<u>54,35</u>
dont URSS .....	<u>30,78</u>
CHINE .....	10,39
- AMERIQUE du NORD .....	<u>25,58</u>
dont U.S.A. ....	<u>18,87</u>
- AMERIQUE CENTRALE et AMERIQUE du SUD .....	<u>4,22</u>
- AFRIQUE .....	<u>4,81</u>
- MOYEN-ORIENT - GOLFE .....	<u>3,38</u>
- ASIE et OCEANIE .....	<u>20,4</u>
dont l'INDE .....	<u>8,1</u>

---

## ANNEXE 2

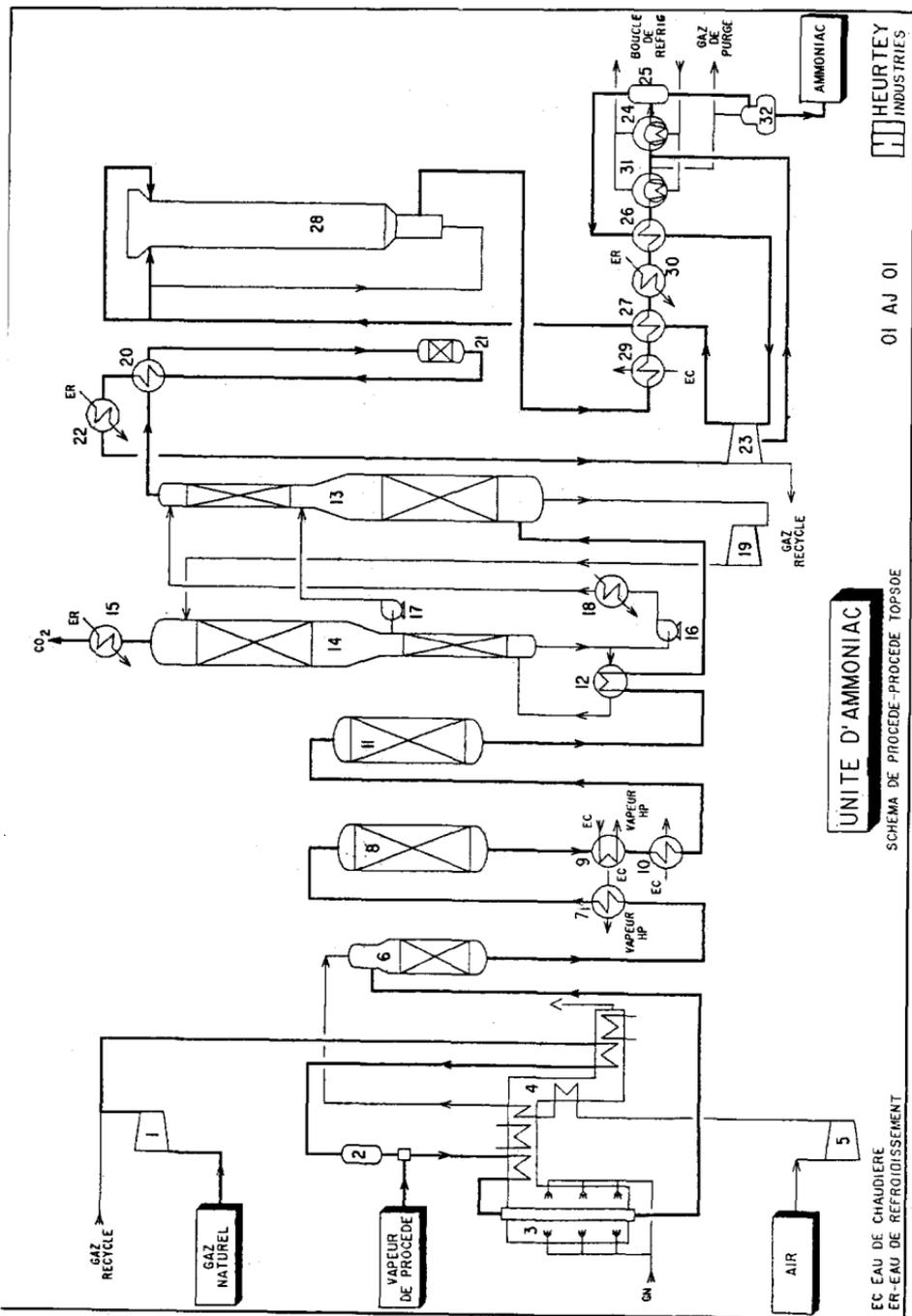
**PERFORMANCES TYPQUES  
D'UN ATELIER DE PRODUCTION D'ACIDE NITRIQUE**

	ATELIER MONO-PRESSION	ATELIER BI-PRESSION
. Pression opératoire bar abs.	8	4 - 10
. Acide produit .....	56 % poids	56 % poids
. Consommation (par tonne d'acide compté pur) :		
- Ammoniac .....	282 kg	280 kg
- Eau de procédé .....	310 kg	310 kg
- Eau de refroidissement ... ( $\Delta t = 10^{\circ}\text{C}$ )	140 m <sup>3</sup>	140 m <sup>3</sup>
- Energie électrique .....	9 kWh	9 kWh
- Platine .....	140 mg	90 mg
. Vapeur exportée (par tonne d'acide compté pur) .....	650 kg	600 kg
. Oxydes d'azote dans les rejets	500 ppm vol.	150 ppm vol.

ANNEXE 3**AMMONIAC**Liste d'équipements principaux

les repères renvoient au schéma 01 AJ 01.

- |                                 |                                    |
|---------------------------------|------------------------------------|
| 1. COMPRESSEUR DE GAZ NATUREL   | 24. REFRIGERATEUR SECONDAIRE       |
| 2. SECTION DE DESULFURATION     | 25. SEPARATEUR HP                  |
| 3. FOUR DE REFORMAGE            | 26. ECONOMISEUR FROID              |
| 4. ZONE DE CONVECTION           | 27. ECONOMISEUR CHAUD              |
| 5. COMPRESSEUR D'AIR DE PROCEDE | 28. REACTEUR DE SYNTHESE           |
| 6. REACTEUR DE POST-COMBUSTION  | 29. RECHAUFFEUR D'EAU DE CHAUDIERE |
| 7. CHAUDIERE DE RECUPERATION HT | 30. REFROIDISSEUR HP               |
| 8. REACTEUR DE CONVERSION HT    | 31. REFRIGERATEUR PRIMAIRE         |
| 9. CHAUDIERE DE RECUPERATION BT | 32. BALLON DE DEGAZAGE MP.         |
10. PRECHAUFFEUR D'EAU DE CHAUDIERE AVAL CONVERSION
  11. REACTEUR DE CONVERSION BT
  12. REBOUILLEUR DE REGENERATION
  13. ABSORBEUR
  14. REGENERATEUR
  15. REFROIDISSEUR DE CO2
  16. POMPE DE SOLUTION REGENERE
  17. POMPE DE SOLUTION DEMI-REGENERE
  18. PRECHAUFFEUR D'EAU SUR SOLUTION
  19. TURBINE HYDRAULIQUE DE DETENTE
  20. ECONOMISEUR DE METHANATION
  21. REACTEUR DE METHANATION
  22. REFROIDISSEUR FINAL DE METHANATION
  23. COMPRESSEUR DE SYNTHESE



UNITE D'AMMONIAC

SCHEMA DE PROCEDE-PROCEDE TOPSOE

01 AJ 01



EC EAU DE CHAUDIERE  
ER-EAU DE REFOUILLISSEMENT

**ANNEXE 4****ACIDE NITRIQUE****Procédé Rhône-Poulenc (mono-pression)**

CW Eau de refroidissement

BW Eau de chaudière

1. Filtre à air
2. Compresseur d'air
3. Vaporiseur d'ammoniac
4. Surchauffeur d'ammoniac
5. Filtre à ammoniac
6. Mélangeur air/ammoniac
7. Brûleur
8. Surchauffeur de vapeur
9. Chaudière de récupération
10. Echangeur gaz/gaz
11. Préchauffeur d'eau de chaudière
12. Condenseur
13. Ballon chaudière
14. Réchauffeur gaz de queue
15. Colonne d'oxydo-absorption
16. Colonne de blanchiment
17. Réacteur D.C.A.
18. Turbine d'expansion de gaz de queue
19. Turbine à vapeur

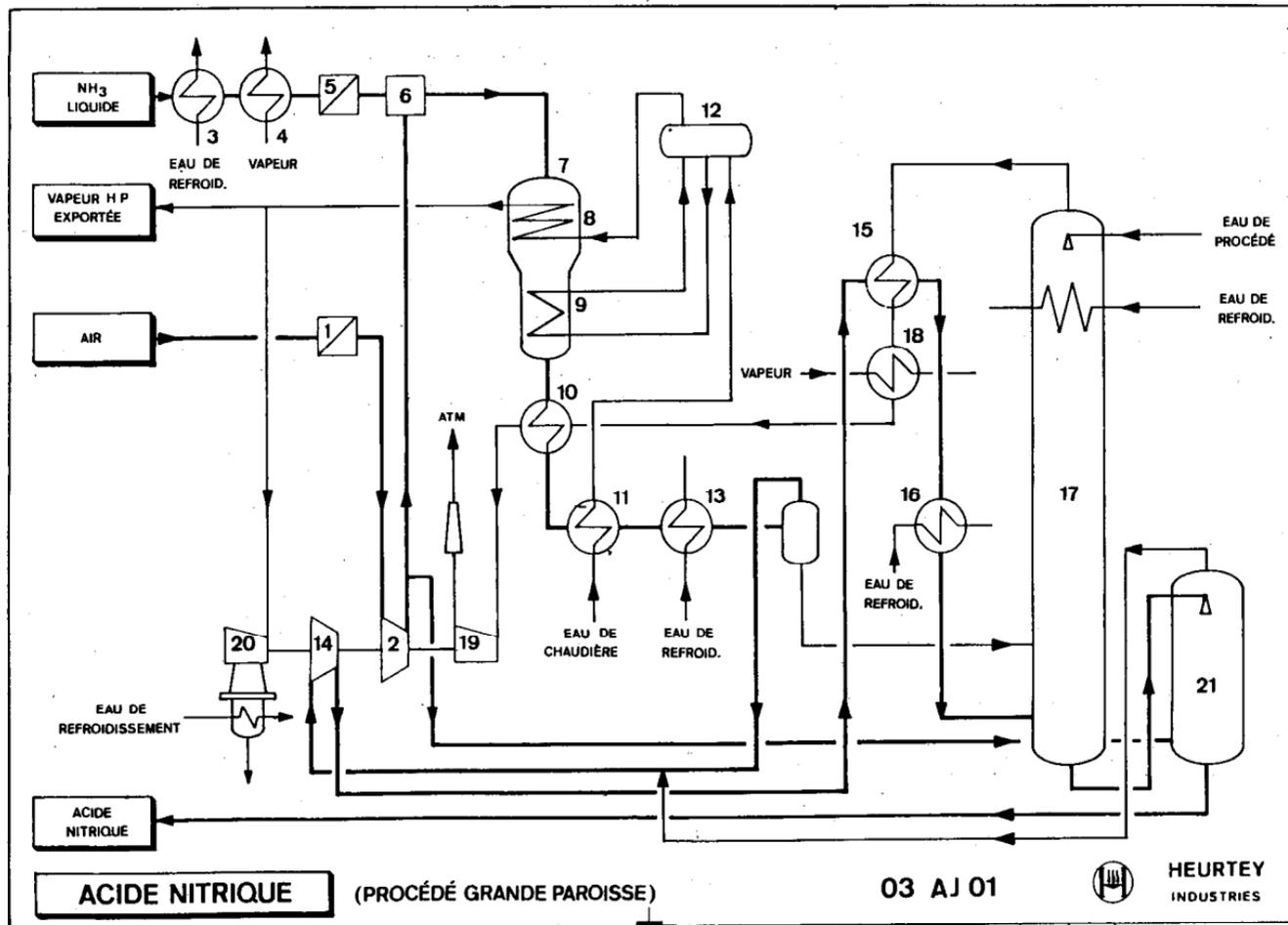


**ANNEXE 5**  

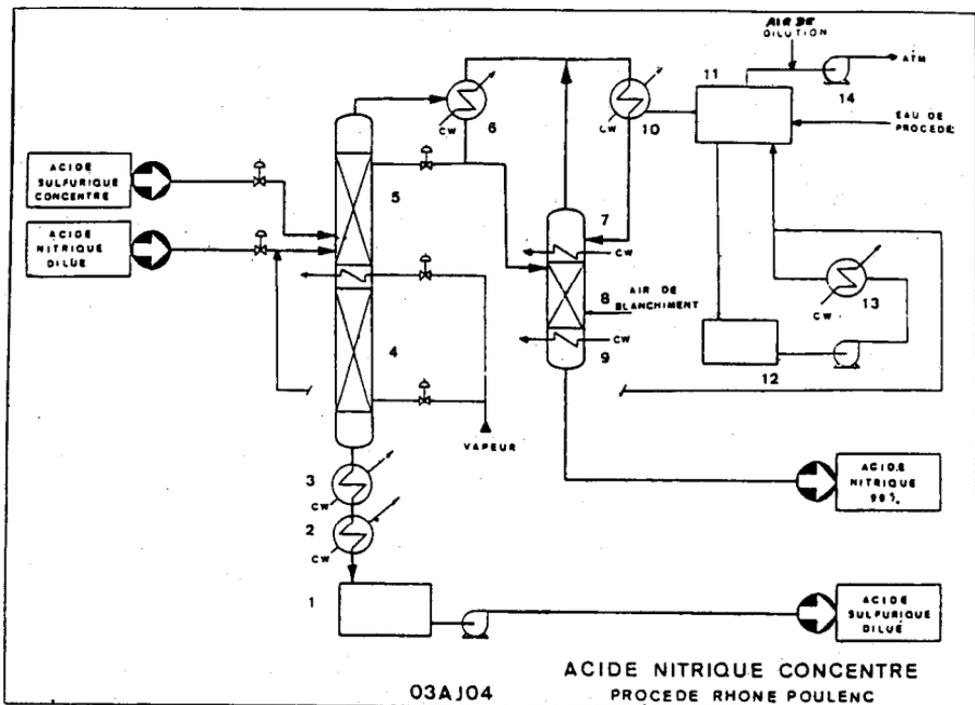
---

**ACIDE NITRIQUE****Procédé Grande Paroisse (bi-pression)**

1. Filtre à air
2. Compresseur d'air
3. Evaporateur d'ammoniac
4. Surchauffeur d'ammoniac
5. Filtre à ammoniac
6. Mélangeur air/ammoniac
7. Brûleurs
8. Surchauffeur de vapeur
9. Chaudière de récupération
10. Echangeur HT
11. Economiseur
12. Ballon de vapeur
13. Condenseur BP
14. Compresseur de gaz nitreux
15. Echangeur BT
16. Condenseur HP
17. Tour d'absorption
18. Réchauffeur de gaz de tête
19. Turbine de détente des gaz de tête
20. Turbine à vapeur
21. Dénitreur



## ANNEXE 6

**Repères des équipements.**

CW: Eau de refroidissement.

- 1: Bac collecteur d'acide sulfurique dilué.
- 2: Refroidisseur d'acide sulfurique dilué.
- 3: Refroidisseur d'acide sulfurique dilué.
- 4 et 5: Colonne de déshydratation.
- 6: Condenseur d'acide nitrique.
- 7: Refroidisseur de gaz de queue.
- 8: Colonne de blanchiment.
- 9: Refroidisseur d'acide nitrique concentré.
- 10: Refroidisseur de gaz de queue.
- 11: Bac collecteur d'acide nitrique dilué.
- 13: Refroidisseur d'acide nitrique dilué.
- 14: Ventilateur d'exhaure.