

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des sciences de l'ingénierat Année 2018
Département Génie des procédés

MÉMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MASTER**

**Contrôle de la température des gaz sortie économiseur afin d'améliorer
le rendement d'absorption au niveau de la colonne
UNITE ACIDE NITRIQUE - FERTIAL ANNABA -**

Option : Génie chimique

**Présenté par
BOUAZIZ YUCEF**

DIRECTEUR DE MÉMOIRE: Samar Med Elhadi Prof.Université B.M-Annaba

Devant le jury :

Président:	Samar Med Elhadi	Prof. Université BM-Annaba
Examineur:	Djarad Souad	Prof. Université BM-Annaba
Examineur:	Guillane Sara	Dr. Université BM-Annaba

Remerciement

En préambule à ce mémoire nous remercions **ALLAH** qui nous aide et nous donne la patience et le courage qui nous ont permis d'arriver là où nous sommes.

En premier lieu, Je tiens à remercier chaleureusement mes parents pour leur amour et leur soutien constant.

Deuxièmement, je tiens à remercier sincèrement mon directeur de mémoire, Monsieur le Pr. **SAMAR MED EL HADI** pour l'écoute et la disponibilité durant la réalisation de ce mémoire, Je suis reconnaissant pour le temps qu'il m'a consacré tout au long de l'expérience enrichissante qu'il m'a permis, sachant répondre à mes questions; sans oublier son encadrement et sa participation au cheminement de ce travail.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail Et de l'enrichir par leurs propositions.

J'exprime toute ma reconnaissance et gratitude à l'administration et à l'ensemble du corps ingénieurs du complexe FERTIAL pour leurs efforts à nous garantir la continuité et l'aboutissement de ce programme de Master.

Je remercie enfin tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué à la réussite de ce travail et qui n'ont pas pu être cités ici.

Dédicace

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

A mes chères sœurs pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

A mes chers petits frères Zinou et Moncef pour leur appui et leur encouragement.

A toute ma famille, tous mes amis et toute ma promotion pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible.

Merci d'être toujours là pour moi.

Résumé

L'acide nitrique est fabriqué par lavage à l'eau (solvant) du gaz NO_2 dans une colonne à plateaux. Le phénomène d'absorption dépend de plusieurs paramètres opératoires tels que la concentration de l'acide, le débit de solvant, le nombre de plateaux de colonne et en particulier la température du gaz NO_2 entrée colonne. Toute augmentation de la température de ce gaz engendre une diminution du rendement d'absorption, car plus la température du gaz augmente, plus la solubilité du gaz NO_2 dans l'eau diminue. A cet effet, le contrôle de la température du gaz est primordial.

Notre thème s'articule sur les techniques et les méthodes nécessaires pour veiller à ce que la température du gaz entrée colonne ne dépasse pas $55\text{ }^\circ\text{C}$ (température optimale) donnant un bon rendement d'absorption et cela depuis sa sortie de l'économiseur.

Liste Des tableaux

Numéro du tableau	Titre du tableau	Page
Chapitre I		
Tableau 1	Production des différents produits fabriqués	4
Tableau 2	Les polluants et leur sources principales	6
Tableau 3	Les polluants et leur effets sur la santé et l'environnement	12
Tableau 4	Caractéristiques du catalyseur Pt-Rh.	18
Chapitre II		
Tableau 1	Composition des gaz entrant dans le convertisseur	38
Tableau 2	Composition du gaz sortant de la chaudière de récupération et entrant au refroidisseur	43
Tableau 3	Composition du condensat	48
Tableau 4	Composition du mélange gazeux sortant du condenseur	48
Tableau 5	Composition des gaz dans l'air secondaire	57
Tableau 6	Composition des gaz entrant dans la zone d'oxydation	57
Tableau 7	Composition des gaz sortant de la zone d'oxydation et entrant dans la zone d'absorption	59
Tableau 8	Composition des gaz sortants de la colonne d'absorption	63
Chapitre III		
Tableau 1	Valeurs des C_{p_i} des gaz entrant dans la colonne à une température de 328 K	68
Tableau 2	Valeurs des C_{p_i} des gaz entrant dans la colonne à une température de 336 K	69

Liste Des Figures

Numéro de la figure	Titre de la figure	Page
Chapitre I		
Figure 1	Situation géographique de l'entreprise (Fertial-Annaba).	2
Figure 2	Cibles des polluants sur l'organisme	13
Figure 3	Section de filtration et compression de l'air	19
Figure 4	Filtration et évaporation de l'ammoniac	20
Figure 5	Les toiles en platine (oxydation)	22
Figure 6.a	Le réacteur catalytique de conversion	23
Figure 6.b	Le réacteur catalytique d'oxydation de l'ammoniac	23
Figure 7	Groupe de génération de vapeur	26
Figure 8.a	La colonne d'absorption (NC2050)	29
Figure 8.b	La colonne d'Oxydation-absorption	29
Chapitre II		
Figure 1	Sortie des gaz nitreux	34
Figure 2	Entrée et sortie de l'eau de refroidissement Au niveau de l'économiseur	34
Figure 3	Simulation de la section évaporation-conversion montrant la température de sortie des gaz nitreux	34
Figure 4	Proposition de la régulation et du contrôle de la température des gaz sortie économiseur	37
Figure 5	Bilan matière global, zone d'absorption.	37
Chapitre III		
Figure 1	Bilan enthalpique de la colonne d'absorption NC2050	66

Table Des Matières

Résumé	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
	Page
Introduction générale	01
Chapitre I. Présentation du complexe et pollution par les NO_x.	
I.1. Présentation de l'entreprise FERTIAL	
I.1.1. Historique	02
I.1.2. Situation géographique.....	02
I.1.3. Présentation du complexe ASMIDAL.....	03
I.1.3.1.FERTIAL.....	03
I.1.3.2.KIMIAL (STPP).....	03
I.1.3.3.SOMIAS.....	03
I.1.3.4.ASFERTRADE.....	03
I.1.4. Production de l'entreprise	04
I.1.5. Exportation	04
I.1.6. Objectifs de l'entreprise	04
I.2. Pollution atmosphérique par les gaz NO_x	
I.2.1. Introduction	05
I.2.2. Définition	05
I.2.3. Sources de pollution de l'air	05
I.2.4. Généralités sur les oxydes d'azote NO et NO ₂	06
I.2.4.1 Oxyde nitrique NO	06
I.2.4.2 Le peroxyde d'azote NO ₂	07
I.2.5. Sources des NO _x	07
I.2.6. Impact des NO _x	08
I.2.6.1 Impact combinés du NO _x avec certain éléments de l'atmosphère.....	08
I.2.6.1.1 L'ozone.....	08
I.2. 6.1.2 Pluies acides.....	09
I.2.6.2. Sur les végétaux	09

I.2.6.3. Sur les animaux.....	10
I.2.7. Impact de l'exposition aux oxydes d'azote	10
I.2.7.1. Mécanisme d'intoxication.....	10
I.2.7.2. Expositions accidentelles et industrielles	10
I.2.7.3. Exposition et concentrations environnementales.....	11
I.2.7.3.1. Concentration de fond	13
I.2.7.3.2. Concentrations urbaines.....	13
I.2.8. Solutions.....	14
I.2.8.1. Techniques d'élimination des NOx	14
I.2.8.1.1. L'adsorption	14
I.2.8.1.2. L'absorption Gaz-liquide.....	15
Conclusion	15
I.3. Description du procédé de fabrication d'acide nitrique	
I.3.1. Généralités	16
I.3.2. Description du procédé de production d'acide nitrique	16
I.3.2.1. Filtration et compression de l'air	16
I.3.2.2. Evaporation de l'ammoniac et mélange air-ammoniac	17
I.3.2.3. Filtration du mélange air/ammoniac	18
I.3.2.4. Conversion de l'ammoniac.....	18
I.3.2.5. Chaudière de récupération	24
I.3.2.6. Oxydation – absorption et blanchiment	27
I.3.2.7. Réduction des oxydes d'azotes (les gaz de queue)	30
I.3.4. Armoire d'analyse.....	31
Chapitre II. Bilan matière de l'unité acide nitrique et étude de la problématique.	
II.1. Problématique.....	33

II .2. Bilan de matière à partir du réacteur de conversion jusqu'à la sortie de la colonne d'absorption.....	35
II.2.1. Section de conversion	35
II.2.2. Section de refroidissement des gaz nitreux	43
II.2.2. 1. Etude de l'augmentation de la température des gaz sortie économiseur.....	49
II.2.2. 1.a. Cacul du débit d'eau de refroidissement nécessaire pour avoir une température de sortie de 200 °C	49
II.2.2. 1.b. Calcul des surfaces d'échanges.....	50
II.2.2. 1.c. Proposition	52
Conclusion	52
II.2.3. Zone d'oxydation	54
II.2.4. Zone d'absorption.....	59
Conclusion	64
Chapitre III. Influence de la température d'entrée des gaz dans la colonne d'absorption	
III. Bilan enthalpique au niveau de la colonne d'absorption.....	66
III.1. Calcul des enthalpies des gaz entrant dans la colonne	67
III.1. 1. pour une Température gaz entrée colonne : 55 °C	67
III.1.2. pour une Température gaz entrée colonne : 63 °C	68
III.2. Calcul de l'enthalpie de l'eau de procédé (solvant) à une température De 28 °C (la marche actuelle).....	70
III.3. Calcul de l'enthalpie de l'acide nitrique à 57%	71
III.4. Calcul des températures des gaz sortant de la colonne pour des températures d'entrée de 55°C et 63 °C	71
Conclusion.....	72
Perspectives.....	72
Conclusion générale	73
Références bibliographiques.....	74

Annexes

Introduction générale :

L'air est un mélange de gaz constituant l'atmosphère, il est l'élément le plus important et vital pour toutes formes de vie sur terre. Chaque individu respire environ 15000 L d'air par jour.[1] malheureusement la mauvaise qualité de l'air engendre des problèmes majeurs dans la nature et au niveau de la santé humaine. De nos jours, la pollution représente l'un des défis les plus importants à cause de la mauvaise qualité de l'air due principalement au progrès technique et ses émissions de gaz, à titre d'exemple les oxydes d'azote NO_x qui font partie des gaz responsables de ce phénomène. Les conséquences graves de la pollution sur la vie humaine et la nature exigent la recherche de solutions immédiates pour minimiser le taux d'émissions des gaz.

La source principale des émissions des NO_x est au niveau de l'industrie, l'unité d'acide nitrique HNO₃ du complexe FERTIAL en est un exemple, cette usine dégage des quantités très importantes de NO_x dues à la production de l'acide nitrique nécessaire pour l'élaboration des mélanges de fertilisation. Donc il est très important de baisser le taux d'émission des NO_x à des normes écologiques admissibles par l'environnement.

Au niveau de l'unité d'acide nitrique où j'ai effectué mon stage, le problème majeur que j'ai observé c'était la mauvaise absorption des gaz NO_x dans la colonne d'absorption dont les gaz NO_x entrent à une température plus élevée ce qui cause le problème de solubilité du NO₂ dans la colonne entraînant une diminution du rendement d'absorption et donc une surcharge en NO₂ pour le réducteur (pollution par les NO_x non absorbés) . Le but principal de mon mémoire est de chercher les solutions possibles pour baisser la température jusqu'à 55 °C afin d'obtenir le meilleur rendement d'absorption.

Le mémoire est structuré de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré à la pollution atmosphérique par les NO_x, ses principales sources d'émission, ses effets, et les solutions à apporter ; et aussi la description du procédé de fabrication d'acide nitrique et les diverses sections qu'il comporte.

Le deuxième chapitre comporte le calcul des bilans matières à partir du réacteur de conversion jusqu'à la sortie de la colonne d'absorption avec l'étude de la problématique.

Le troisième chapitre présente l'étude de l'Influence de la température d'entrée des gaz dans la colonne d'absorption en faisant un bilan enthalpique au niveau de la colonne d'absorption et à la fin on terminera par une conclusion générale.

Chapitre I

Présentation du complexe et pollution par les NO_x

I.1. Présentation de l'entreprise

I.1.1. Historique

Le complexe d'engrais phosphatés et azotés d'Annaba a été construit en 1972 par la société **SONATRACH** dans le but de satisfaire les besoins du pays en fertilisants et éventuellement exporter les excédents.

En 1985 suite à la restructuration de **SONATRACH**, **ASMIDAL** a été créée pour prendre en charge la production, la commercialisation et le développement des activités en engrais.

En 1997 **L'E.P.E ASMIDAL** a retenu dans son plan de restructuration la filialisation des deux plates-formes de production d'Annaba et d'Arzew, c'est ainsi qu'en l'an 2000 les filiales Alzofert (**Arzew**) et Fertial (**Annaba**) ont vu le jour.

Le 04/08/2005, **ASMIDAL** et le **Groupe Vilar Mir** (Espagnol) ont conclu un accord de partenariat pour les deux plates-formes (**Arzew**) et (**Annaba**) réservant une majorité de 66% à la partie espagnole.

I.1.2. Situation géographique (Voir figure 1)

L'usine est située à 04 km à l'est de la ville d'Annaba, elle est limitée par : l'Oued Seybouse et la cité Sidi Salem à l'Est, la cité Seybouse à l'Ouest, la mer méditerranéenne au Nord, la route nationale n°44 et la plaine de Annaba au Sud.



Fig.I.1 : Situation géographique de l'entreprise (Fertial-Annaba).

I.1.3. Présentation du complexe ASMIDAL

Le complexe comporte les filiales suivantes :

I.1.3.1. FERTIAL

Divisée en 02 plates formes (direction EST - ANNABA et direction OUEST-ARZEW).La plate-forme EST -Annaba produit des engrais phosphatés et azotés. Elle comprend deux zones :

A)- zone sud : (Engrais phosphatés)

Lancée le 03/03/1969 en coopération avec la société française *Krebs*, elle est entrée en production le 15/05/1972.

Elle comprend :

1. Atelier simple super phosphaté *SSP*).
2. Atelier des engrais *NPK*.

B)-Zone nord :(Engrais azotés)

Créée en 1975 en coopération avec la société *Creusot Loire Kellogg* et *Krebs*, elle est entrée en production en 1982 (unité acide nitrique et nitrate d'ammonium). L'unité ammoniacale est entrée en production en 1987.

Elle comprend :

1. Centrale utilité I, II : alimentation du complexe en eau vapeur, gaz naturel.
2. Unité d'ammoniac NH_3 : sa capacité de production est de 100 tonnes /jour.
3. Unité d'acide nitrique HNO_3 : sa capacité de production est de 800 tonnes /jour.
4. Unité de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 : sa capacité de production est de 1000 tonnes /jour.
5. Installation de manutention et de stockage.

I.1.3.2. KIMIAL (STPP): Production de tripoly-phosphate de sodium avec une capacité de 120 tonnes/jour.

I.1.3.3. SOMIAS : Somias s'occupe de la maintenance industrielle-réparation de tous types d'équipements industriels et de tous travaux de Maintenance.

I.1.3.4. ASFERTRADE : Elle est chargée de la distribution de tous types d'engrais produits et commercialisés par le groupe ASMIDAL sur le marché national.

I.1.4. Production de l'entreprise : les différents produits fabriqués sont regroupés dans le tableau suivant :

Unités	Capacité (tonnes /an)
Engrais phosphatés (NPK - TSP)	550 000
Super simple phosphate SSP	40 000
Ammoniac NH ₃	330000
Acide nitrique NHO ₃	264 000
Nitrate d'ammonium NH ₄ NO ₃	330 000

Tableau I.1. production des différents produits fabriqués

I.1.5. Exportation

- **NH₃ :** exporté vers l'Espagne, France, Italie, Grèce, Belgique, Cuba, grand Bretagne, Turquie et Maroc.
- **UAN (urée acide nitrique) :** France, Espagne et USA.
- **Nitrate:** Tunisie et Maroc.
- **SSP (simple super phosphate) :** Maroc, Grèce, France, Italie et Brésil.

I.1.6. Objectifs de l'entreprise

Dans le cadre du développement économique et social du pays, l'entreprise est chargée de :

- Promouvoir et développer l'industrie des engrais.
- Exploiter, gérer et rentabiliser les moyens humains, matériels et financiers, dont elle dispose en vue de :
- Satisfaire le marché en matière d'engrais pour l'amélioration du rendement de l'agriculture.
- Développer la coopération dans le cadre de la diversification des partenaires afin de mieux assurer la continuité de la production.

I.2. Pollution atmosphérique par les NOx

I.2.1. Introduction

De tous les milieux avec lesquels l'homme est en contact, l'atmosphère est le seul auquel il ne peut se soustraire. C'est aussi le milieu avec lequel il a les échanges les plus importants: chaque individu respire environ 15000 l d'air par jour. L'air est indispensable à la vie, mais il peut aussi avoir des effets nocifs si sa qualité est mauvaise. [1]

I.2.2. Définition

Le conseil européen réuni le 14-09-1967 lui donne la définition suivante : « il y a pollution de l'air lorsque la présence d'une substance étrangère ou une variation importante dans la proportion de ses constituants est susceptible de provoquer un effet nuisible compte tenu des connaissances scientifiques du moment ». [2]

Et D'après la loi sur l'air du 30 décembre 1996, la pollution de l'air peut être définie comme l'introduction par les activités humaines, dans l'atmosphère et les espaces clos, des substances présentant des risques pour la santé et les écosystèmes d'influences sur le climat et de provoquer des nuisances olfactives. [3]

I.2.3. Sources de pollution de l'air

Pour mieux connaître et maîtriser la pollution de l'air, il est nécessaire de savoir quelles sont les sources de pollution, de les identifier et les quantifier.

On peut mettre en évidence trois principales sources de pollution :

- la circulation automobile.
- les installations industrielles (activités métallurgiques, pétrochimie, chimie, usine d'incinération...).
- les installations de combustion (chauffage, production d'énergie...).

Il ne faut cependant pas oublier les sources domestiques et agricoles qui participent elles aussi à la pollution atmosphérique.

La pollution atmosphérique peut avoir une **origine naturelle** : éruption volcanique, incendies spontanés, zones de marais... [1]

Polluants	CO	CO₂	NO_x	SO₂
Sources principales	Véhicules, installations de combustion, chauffage	Véhicules, chauffage, combustions diverses	Véhicules, industries	Chauffage, industries, diverses combustions, diesels

Polluants	O₃	Pb	Poussières	COV (hydrocarbures, HAP, BTX, aldéhydes)
Sources principales	Polluant secondaire issu de réactions chimiques et photochimiques entre les NO _x et les hydrocarbures	Véhicules	Véhicules diesels (particules fines), combustions	Véhicules, industries, sources de combustion, solvants, colles...

Tableau.I.2. Les polluants et leur sources principales (source: L'APPA, Association pour la prévention de la pollution atmosphérique)

I.2.4. Généralités sur les oxydes d'azote NO et NO₂

Seuls deux oxydes d'azote jouent un rôle important dans la pollution atmosphérique : l'oxyde nitrique NO et le peroxyde NO₂. Quoique leur réactivité soit différente, il est fréquent de raisonner sur leur somme, en équivalent en NO₂, qu'on caractérise par le terme NO_x [8]. Le concept de NO_x comprend tous les oxydes d'azote connus : NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, N₂O. Toutefois le NO reste le produit majoritaire (90-95%) [4].

I.2.4.1 Oxyde nitrique NO

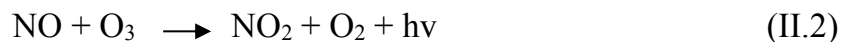
C'est un gaz incolore, généralement soluble dans l'eau. Il se forme à haute température dans les phénomènes de combustion, en particulier par combinaison, dans la flamme entre l'azote et l'oxygène. L'oxyde nitrique NO se transforme

lentement dans l'atmosphère en peroxyde d'azote NO₂. Il est assez stable à haute température. De plus il se forme des quantités importantes dans la nature par l'intermédiaire d'un certain nombre de processus biologique [5].

I.2.4.2 Le peroxyde d'azote NO₂

Gaz brun-orange à l'odeur caractéristique, puissant oxyde et corrosif, Il est irritant et très toxique notamment par action directe sur les poumons. Dans les installations de combustion, il n'est pas produit directement, mais résulte de l'oxydation lente de NO dans l'atmosphère, comme on l'a indiqué précédemment.

Il apparaît, d'autre part, dans certaines conditions climatiques par réaction de NO avec l'ozone, accompagné d'une émission lumineuse qui est utilisée pour la mesure de NO et NO₂ dans l'air :



Sous l'action de la lumière, NO₂ peut donner de nouveau NO par photolyse (cycle des oxydes d'azote) [5].



I.2.5. Sources des NO_x

Les oxydes d'azote (communément définis comme NO_x = NO (monoxyde d'azote) + NO₂ (dioxyde d'azote)) proviennent comme le SO₂ (dioxyde de soufre) essentiellement dans toutes les grandes installations de combustions à hautes températures de combustibles fossiles (charbon, fuel, pétrole...), de quelques procédés industriels (production d'acide nitrique, fabrication d'engrais, traitement de surfaces, etc.) Volcans, orages, feux de forêts contribuent aussi aux émissions d'oxydes d'azote. Les oxydes d'azote proviennent surtout du secteur des transports automobiles qui sont responsables de plus de 60% des émissions de NO_x (il est à noter que les moteurs

Diesel en rejettent deux fois plus que les moteurs à essence catalysés d'où une politique de réduction des NO_x au moyen de pots catalytiques). [6]

Les NO_x ont généré beaucoup de problèmes environnementaux, notamment les pluies acides, provoquant le dépérissement des forêts, la dégradation des constructions, mais aussi la formation de composés oxydants tels que l'ozone ou le PAN (les peroxyacyles de nitrates) qui provoquent entre autre des cancers et des maladies respiratoires. A cause de l'ampleur des dégâts provoqués par ces gaz, des réglementations concernant l'émission de ces gaz ont été créées. Ainsi de nos jours, la norme imposée pour les rejets gazeux est de 100 ppm [7].

I.2.6. Impact des NO_x

II.2.6.1 Impacts combinés du NO_x avec certain éléments de l'atmosphère

Les oxydes d'azote peuvent se combiner avec certains polluants pour donner d'autres composés, dont l'effet peut être plus nocif que celui des NO_x isolés.

Parmi les composés qui se forment suite à ces combinaisons, on peut citer :

- L'ozone
- Les pluies acides

I.2.6.1.1 L'ozone

Les oxydes d'azote et les composés organiques volatils (COV) réagissent dans la troposphère, sous l'effet du rayonnement solaire, pour former des polluants photochimiques. Le principal polluant photochimique est l'ozone. Sa présence s'accompagne d'autres espèces aux propriétés acides ou oxydantes telles que des aldéhydes, des composés organiques nitrés, de l'acide nitrique, de l'eau oxygénée. L'ozone et les polluants photochimiques sont également des espèces phyto-toxiques. L'ozone peut perturber la photosynthèse, altérer la résistance des végétaux, diminuer leur productivité, provoquer des lésions visibles (le tabac Bel W3 est parfois utilisé comme bio-indicateur d'ozone).

L'ozone contribue également avec les dépôts acides et d'autres facteurs défavorables (sécheresses, pauvreté des sols, etc...) aux troubles forestiers observés en Europe et en Amérique du Nord. [8]

L'ozone est un polluant gazeux agressif qui atteint les muqueuses respiratoires

(pénétration jusqu'aux voies respiratoires les plus fines) et le système visuel.

Cet oxydant provoque également un abaissement du seuil de sensibilité aux allergènes auxquels l'asthmatique est déjà sensibilisé.

Bien que les individus présentent une réaction hétérogène à l'ozone, selon leur sensibilité et état de santé, les personnes à risque sont les enfants, les personnes souffrant d'insuffisance respiratoire et cardiaque, les personnes âgées, les sportifs en action, les femmes enceintes. [1]

I.2.6.1.2 Pluies acides

"Les pluies acides" est un terme utilisé pour décrire toute forme de précipitation acide (pluies, neige, grêles, brouillard). Le dioxyde de soufre et les oxydes d'azote sont les principales causes des pluies acides.

Ces polluants s'oxydent dans l'air pour former de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique, ou des sels. On les retrouve dans les nuages et les précipitations parfois à des milliers de kilomètres de leur point d'émission, (pollution transfrontière à longue distance). Ceci concourt à des dépôts acides et à l'acidification accrue des pluies par rapport à celles résultant de la seule présence de gaz carbonique dans l'air (qui fait que le pH "naturel" d'une pluie est toujours acide, de l'ordre de 5,6).

D'autres polluants peuvent contribuer aux pluies acides, notamment l'acide chlorhydrique émis par incinération de certains déchets plastiques, ou l'ammoniac des activités agricoles.

Les pluies acides modifient les équilibres chimiques des milieux récepteurs, en particulier lorsque ceux-ci sont déjà naturellement acides (pas d'effet tampon). Ceci peut se répercuter par des atteintes sur la faune et la flore aquatique, des carences nutritives engendrant des chutes de rendement et des lésions visibles chez les végétaux, ainsi que des jaunissements et la défoliation des arbres. [8]

I.2.6.2. Impact Sur les végétaux [9]

Les dégâts causés à la végétation par la pollution atmosphérique ont été mis en évidence depuis plus d'un siècle. Cependant les oxydes d'azote pénètrent avec l'air

pendant le cycle normal de respiration de la plante. La feuille est le premier indicateur des effets nocifs. La phytotoxicité des NO_x dépend de plusieurs facteurs :

- La nature du végétal.
- La durée d'exposition.
- Les conditions atmosphériques (humidité, lumière).
- Le stade d'évolution du végétal.
- Les principales actions sur les végétaux sont l'arrêt du processus de photosynthèse et par conséquent réduisent la production de nourritures .

I.2.6.3 Impact Sur les animaux

On peut résumer les effets des NO_x sur les animaux comme suit :

- L'altération morphologique, fonctionnelle et biochimique du poumon.
- Des effets négatifs sur la croissance et le poids corporel.
- Des effets négatifs immunologiques, hématologiques, des effets sur la reproduction et le système nerveux.
- Des modifications du comportement.

I.2.7. Impact de l'exposition aux oxydes d'azote [10]

I.2.7.1. Mécanisme d'intoxication

Les oxydes d'azote dénaturent l'hémoglobine en méthémoglobine incapable de transporter correctement et équitablement l'oxygène aux tissus du corps, ce qui détermine des lésions pulmonaires au premier plan, démontrées par de nombreux travaux.

I.2.7.2. Expositions accidentelles et industrielles

Certaines occupations obligent les ouvriers à s'exposer par intermittence à de fortes concentrations d'oxyde d'azote, particulièrement de monoxyde et de peroxyde (brassage, utilisation industrielle de composés de l'acide nitrique ainsi que

la préparation et la fabrication d'autres produits).

En 1944, Camiel et Berkan ont décrit un spectre d'effets pathologiques au niveau des poumons résultant d'une exposition professionnelle aux oxydes d'azote. Les effets se traduisent par une inflammation bénigne dans la muqueuse de l'arbre trachéo-bronchique sous l'influence de faibles concentrations d'oxydes d'azote. Ensuite ; lorsque ces concentrations augmentent, ils ont constaté une bronchiolite suivie d'une broncho-pneumonie et un œdème pulmonaire aigu. Grayson (1956) a signalé deux cas d'intoxication analogue par des gaz de silos et a estimé que l'exposition de 560 - 940 mg/m³ (300 - 400 ppm) provoque une bronchite ou une broncho - pneumonie. Quant aux études portant sur l'exposition des collectivités (les populations), elles sont rares.

Etant donné que les oxydes d'azote se trouvent associés à d'autres produits de combustion telle que les SO₂, les matières particulaires et des hydrocarbures. Il est difficile de ce fait d'effectuer des études sur des populations exposées principalement à l'oxyde d'azote.

I.2.7.3. Exposition et concentrations environnementales

On a constaté d'après des données rapportées, que les oxydes d'azote exercent des effets à la fois immédiats et lointains. On exprime les concentrations ambiantes sous forme de concentration de pointe sur une courte durée et de concentration sur une longue durée.

Polluants	Effets sur la santé	Effets sur l'environnement
CO	Fixation du CO sur l'hémoglobine du sang : anoxie, céphalées, troubles cardiovasculaires, vertiges (mortel à fortes doses) Surtout à l'intérieur des locaux	Toxique à haute dose pour les plantes (rarement observé)
CO₂	Troubles pulmonaires	Gaz à effet de serre
NO_x	Céphalées, altération des fonctions pulmonaires, inflammation des bronches, irritant des muqueuses respiratoires, irritation oculaire	Acidification des pluies (formation de HNO ₃)
SO₂	Gaz irritant, inflammations pulmonaires	Acidification des pluies (formation de H ₂ SO ₄), attaque du bâti, effet sur la végétation
O₃	Céphalées, toux, irritations oculaires, altération des fonctions pulmonaires	Toxique pour les végétaux, baisse de l'activité photosynthétique, gaz à effet de serre
Pb	Troubles sanguins et de la croissance et troubles neurologiques (saturnisme) si ingestion importante	Toxique pour la faune (accumulation par la chaîne alimentaire)
Poussières	Transportent les polluants dans les poumons, attaquent les muqueuses nasales, effet cancérigène probable, problème cardio-vasculaire	Dégradation du bâti, perturbation de la respiration et de la photosynthèse des plantes
COV (hydrocarbures, HAP, BTX, aldéhydes)	Irritations oculaires, toux, troubles du système nerveux, risque cancérigène	Gaz à effet de serre (formation de CH ₄)

Tableau.I.3. Les polluants et leur effets sur la santé et l'environnement (source: L'APPA , Association pour la prévention de la pollution atmosphérique)

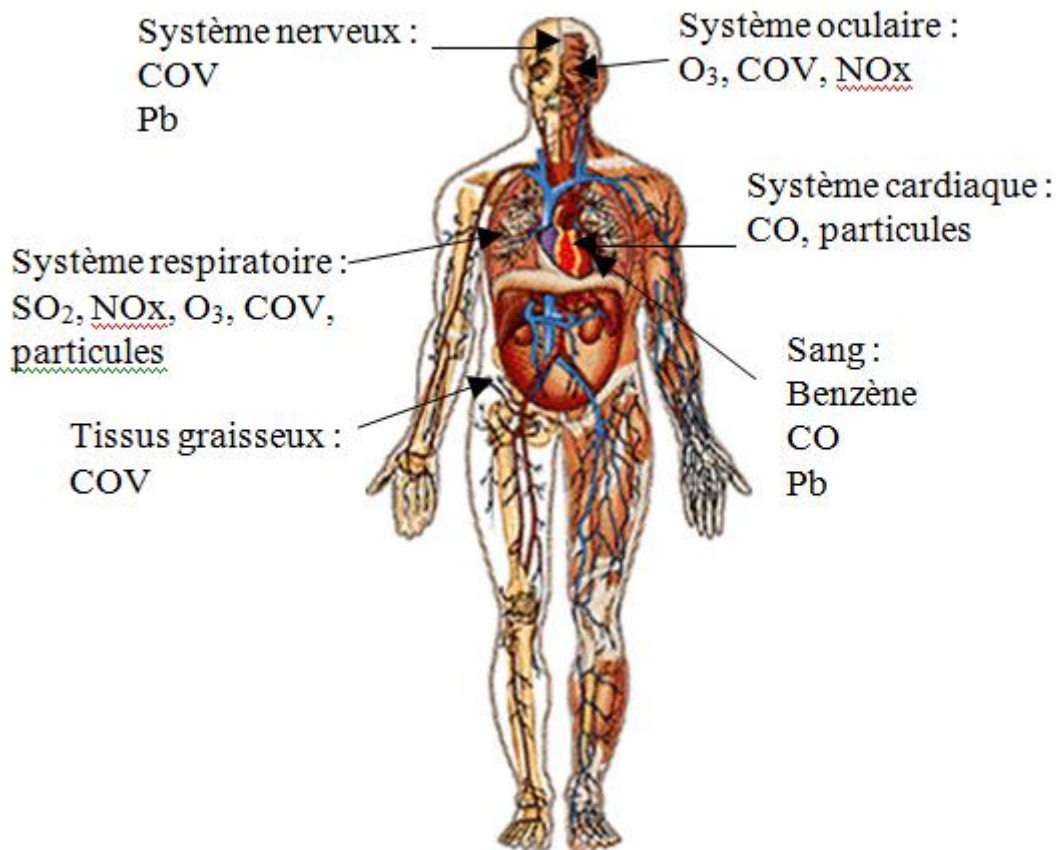


Fig.I.2. cibles des polluants sur l'organisme (source: APPA)

I.2.7.3.1. Concentration de fond

Les données révèlent que le taux naturel de fond du peroxyde d'azote au dessus de la terre va de 0,4 à 9,4 mg/m³ ($2 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-3}$ ppm) et celui du monoxyde varie entre 0 et 7,4 mg/m³ (0 à $6 \cdot 10^{-3}$ ppm). Il a été signalé par ailleurs qu'au niveau des régions de volcanisme intense, la concentration du peroxyde d'azote a atteint 20 ppm. Toutes les concentrations relevées dans les zones situées à l'écart de toutes contaminations sont 10 à 100 fois plus faibles que celles qu'on observe dans les zones urbaines.

I.2.7.3.2. Concentrations urbaines

Les concentrations urbaines des oxydes d'azote ont été mesurées dans plusieurs pays. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de moyennes

prises sur 1h, 24h ou une année. Plusieurs travaux effectués dans l'atmosphère des grandes villes révèlent des taux annuels en monoxyde S'échelonnant de 49 à 95 (mg/m^3) ($40 \cdot 10^{-3}$ à $77 \cdot 10^{-3}$ ppm).

D'autres données indiquent que dans les zones urbaines, la concentration du dioxyde d'azote est le plus souvent de l'ordre de 20 à 90 mg/m^3 dans le monde entier. D'après des études réalisées dans la région d'Annaba, il ressort que la pollution par les NOx a atteint un niveau inquiétant. La concentration maximale la plus élevée de 13230 mg/m^3 est mesurée a la cité Safsaf, a cause des vents dominants qui arrivent du sud-est et entraînent avec eux les fumées dégagées par les hautes cheminées d'ASMIDAL. Seybouse et Boukhadra viennent en 2^{ème} position avec une valeur de l'ordre de 7000 mg/m^3 . A noter que la concentration maximale admissible en Algérie est de 200 ppm ce qui correspond à 410 mg/Nm^3 . [5]

I.2.8. Solutions

La nécessité absolue de réduire à la source les émissions de particules, pour diminuer l'exposition des personnes, les sources d'émission primaire de particules devront être ciblées. Dans notre cas (l'unité de fabrication d'acide nitrique) ; on peut diminuer ces émissions d'une part dans la section d'oxydation absorption blanchiment où on peut augmenter l'efficacité de l'absorption et l'oxydation pour assurer le minimum des NOx sortant de la colonne. C'est notre thème. D'autre part on peut éliminer les NOx dans les gaz de queue dans la zone de réduction où il y a plusieurs techniques.

I.2.8.1. Techniques d'élimination des NOx dans les gaz de queue

Ils existent de nombreuses techniques de réduction des NOx. On peut citer ces deux techniques :

I.2.8.1.1. L'adsorption

Il s'agit de fixer les oxydes d'azote NOx sur des matériaux solides : gel de Silice, charbon actif, tamis moléculaire. Ces solides ont une grande capacité d'adsorption pour les NOx. En effet, avec les tamis moléculaires, on peut

atteindre un abattement des NO_x supérieur à 95%. L'adsorbant peut être régénéré par traitement thermique, ou bien par l'application d'une dépression. Ce procédé discontinu basé sur l'adsorption / désorption reste coûteux et non efficace, car peu adapté aux unités industrielles, de plus l'élimination des NO_x, n'est que différée, D'un autre, côté, cette technique exige un mélange gazeux sec avant l'adsorption et le NO doit être oxydé en NO₂ pour qu'il s'adsorbe à la surface. Par ailleurs l'atmosphère acide détériore la qualité des tamis moléculaires [5].

I.2.8.1.2. L'absorption gaz-liquide

En générale, il s'agit d'un lavage des gaz de queue par une solution aqueuse alcaline contenant des carbonates de calcium, de potassium ou de magnésium, ou bien de l'hydroxyde de calcium. Cette méthode peut engendrer des difficultés majeures par les solutions qui en résultant, qui sont riches en nitrates surtout en nitrites. L'ammoniac gazeux a été également utilisé à l'aide d'un système de barbotage. Mais les conditions opératoires présentent des risques importants, notamment par l'apparition du nitrite d'ammonium [11].

Conclusion

La pollution de l'air est un phénomène préoccupant dans notre époque. Les espèces qui provoquent ce phénomène sont généralement des gaz et des poussières, parmi ces espèces on trouve les NO_x. Ces derniers ont des effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine. Pour éviter ces effets il faut réduire ces teneurs dans l'atmosphère, pour cela, la meilleure solution est la réduction au niveau de la source d'émission.

I.3.Description du procédé de fabrication d'acide nitrique [12]

I.3.1. Généralités

La formation d'acide nitrique est une source économique importante pour l'industrie nationale. En effet ; il constitue l'élément principal pour la fabrication des engrais (nitrate d'ammonium, NPK, ...etc.).

L'unité de l'acide nitrique telle qu'elle est conçue actuellement, assure la production de 800 t/j d'acide nitrique par les deux lignes. Elle comporte cinq sections :

- Section de filtration et compression de l'air.
- Section d'évaporation de l'ammoniac et mélange avec l'air.
- Section de conversion de l'ammoniac.
- Section d'oxydation-absorption-blanchiment.
- Section de réduction des gaz de queue.

Les deux premières sections entrent dans le cadre de la préparation des matières premières : l'air et l'ammoniac.

La troisième et la quatrième section représentent les étapes proprement dites de la fabrication de l'acide nitrique.

Quant à la section de réduction, elle permettra de réduire et surveiller l'émission des gaz nitreux vers l'atmosphère.

I.3.2. Description du procédé de production d'acide nitrique

I.3.2.1. Filtration et compression de l'air (Voir figure I.3)

L'air requis pour la conversion de l'ammoniac et pour l'oxydation de NO est aspiré de l'atmosphère à une température de 25°C par un compresseur (NZ 2010) (Voir figure I.3). Avant le compresseur; l'air traverse un pré filtre (ND 2006) à déroulement automatique qui retient toutes les particules supérieures à 03 µm, puis un filtre finisseur (ND 2007) à poches qui retient au moins 80 % des particules supérieures à 1 µm.

Ensuite ; l'air est comprimé par un compresseur bi étage (NZ 2010) à refroidissement intermédiaire. La pression du 1^{er} étage croit jusqu'à 3,4 bars et une température de 165°C. Dans le réfrigérant intermédiaire (NE 2011) ; l'air du 1^{er} étage

est refroidi à 85°C par l'eau douce. Au 2^{ème} étage du compresseur ; la pression finale s'élève jusqu'à 7,95 bars et une température de 210°C. Ce compresseur est entraîné par une turbine à vapeur (NZ 2015) et une turbine de détente des gaz de queue (NZ 2020). A la sortie du compresseur ; le débit d'air est partagé en deux parties :

- L'air primaire : représentant 87 % en volume du débit total qui est utilisé à la conversion d'ammoniac.
- L'air secondaire : représentant 13 % en volume du débit total qui est utilisé pour blanchir l'acide brut, puis il sera additionné au gaz nitreux de la colonne oxydation – absorption (NC 2050).

I.2.2.2. Evaporation de l'ammoniac et mélange air-ammoniac (Voir figure I.4)

L'ammoniac liquide est stocké dans une sphère de stockage de capacité de 1000 tonnes à une température de 6 °C. Elle contient environ 0.5 % d'eau et 5 ppm d'huile. Via des pompes, l'ammoniac traverse un filtre (NF 2001 a/b) pour éliminer l'huile et les particules solides, puis un évaporateur (NH 2002) où elle sera évaporée au moyen d'eau déjà réchauffée (la pression d'ammoniac liquide doit être de 09 bars minimum). Le surchauffeur (NE 2004) placé en amont de l'évaporateur réchauffe l'ammoniac jusqu'à 35°C afin d'éviter l'entraînement des gouttelettes d'ammoniac et d'eau.

L'ammoniac gazeux est envoyé ensuite vers le mélangeur (NX 2040).

De l'évaporateur au mélangeur ; il y a deux vannes :

- Une vanne de contrôle de débit ; réglant la quantité d'ammoniac envoyée au mélangeur en fonction du débit d'air (pour un rapport ammoniac / air compris entre 9,6 et 11,4).
- Une vanne de sécurité ; qui est utilisée pour stopper l'alimentation d'ammoniac si ce rapport devient trop élevé afin d'éviter d'obtenir un mélange (ammoniac/air) explosif.

I.2.2.3. Filtration du mélange air / ammoniac (voir figure I.4)

Après que l'ammoniac ait été mélangé à l'air ; le mélange gazeux ayant une température d'environ 195°C et une pression de 6,4 à 7 bars est de nouveau filtré dans un filtre à 9 cartouches (ND 2041) principalement pour retenir les particules de rouille qui peuvent se former dans les conduites.

I.2.2.4. Conversion de l'ammoniac (Voir figure I.6 ; a et b) [1]

La conversion de l'ammoniac a lieu dans le réacteur de conversion (NR 2042) en présence d'un catalyseur de platine-rhodium ;(le réacteur contenant 11 toiles de platine-rhodium) dont les caractéristiques sont les suivantes :

Composition de l'alliage	90 % de Pt et 10 % de Rh
Diamètre des toiles	2170 mm
Diamètre du fil	0,076 mm
Mailles	1024 cm ²
Poids d'une toile	2110 g.

Tableau I.4: caractéristiques du catalyseur Pt-Rh.

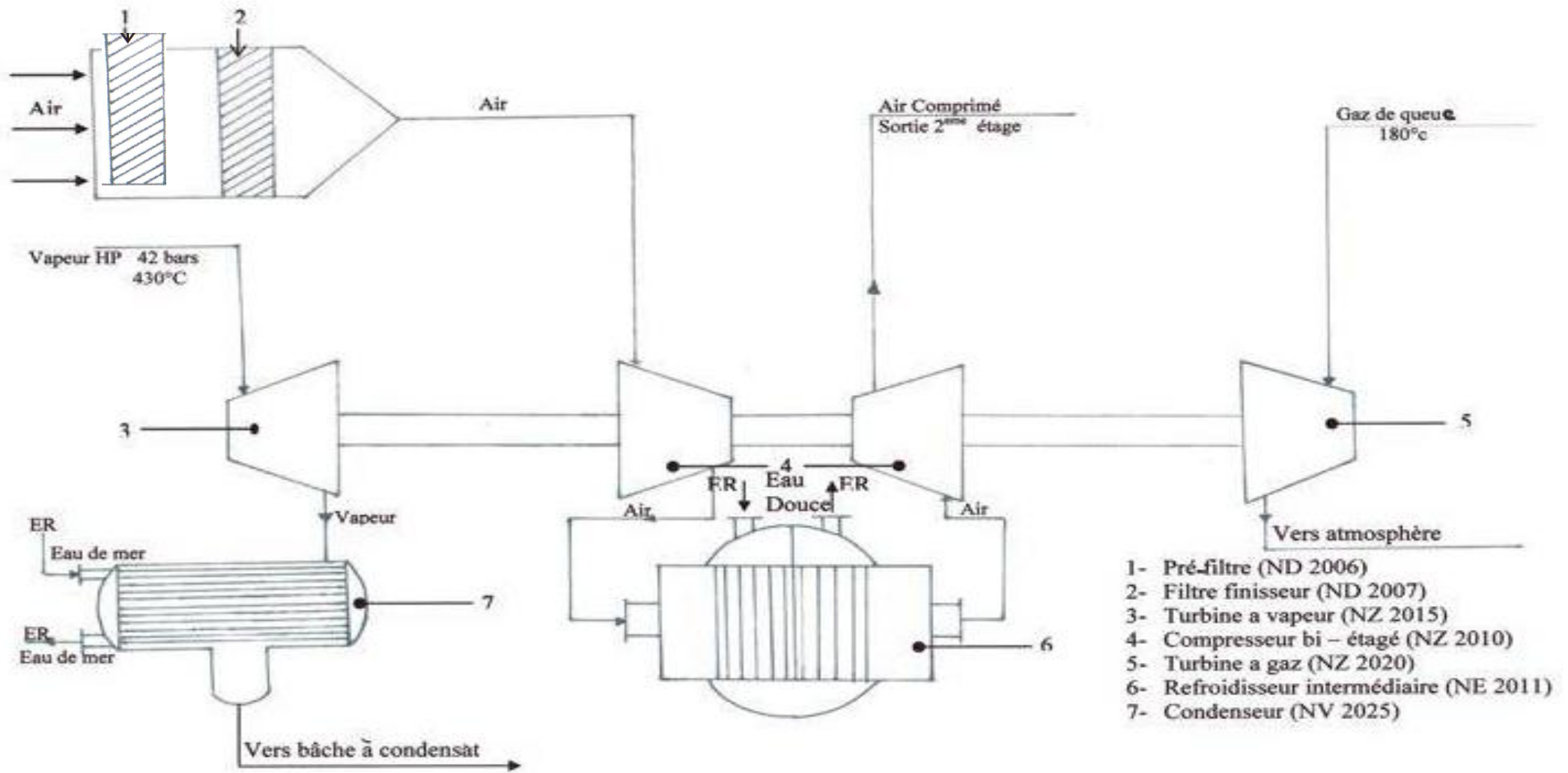


Fig. I.3 : section de filtration et compression de l' air.

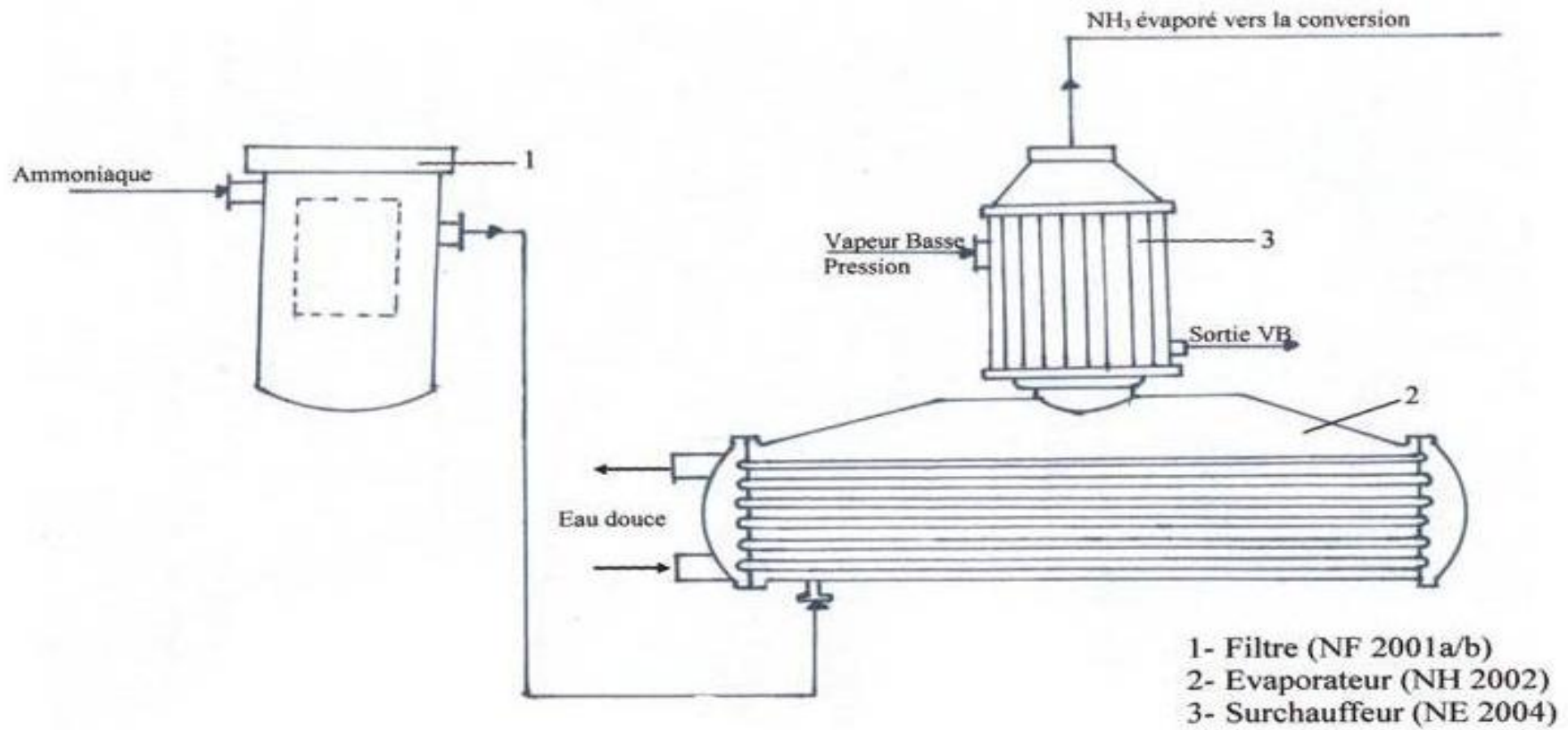
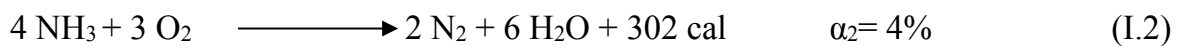
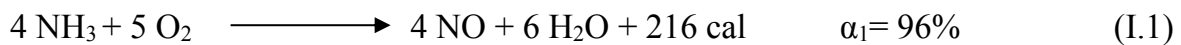


Fig.I.4: Filtration et évaporation de l'ammoniac

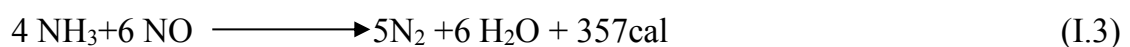
Ces toiles de platine sont supportées par une toile à mailles fines (49/cm²) (alliage chrome-aluminium 20-5) et par une toile à larges mailles (alliage nickel-chrome 80-20). Le diamètre du fil de la première toile est de 0,4 mm, celui de la toile à larges mailles est de 4 mm.

Les toiles de platine et les toiles support reposent sur une grille prévue pour de hautes températures et de rapides variations de celle-ci. En entrant dans le convertisseur (NR 2042), le mélange ammoniac-air est régulièrement distribué sur les toiles de platine au moyen d'une plaque perforée. La conversion de l'ammoniac s'effectue sur les toiles ; elle amène à la formation d'oxyde d'azote (NO), de l'azote (N₂) et de l'eau sous forme de vapeur suivant les réactions ci-dessous :

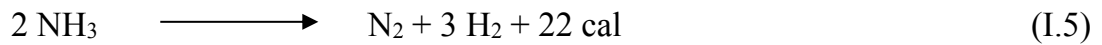
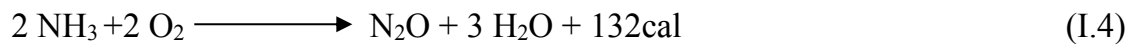


La réaction (I.1) est une réaction hétérogène (gaz/catalyseur solide) s'effectuant à une température comprise entre 800° et 915° C, avec un temps de contact très court, environ $2 \cdot 10^{-4}$ seconde. Cette température dépend de la concentration en ammoniac et de la température d'entrée du mélange au convertisseur.

Par mesure de sécurité lorsque la température atteint environ 970° C, la vanne de sécurité d'ammoniac se ferme, entraînant l'arrêt de la conversion. Il existe également une sécurité pour les températures basses. Afin d'initier la réaction sur les toiles de platine, le convertisseur est équipé d'une rampe d'allumage pivotante alimentée en hydrogène. Une torche avec bougie d'allumage est également installée. La rampe d'allumage pivotante est capable de couvrir environ 80 % de la surface des toiles, les 20 % restant s'allumant spontanément. L'ammoniac non converti ayant traversé les toiles peut réagir en phase gazeuse avec l'oxyde d'azote (NO) suivant la réaction :



Les réactions suivantes peuvent se produire à température plus basse que 800°C :



L'utilisation comme catalyseur des toiles de (Pt-Rh) (Voir figure I.5 ; a, b et c), (10% de Rhodium) possède une bonne résistance thermique et mécanique, il permet aussi de réduire la formation de l'azote suivant les réactions (I.2) et (I.5).

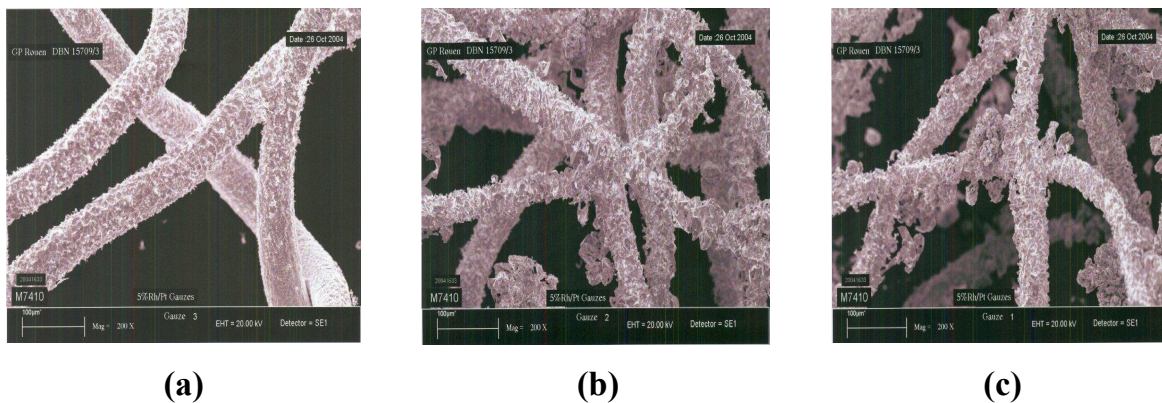


Fig. I.5 : Les toiles en platine (oxydation)

La réaction de décomposition des NO_x aux hautes températures est évitée par un faible temps de séjour sur les toiles de platine (réaction (I.6)).



Pour éviter toutes ces réactions parasites, un système de régulation est installé en amont et en aval du convertisseur contrôlant les variations des paramètres tels que la pression et la température. Les gaz sortants du convertisseur de composition (NO , N_2 , O_2 et H_2O) ont une température d'environ 915°C et une pression de 7.8 bars abs. Ils passent par la suite à travers une chaudière de récupération installée sous le convertisseur afin de se refroidir.

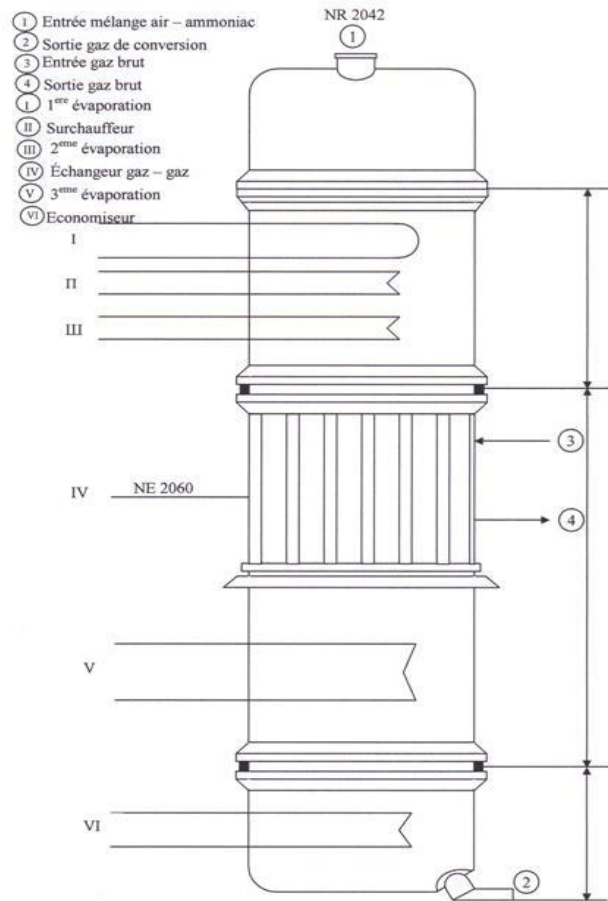


Fig I.6.a : Le réacteur catalytique de conversion



fig.I.6.b : le réacteur catalytique d'oxydation de l'ammoniac

I.2.2.5. Chaudière de récupération (groupe de génération de vapeur) (figure I.7)

La chaleur de la réaction dégagée lors de la conversion de l'ammoniac dans le (NR 2042) est utilisée pour la génération de la vapeur. Ce groupe de génération de vapeur est appelé : chaudière de récupération. Le réacteur de conversion le (NR 2042) est composé de trois modules (Voir figure I.8)

- **NB 2045 A** : Il est composé du 1^{er} évaporateur, du surchauffeur et du 2^{ème} évaporateur.
- **NB 2045 B** : composé de l'échangeur gaz-gaz NE 2060 qui sert pour réchauffer les gaz de queue et le 3^{ème} évaporateur.
- **NB 2046** : composé de l'économiseur.

Ainsi que :

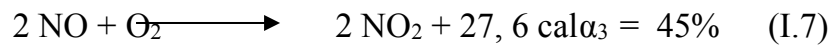
- Des tubes écrans (Tapissage inférieur et supérieur).
- Un ballon de vapeur (NV 2075).
- Des pompes alimentaires (NP 2073 a/b).
- Des pompes de circulation eau de chaudière (NP 2074 a/b).

L'eau de chaudière nécessaire pour la génération de la vapeur est une eau déminéralisée fournie par une centrale utilité (CUII) et stockée dans un bac de stockage (NV 6016) de capacité de 500 m³, puis pompée vers la bache à condensat (NV 1101); depuis cette bache, l'eau est envoyée par des pompes vers la bache alimentaire (NV 2070) où elle est préalablement chauffée par de la vapeur basse pression jusqu'à 120°C, via des pompes alimentaires l'eau de chaudière est envoyée à une pression d'environ 52 bars vers l'économiseur. En quittant l'économiseur vers le ballon de vapeur (NV 2075) les gaz issus de la conversion et par un transfert de chaleur augmentent sa température à environ 255 C°. Du ballon de vapeur (NV 2075) et par les pompes de circulation, l'eau est envoyée vers les trois évaporateurs. Après échange de chaleur avec les gaz convertis, elle devient de la vapeur saturée.

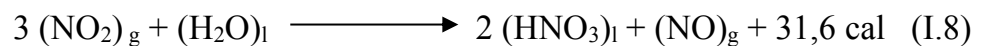
Le surchauffeur de vapeur étant une chaudière à circulation forcée, transforme la vapeur saturée quittant le ballon de vapeur (NV 2075) à une pression de 42 bars en une vapeur surchauffée à 500 C°. A la sortie du surchauffeur la vapeur passe par une

boucle de régulation de température et de pression où elle est envoyée vers la turbine à vapeur à une température de 430 C° et une pression de 40 bars.

Dans le réacteur de conversion s'effectue aussi en phase gazeuse la réaction suivante :



Les gaz nitreux quittant la chaudière de récupération à une température d'environ 200°C (NO, NO₂, N₂, O₂ et H₂O) arrivent au refroidisseur de gaz (NE 2048) qui les ramène à 55°C par échange avec l'eau de refroidissement. En conséquence de ce refroidissement ; la plus grande partie de la vapeur d'eau contenue dans les gaz de conversion se condense et se combine avec le NO₂ déjà formé pour produire de l'acide nitrique faible dans le fond du refroidisseur NE 2048 dont la concentration est de 35 % suivant la réaction :



L'acide faible ainsi formé quitte le refroidisseur pour être envoyé vers le fond de la colonne d'absorption (NC 2050). Cet acide pour être concentré d'avantage, elle est envoyée vers les plateaux (4,11 et 18) de la colonne d'absorption.

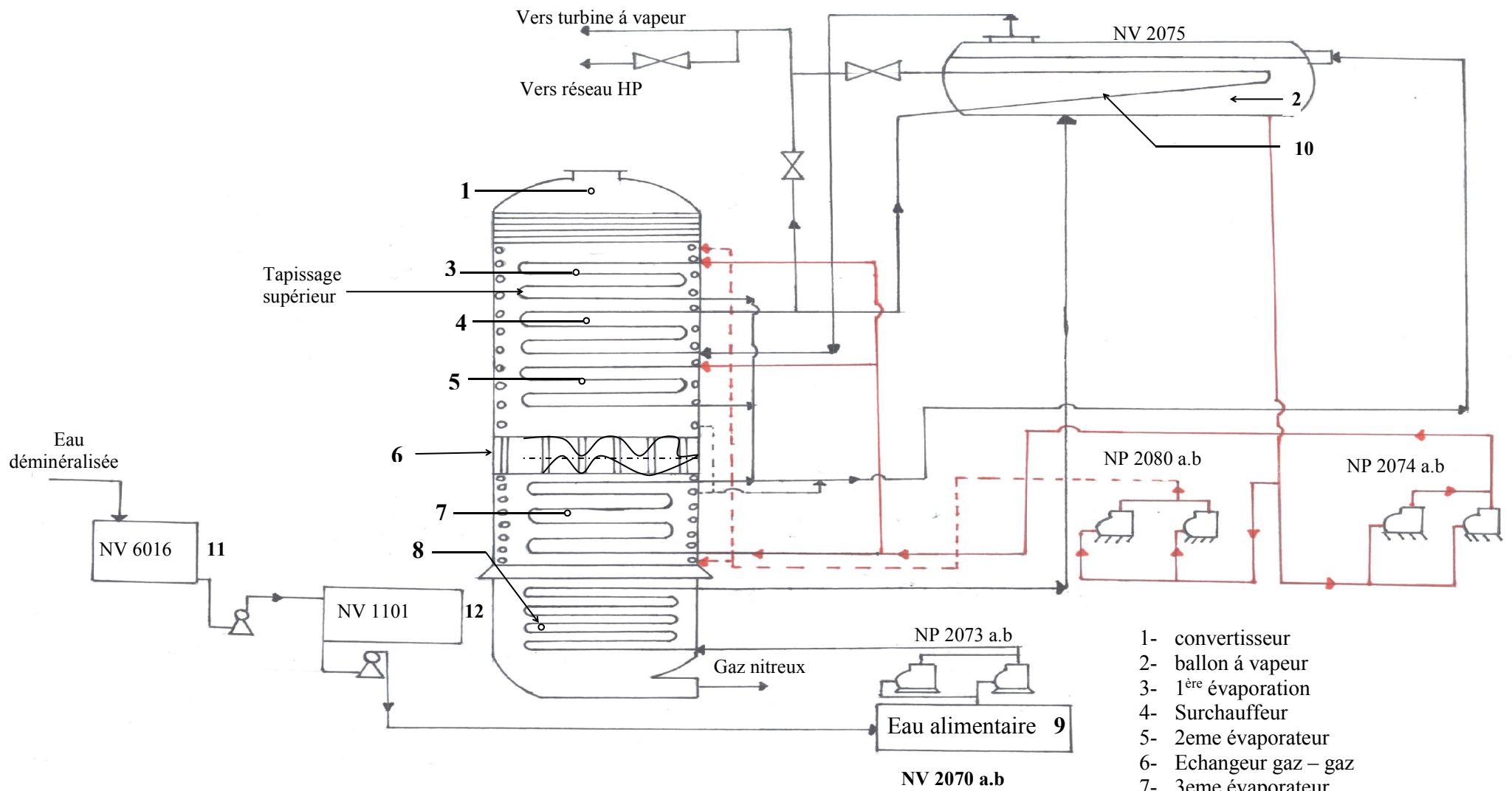


Fig. I.7 : Groupe de génération de vapeur

- 1- convertisseur
- 2- ballon à vapeur
- 3- 1^{ère} évaporateur
- 4- Surchauffeur
- 5- 2^{ème} évaporateur
- 6- Echangeur gaz – gaz
- 7- 3^{ème} évaporateur
- 8- Economiseur
- 9- Bâche à eau alimentaire
- 10- Désurchauffe ballon de vapeur
- 11- Bac de stockage eau déminéralisée
- 12- Bâche à condensas

I.2.2.6. Oxydation – absorption et blanchiment (Voir figure I.8 ; a et b)

En quittant le refroidisseur, les gaz sont envoyés vers la colonne d'oxydation – absorption (NC 2050), où ils se mélangent avec l'air secondaire: refroidi auparavant jusqu'à 80°C dans le refroidisseur d'air secondaire (NE 2049) par de l'eau de refroidissement avant de traverser de bas en haut la colonne à plateaux perforés où chacun de ces plateaux comporte 54500 trous de 03 mm de diamètre (Voir Figure I.9; a et b). Vu de bas en haut, la colonne comporte trois sections :

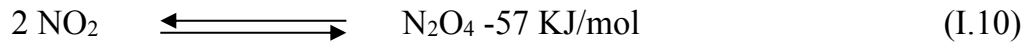
1. Le fond de la colonne comporte deux parties :
 - a) La section de blanchiment (05 plateaux perforés de 500 mm de diamètre).
 - b) La zone de décantation de l'acide faible.
2. La section d'oxydation (04 plateaux).
3. La section absorption (20 plateaux).

Les deux dernières sections sont équipées de plateaux perforés, elles sont délimitées par le plateau de soutirage où l'acide brut est dirigé vers la zone de blanchiment. La teneur des NOx décroît au fur et à mesure de leur montée dans la colonne, alors que la concentration en acide augmente au fur et à mesure de sa descente. Le dioxyde d'azote NO₂ qui sort de la zone d'oxydation est absorbé dans la zone d'absorption suivant la réaction (I.8). L'absorption des gaz est favorisée par une basse température (environ 28 C°) et une (Pression de la colonne élevée).

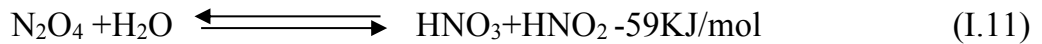
L'eau nécessaire pour l'absorption des gaz et la formation de l'acide provient de la bache à eau de procédé (NV 2053) où elle est pompée jusqu'au sommet de la colonne. Entre les plateaux le monoxyde d'azote NO est de nouveau oxydé en NO₂ est ultérieurement absorbée ce qui régénère le NO c'est pour cette raison qu'il n'est pas possible d'éliminer tout le NO au niveau de la colonne (voir réaction I.9).



L'acide nitrique (HNO₃) quittant la zone d'absorption contient des gaz dissous sous forme de HNO₂ qui lui donne une couleur rouge jaunâtre, ces gaz sont dus à la réaction de dimérisation de NO₂.

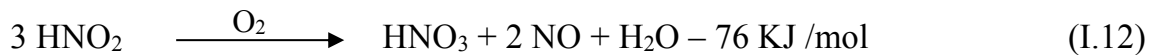


L'absorption du dimère par l'eau conduit à la formation de HNO_2 selon la réaction suivante :



Pour éliminer ces gaz dissous, l'acide nitreux est donc blanchi dans la zone de blanchiment en utilisant l'air secondaire préalablement refroidi de 120°C à 80°C dans le refroidisseur d'air secondaire (R2).

La réaction de blanchiment est :



Sous le plateau inférieur de blanchiment, l'acide produit à 57% en poids est envoyé vers les réservoirs de stockage.



Fig. I.8.b : Colonne d'Oxydation-absorption

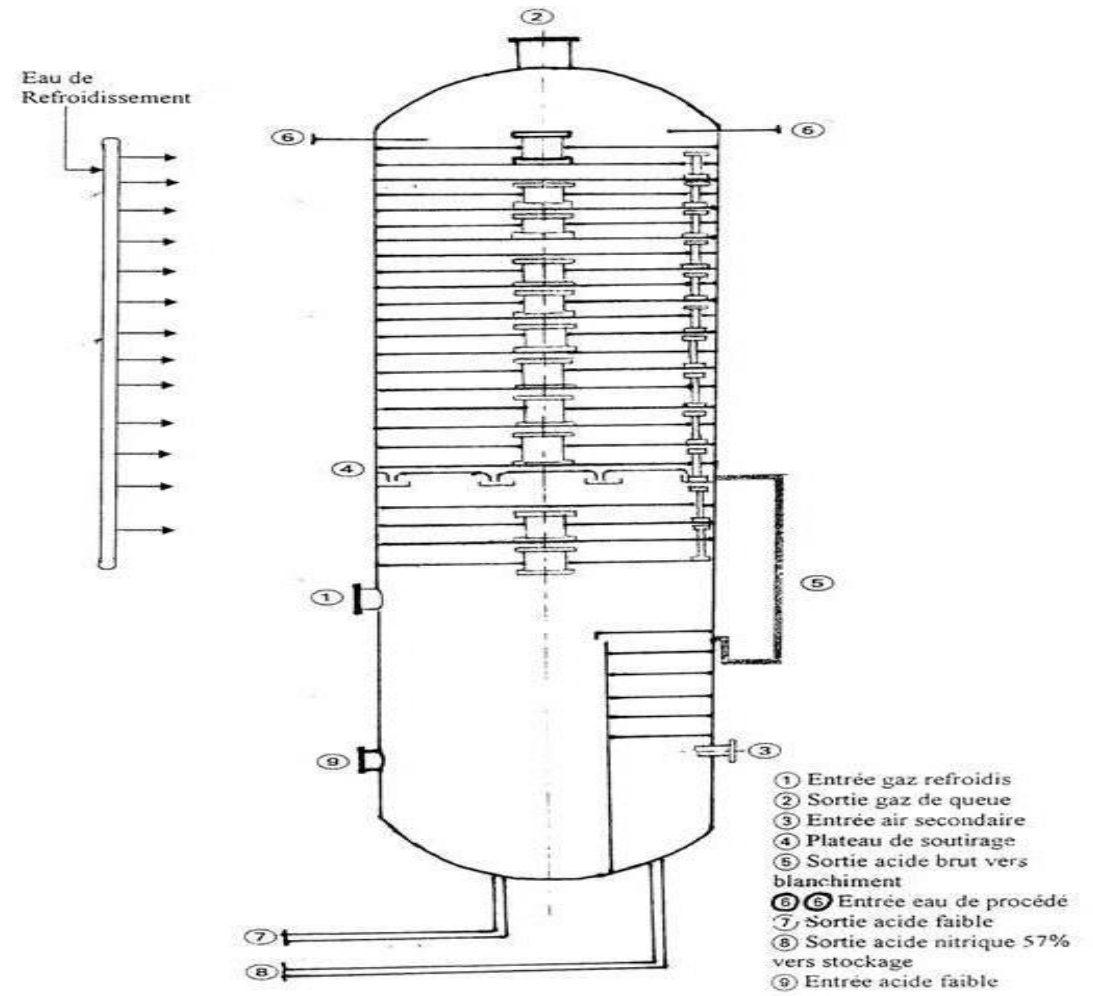


Fig. I.8.a : Colonne d'absorption (NC2050).

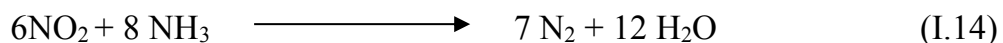
I.2.2.7. Réduction des oxydes d'azotes (les gaz de queue) [1]

Les gaz de queue quittant le sommet de la colonne d'absorption à une teneur d'environ 3300 ppm, une température de 40°C et une pression comprise entre (6,1÷6,5) bars, sont réduits par l'intermédiaire d'un catalyseur à fonction catalytique sélective à base d'un mélange d'oxyde de vanadium, titane et de tungstène. Afin de garantir l'obtention d'un niveau de température à l'entrée du réacteur de réduction d'environ 260°C ; les gaz de queue dits gaz brut sont préchauffés à cet effet en deux étapes :

- Par l'intermédiaire du pré chauffeur (NE 2057) qui amène leur température de 40 °C à environ 110°C en jouant sur le clapet de dérivation V151 d'une part.
- D'autre part à l'aide de l'échangeur thermique (NE 2060) (existant dans le réacteur de conversion) qui augmente leur température de 110° C jusqu'à la température voulue en jouant cette fois ci sur le clapet de dérivation V203.

Après le préchauffage ; ces gaz bruts sont mélangés avec de l'ammoniac (Fournie par l'évaporateur/surchauffeur à une pression de 9 bars et une température de 35°C), ce mélange spécial est acheminé à travers un mélangeur NX 2061 vers les lits de catalyseur sous une forme homogénéisée adéquate où la température doit être réglée à 260°C. Le réacteur de réduction (NR 2066) est du type tubulaire à lit fixe constitué d'un mélange d'oxyde de vanadium – titane – tungstène.

Les réactions de réduction étant exothermiques ; se déroulent comme suit :



Les gaz de queue épurés grâce au catalyseur quittent le réacteur NR 2066 à une température d'environ 300°C, s'acheminent vers l'échangeur thermique (NE 2057) pour chauffer les gaz sortant de la tour d'absorption. Leurs températures diminuent à 230°C et une pression de 7.4 bars avant d'être envoyés dans l'atmosphère. Ces gaz purifiés sont acheminés vers la turbine de détente (NZ 2020) où ils seront détendus à une pression de (1,1 à 1,3) bar absolue et une température de (85 à 90) °C. Après détente les gaz sont envoyés vers l'atmosphère par la cheminée d'évacuation (NX 2068) avec un taux de gaz NOx inférieur ou égal à 150 ppm.

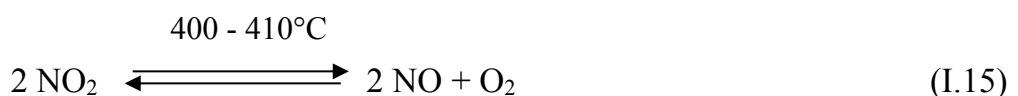
Dans le procédé de réduction une nouvelle partie est additionnée ; c'est le

système de lavage de la turbine de détente ; pour éliminer les traces (dépôts) de nitrites d'ammonium qui peuvent se former lors de la détente dans les ailettes de la turbine de gaz ; ainsi pour sa protection.

I.3. Armoire d'analyse

Le nouveau système de réduction est équipé d'une armoire d'analyse où un analyseur de NO. Ce nouveau système a été prévu récemment. Il fonctionne avec un analyseur infrarouge basé sur un simple principe de comparaison entre l'échantillon et le gaz d'étalonnage (NOx pur). L'analyse des gaz de queue se fait en continu (in situ) dans cette armoire tant que le processus est opérationnel. Il y a deux prélèvements de gaz : l'un à la sortie du pré chauffeur (NE 2060) vers le réacteur de réduction, c'est le gaz brut. Le second à l'entrée de l'échangeur (NE 2057), c'est le gaz purifié ou réduit. Le système est contrôlé par un "DCS" (Digital control System) qui affiche en continu les résultats d'analyse en temps réel et stock toutes les variations des paramètres de marche et les différentes informations telles que les alarmes, les anomalies sur le procédé de réduction et les causes de l'arrêt de l'armoire d'analyse pendant toute une année et même plus.

L'analyseur ne contrôle que les concentrations de NO, O₂ et NH₃ ; c'est pour cela que le constructeur a mis en place un convertisseur de NO₂ constitué d'une chambre de préchauffage à (400 – 410)°C pour convertir les NO₂ en NO suivant la réaction endothermique :



Après le convertisseur, les gaz sont dirigés vers l'analyseur qui déterminera la teneur de chaque constituant et en fonction de la teneur en NO ce dernier agira directement sur la vanne de contrôle de débit d'ammoniac pour ne laisser échapper vers l'atmosphère qu'une quantité de NO inférieur ou égal à 150 ppm (300 mg).



Chapitre II

Bilan de matière de l'unité acide
nitrique et étude de la
problématique

II. Bilan de matière globale de l'unité d'acide nitrique

II.1.Problématique:

Les gaz nitreux venant du refroidisseur entrent dans la colonne d'absorption à une température de 63°C, qui normalement doit être égale à 55 °C. Ce qui pose un problème de solubilité du NO₂ dans la colonne entraînant une diminution du rendement d'absorption et donc une surcharge en NO₂ pour le réducteur (pollution par les NO_x non absorbés). Le meilleur rendement d'absorption est obtenu pour une température d'entrée de gaz dans la colonne égale à 55 °C. Pour cela notre but est de baisser cette température à 55°C. Une des sources du problème est l'échange thermique au niveau de l'économiseur. Les gaz nitreux quittent le réacteur de conversion après son passage au niveau de l'économiseur à une température moyenne de 270 °C au lieu de 200 °C. Ces gaz sont ensuite refroidis dans un condenseur pour abaisser leur température jusqu'à 55°C, ce qui n'est pas le cas ; car les gaz venant de l'économiseur sont très chauds (température 270 °C). Dans ce cas de figure le condenseur ne peut refroidir les gaz qu'à une température de 63 °C. Ce qui est mauvais pour l'absorption.

Pour résoudre ce problème et apporter une solution ; nous avons envisagé de faire un bilan matière complet de l'unité ; commençant à partir de l'entrée air-ammoniac jusqu'à la sortie de la colonne d'absorption, pour déterminer tous les débits des effluents nécessaires au calcul ; à savoir (NO₂, NO, H₂O, l'air...). A partir de ces valeurs nous avons calculé les échanges thermiques au niveau de l'économiseur pour déterminer la surface d'échange ainsi que le débit d'eau de refroidissement pour refroidir les gaz jusqu'à une température de 200 °C. Nous avons jugé utile de proposer une régulation pour contrôler la température des gaz sortie économiseur. Nous avons terminé notre étude par une comparaison des enthalpies des gaz, sortie colonne après absorption pour deux cas :

Premier cas : température des gaz entrée colonne : 55°C.

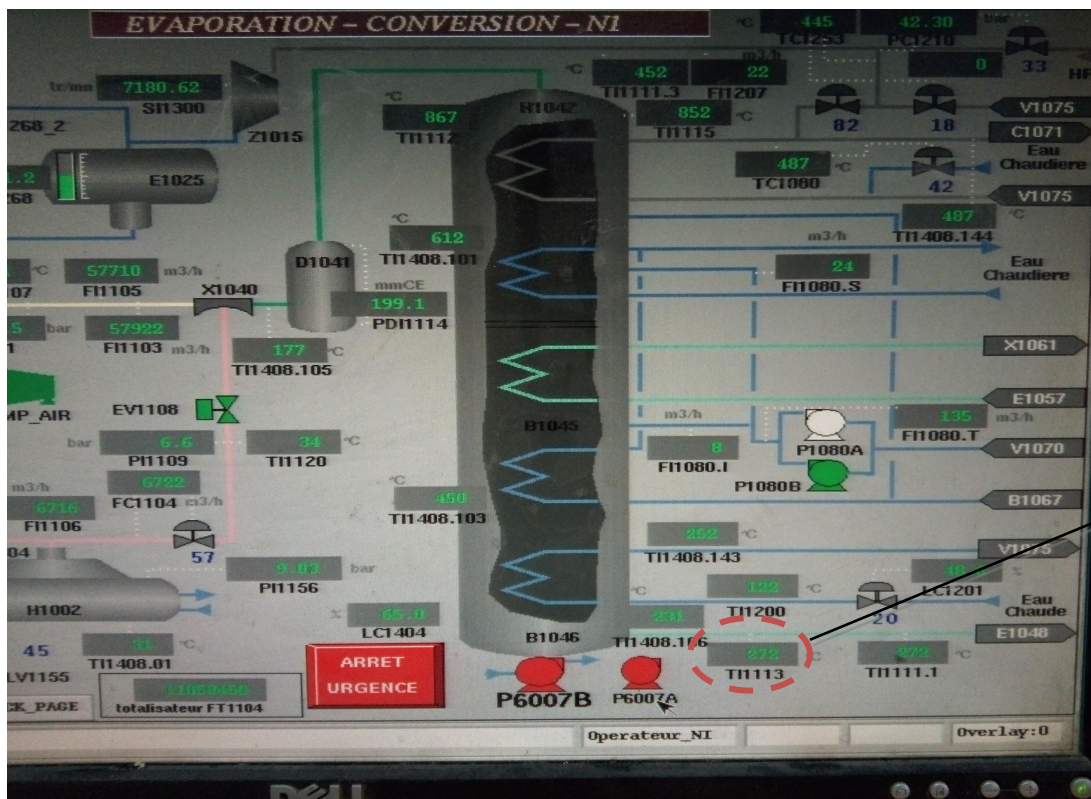
Deuxième cas : température des gaz entrée colonne : 63 °C.



Fig.1. Sortie des gaz nitreux



Fig.2. Entrée et Sortie de l'eau de refroidissement au niveau de l'économiseur



Température de sortie économiseur égale à 272°C

Fig.3. Simulation de la section évaporation-conversion montrant la température de sortie des gaz nitreux

II.2. Bilan matière à partir du réacteur de conversion jusqu'à la sortie de la colonne d'absorption:

Afin d'accéder aux différentes concentrations en NO_x au niveau de différentes sections, un bilan de matière est nécessaire pour calculer les débits et la composition des gaz sortant de la chaudière de récupération entrant dans la colonne d'absorption.

Toutes les données opératoires de ce bilan matière sont prises directement de la feuille de marche d'unité d'acide nitrique du 07/03/2018 au 25/04/2018 .

II.2.1. Section de conversion:

Données opératoires :

Débit d'air primaire	→	58000 Nm ³ /h
Température d'air à l'aspiration	→	22°C
Tension de vapeur d'eau à 22°C	→	20,02 mmHg
Débit d'ammoniac	→	6722 Nm ³ /h
Température de conversion	→	867°C
Taux de conversion	→	$\alpha_1 = 96\%$, $\alpha_2 = 4\%$
Taux d'oxydation de NO en NO ₂	→	$\alpha_3 = 45\%$

1) gaz entrant dans le convertisseur

a. Quantité de vapeur d'eau dans l'air primaire

Le débit d'eau est calculé d'après l'équation suivante :

$$\Psi_M = \frac{n_{H_2O}}{n_{air\ sec}} = \frac{P_{H_2O}}{P_{air\ sec}} = \frac{P_{H_2O}}{P_t - P_{H_2O}}$$

Avec : Ψ_M : l'humidité molale, K mol d'H₂O/K mol d'air sec.

P_{H_2O} : pression de vapeur d'eau à 22°C = 20,02 mmHg (Voir annexe n°1).

$P_{air\ sec}$: pression d'air sec, mmH P_t : pression totale de l'air, mmHg.

$n_{\text{air sec}}$: nombre de moles d'air sec.

$n_{\text{H}_2\text{O}}$: nombre de moles de H_2O .

A.N : $\Psi_M = \frac{20,02}{760 - 20,02} = 0,027$

$$\Psi_M = 0,027 \text{ K mol d' H}_2\text{O/K mol d' air}$$

Et on a :

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Psi_M * \frac{m_{\text{air}}}{22,4}}{(1 + \Psi_M)}$$

Avec : m_{air} : le débit d'air primaire, Nm^3/h .

A.N : $M_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.027 * (58000 / 22.4)}{1 + 0.027} = 68,07$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 68.07 \text{ Kmoles/h}$$

Conversion en débit massique :

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 68,07 * 18 = 1225.30$$

Avec : masse molaire d'eau = 18 Kg/ Kmoles.

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 1225.30 \text{ Kg/h}$$

b. Débit d'air sec :

On a : $G_{\text{air sec}} = G_{\text{air}} - G_{\text{H}_2\text{O}}$

Avec :

$G_{\text{air sec}}$: Débit d'air sec, Kg/h.

G_{air} : Débit d'air primaire, Kg/h.

$G_{\text{H}_2\text{O}}$: Débit d'eau contenu dans l'air primaire, Kg/h.

- Alors on cherche à trouver la valeur de G_{air}

On a :
$$\Psi_A = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{air sec}}}$$

Avec :

Ψ_A : Humidité absolue.

$m_{\text{H}_2\text{O}}$: le débit d'eau contenue dans l'air primaire, Kg/h.

$m_{\text{air sec}}$: la masse d'air sec, Kg/h.

On a :
$$\left. \begin{aligned} m_{\text{H}_2\text{O}} &= \Psi_A * m_{\text{air sec}} \\ m_{\text{air sec}} &= m_{\text{air}} - m_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned} \right\}$$

d'après ces deux relations on trouve :

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Psi_A * m_{\text{air}}}{(1 + \Psi_A)} \quad m_{\text{air}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} (1 + \Psi_A)}{\Psi_A}$$

- $\Psi_A = ?$

On a :
$$\Psi_A = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{air sec}}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{air sec}}} * \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{air sec}}}$$

Donc :
$$\Psi_A = \Psi_M * \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{air sec}}}$$

Avec : $M_{\text{H}_2\text{O}}$: La masse molaire de l'eau, Kmoles/h.

$M_{\text{air sec}}$: La masse molaire de l'air sec, Kmoles/h.

A.N : $\Psi_A = 0,027 * \frac{18}{29} = 0,017$

$$\Psi_A = 0,017 \text{ Kg d' H}_2\text{O/Kg d' air sec}$$

- $$m_{\text{air}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} (1 + \Psi_A)}{\Psi_A}$$

A.N: $m_{\text{air}} = (1225.3 (1 + 0.017)) / 0.017 = 73301,77$

$$m_{\text{air}} = G_{\text{air}} = 73301.77 \text{ Kg/h}$$

- $G_{\text{air sec}} = G_{\text{air}} - G_{\text{H}_2\text{O}}$

A.N: $G_{\text{air sec}} = 73301.77 - 1225.3 = 72076.47$

$G_{\text{air sec}} = 72076.47 \text{ Kg/h}$

L'air contient **21%** d'oxygène et **78%** d'azote en poids.

c. Débit d'oxygène

$$G_{\text{O}_2} = G_{\text{air sec}} * 0,21$$

A.N: $G_{\text{O}_2} = 72076.47 * 0,21 = 15136.05$

$G_{\text{O}_2} = 15136.05 \text{ Kg/h}$

d. Débit d'azote

$$G_{\text{N}_2} = G_{\text{air sec}} * 0,78$$

A.N: $G_{\text{N}_2} = 72076.47 * 0,78 = 56219.64$

$G_{\text{N}_2} = 56219.64 \text{ Kg/h}$

❖ Le gaz entrant dans le convertisseur est composé d'air (O₂, N₂, Humidité) et d'ammoniac, ce dernier (NH₃) est directement introduit au niveau du mélangeur (Air/ NH₃) avec un débit de 5101.51 Kg/h.

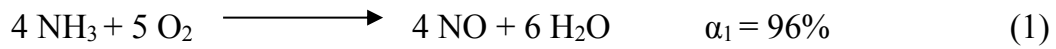
$$G_{\text{NH}_3} = (6722 * 17) / 22.4 = 5101.51 \text{ Kg/h} = 300.088 \text{ Kmoles/h}$$

Tableau II.1 : composition des gaz entrant dans le convertisseur

Constituants	Débit massique Kg/h	% massique	Débit molaire Kmoles/h	% molaire
O ₂	15136.05	19,49	473.00	16,60
N ₂	56219.64	72,37	2007.84	70.48
H ₂ O	1225.30	1,58	68.07	2,39
NH ₃	5101.51	6,56	300.08	10.53
TOTAL	77682.50	100	2848.99	100

2) Gaz sortant du convertisseur

La conversion de l'ammoniac se fait selon les réactions (1) et (2) suivantes :



a. quantité de NO formée lors de la réaction (1)

$$G_{\text{NO}} = G_{\text{NH}_3} * \alpha_1$$

Avec :

G_{NH_3} : Débit molaire initial de l'ammoniac. Kmoles/h

G_{NO} : Débit molaire de NO produit. Kmoles/h

A.N: $G_{\text{NO}} = 300.08 * 0,96 = 288.07$

$$G_{\text{NO}} = 288.07 \text{ Kmoles/h}$$

b. quantité d'oxygène sortant de la conversion

$$G_{\text{O}_2}^{(s)} = G_{\text{O}_2}^{(i)} - (G_{\text{O}_2}^{(1)} + G_{\text{O}_2}^{(2)})$$

Avec

$G_{\text{O}_2}^{(s)}$: Débit molaire d'oxygène sortant de la conversion, K moles /h.

$G_{\text{O}_2}^{(i)}$: Débit molaire initial d'oxygène, Kmoles /h.

$G_{\text{O}_2}^{(1)}$: Débit molaire d'oxygène consommé par la réaction (1), Kmoles /h.

$G_{\text{O}_2}^{(2)}$: Débit molaire d'oxygène consommé par la réaction (2), Kmoles /h.

- quantité d'oxygène consommée par la réaction (1)

$$G_{\text{O}_2}^{(1)} = 5/4 * G_{\text{NH}_3} * \alpha_1$$

A.N: $G_{\text{O}_2}^{(1)} = 5/4 * 300.08 * 0,96 = 360.096$

$$G_{\text{O}_2}^{(1)} = 360.096 \text{ Kmoles/h}$$

- quantité d'oxygène consommée par la réaction (2)

$$G_{O_2}^{(2)} = 3/4 * G_{NH_3} * \alpha_2$$

A.N: $G_{O_2}^{(1)} = 3/4 * 300.08 * 0,04 = 9.0024$

$$G_{O_2}^{(2)} = 9.0024 \text{ Kmoles/h}$$

- quantité totale d'oxygène consommée

$$G_{O_2}^{(T)} = G_{O_2}^{(1)} + G_{O_2}^{(2)}$$

Avec :

$G_{O_2}^{(T)}$: Débit molaire total d'oxygène consommé, Kmoles/h.

A.N: $G_{O_2}^{(T)} = 360.096 + 9.0024 = 369.098$

$$G_{O_2}^{(T)} = 369.098 \text{ Kmoles/h}$$

- quantité d'oxygène sortie de la conversion

On a :

$$G_{O_2}^{(S)} = G_{O_2}^{(i)} - G_{O_2}^{(T)} \Rightarrow G_{O_2}^{(S)} = G_{O_2}^{(i)} - (G_{O_2}^{(1)} + G_{O_2}^{(2)})$$

A.N: $G_{O_2}^{(S)} = 473.001 - (360.096 + 9.0024) = 103.902$

$$G_{O_2}^{(S)} = 103.902 \text{ Kmoles/h}$$

c. quantité de vapeur sortie conversion

$$G_{H_2O}^{(S)} = G_{H_2O}^{(i)} + (G_{H_2O}^{(1)} + G_{H_2O}^{(2)})$$

Avec :

$G_{H_2O}^{(S)}$: Débit molaire d'eau sortant de la conversion, Kmoles/h.

$G_{H_2O}^{(i)}$: Débit molaire d'eau initiale, Kmoles/h.

$G_{H_2O}^{(1)}$: Débit molaire d'eau de réaction (1), Kmoles/h.

$G_{H_2O}^{(2)}$: Débit molaire d'eau de réaction (2), Kmoles/h.

$$\text{Donc : } G_{H_2O}^{(S)} = G_{H_2O}^{(i)} + 6/4 * G_{NH_3} * \alpha_1 + 6/4 * G_{NH_3} * \alpha_2$$

$$\Rightarrow G_{H_2O}^{(S)} = G_{H_2O}^{(i)} + 6/4 * G_{NH_3}$$

$$\text{A.N : } G_{H_2O}^{(S)} = 68.07 + 6/4 * 300.088 = 518.202$$

$$G_{H_2O}^{(S)} = 518.202 \text{ Kmoles/h}$$

d. quantité de N₂ sortie convertisseur

$$G_{N_2}^{(S)} = G_{N_2}^{(i)} + G_{N_2}^{(2)}$$

Avec :

$G_{N_2}^{(S)}$: Débit molaire d'azote sortie convertisseur, Kmoles/h.

$G_{N_2}^{(i)}$: Débit molaire initial d'azote, Kmoles/h.

$G_{N_2}^{(2)}$: Débit molaire d'azote produit lors de la réaction (2), Kmoles/h.

$$\text{Donc : } G_{N_2}^{(S)} = G_{N_2}^{(i)} + 2/4 * G_{NH_3} * \alpha_2$$

$$\text{A.N : } G_{N_2}^{(S)} = 2007.84 + 1/2 * 300.088 * 0,04 = 2013.84$$

$$G_{N_2}^{(S)} = 2013.84 \text{ Kmoles/h}$$

A la sortie de l'échangeur gaz nitreux/ gaz de queue, on a une réaction d'oxydation de NO en NO₂ selon la réaction (3) :



e. Quantité de NO₂ produite

$$G_{NO_2} = G_{NO} * \alpha_3$$

Avec :

G_{NO_2} : débit molaire de NO₂ produit lors de la réaction (3), Kmoles/h.

G_{NO} : débit molaire de NO produit lors de la réaction (1), Kmoles/h.

A.N: $G_{\text{NO}_2} = 288.07 * 0,45 = 129.63$

$$G_{\text{NO}_2} = 129.63 \text{ Kmoles/h}$$

f. Quantité de NO sortie chaudière de récupération

$$G_{\text{NO}}^{(S)} = G_{\text{NO}} - G_{\text{NO}}^{(3)}$$

Avec :

$G_{\text{NO}}^{(S)}$: Débit molaire de NO sortie chaudière de récupération, Kmoles/h.

$G_{\text{NO}}^{(3)}$: Débit molaire de NO consommé lors de la réaction (3), Kmoles/h.

Donc : $G_{\text{NO}}^{(S)} = G_{\text{NO}} (1 - \alpha_3)$

A.N: $G_{\text{NO}}^{(S)} = 288.07 (1 - 0,45) = 158.43$

$$G_{\text{NO}}^{(S)} = 158.43 \text{ Kmoles/h}$$

g. Quantité d'oxygène sortie chaudière de récupération

$$G_{\text{O}_2}^{(S')} = G_{\text{O}_2}^{(S)} - G_{\text{O}_2}^{(C)}$$

Avec :

$G_{\text{O}_2}^{(S')}$: débit molaire d'oxygène sortie chaudière de récupération, Kmoles/h.

$G_{\text{O}_2}^{(C)}$: débit molaire d'oxygène consommé lors de la réaction (3), Kmoles/h.

Donc: $G_{\text{O}_2}^{(S')} = G_{\text{O}_2}^{(S)} - 1/2 G_{\text{NO}} * \alpha_3$

A.N: $G_{\text{O}_2}^{(S')} = 103.902 - 1/2 * 288.07 * 0,45 = 39.08$

$$G_{\text{O}_2}^{(S')} = 39.08 \text{ Kmoles/h}$$

Donc à la sortie du convertisseur, le gaz sera composé comme suit :

Constituants	Débit massique Kg/h	% massique	Débit molaire Kmoles/h	% molaire
O ₂	3324.86	4.17	103.90	3.56
N ₂	56387.52	70.70	2013.84	68.87
H ₂ O	9327.64	11.69	518.20	17,72
NO	4752.90	5.96	158.43	5,42
NO ₂	5962.98	7.48	129.63	4,43
TOTAL	79755.90	100	2924.00	100

Tableau II.2 : composition du gaz sortant de la chaudière de récupération et entrant au refroidisseur

II. 2.2. Section de refroidissement des gaz nitreux

Les gaz nitreux quittant la chaudière de récupération à une température de 200°C arrivent au refroidisseur qui les ramène à 55°C. Le refroidisseur NE1048 a pour but de condenser la vapeur d'eau en présence des NO₂ formés pour produire un acide faible. Le taux de condensation atteint 97%, une production d'acide faible de 35% à 37% est assurée suite à la réaction :



Et puisque la réaction d'oxydation de NO en NO₂ est favorisée par les basses températures, donc cette réaction se poursuit dans le refroidisseur selon la réaction :



Cette réaction se fait à 47% à ce niveau.

a. Quantité d'NO₂ formée lors de la réaction (5)

$$G'_{\text{NO}_2} = G^{(S)}_{\text{NO}} * \alpha_5$$

Avec :

G'_{NO_2} : débit molaire de NO_2 produit par la réaction (5), Kmoles/h.

$G^{(S)}_{NO}$: débit molaire sortant de la chaudière et entrant dans le refroidisseur, Kmoles/h.

α_5 : le taux d'oxydation de NO en NO_2 .

A.N: $G'_{NO_2} = 158.43 * 0,47 = 74.46$

$$G'_{NO_2} = 74.46 \text{ Kmoles/h}$$

b. Quantité d'acide formée dans le refroidisseur

Le taux de formation de l'acide est de **85%**

$$G_{HNO_3} = 2/3 G_{NO_2} * \alpha_4$$

Avec :

G_{HNO_3} : débit molaire d'acide produit, Kmoles/h.

G_{NO_2} : débit molaire d' NO_2 sortant de la chaudière et entrant dans le refroidisseur, Kmoles/h.

A.N: $G_{HNO_3} = 2/3 * 129.63 * 0,85 = 73.45$

$$G_{HNO_3} = 73.45 \text{ Kmoles/h}$$

c. Quantité d' NO_2 qui sort du refroidisseur

$$G^{(S)}_{NO_2} = G'_{NO_2} + G^{(R)}_{NO_2}$$

Avec :

$G^{(S)}_{NO_2}$: débit molaire d' NO_2 qui sort du refroidisseur, Kmoles/h.

$G^{(R)}_{NO_2}$: débit molaire d' NO_2 qui n'a pas réagit, Kmoles/h.

$$G^{(S)}_{NO_2} = G'_{NO_2} + G_{NO_2} (1 - \alpha_4)$$

A.N: $G^{(S)}_{NO_2} = 74.46 + 129.63 * (1 - 0,85) = 93,90$

$$G^{(S)}_{NO_2} = 93.90 \text{ Kmoles /h}$$

d. Quantité d'NO qui sort du refroidisseur

$$G^{(S)}_{NO} = G'_{NO} + G^{(R)}_{NO}$$

Avec :

$G^{(S)}_{NO}$: débit molaire de NO qui sort du refroidisseur, Kmoles/h.

G'_{NO} : débit molaire de NO formé lors de la réaction(4), Kmoles/h.

$G^{(R)}_{NO}$: débit molaire de NO qui n'a pas réagit (réaction (5)), Kmoles/h.

- On cherche à trouver le débit molaire de NO qui n'a pas réagit ($G^{(R)}_{NO}$):



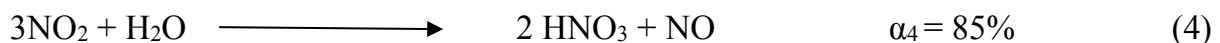
D'après la réaction (5) on a :

$$G^{(R)}_{NO} = G^{(S)}_{NO} (1 - \alpha_5)$$

A.N: $G^{(R)}_{NO} = 158.43 (1 - 0,47) = 83.96$

$$G^{(R)}_{NO} = 83.96 \text{ Kmoles/h}$$

- On cherche à trouver le débit molaire de NO formé lors de la réaction (4) (G'_{NO}) :



D'après la réaction (4) on a :

$$G'_{NO} = 1/3 G_{NO_2} * \alpha_4$$

A.N: $G'_{NO} = 1/3 * 129,63 * 0,85 = 36.72$

$$G'_{NO} = 36.72 \text{ Kmoles/h}$$

Donc: $G^{(S)}_{NO} = G'_{NO} + G^{(R)}_{NO}$

A.N: $G^{(S)}_{NO} = 36.72 + 83.96 = 120.68$

$$G^{(S)}_{NO} = 120.68 \text{ Kmoles/h}$$

e. Quantité d'O₂ qui sort du refroidisseur

$$G^{(S)}_{O_2} = G^{(S')}_{O_2} - G^{(C')}_{O_2}$$

Avec :

$G^{(S)}_{O_2}$: débit molaire d'O₂ qui sort du refroidisseur, Kmoles/h.

$G^{(S')}_{O_2}$: débit molaire d'O₂ qui entre au refroidisseur, Kmoles/h.

$G^{(C')}_{O_2}$: débit molaire d'O₂ consommé dans la réaction (5), Kmoles/h.

▪ $G^{(C')}_{O_2} = ?$

D'après la réaction (5) on a :

$$G^{(C')}_{O_2} = 1/2 * G^{(S)}_{NO} * \alpha_5$$

A.N: $G^{(C')}_{O_2} = 1/2 * 158.43 * 0,47 = 37,23$

$$G^{(C')}_{O_2} = 37,23 \text{ Kmoles/h}$$

Donc : $G^{(S)}_{O_2} = G^{(S')}_{O_2} - G^{(C')}_{O_2}$

A.N: $G^{(S)}_{O_2} = 39.08 - 37.23 = 1.85$

$$G^{(S)}_{O_2} = 1.85 \text{ Kmoles/h}$$

f. Quantité de vapeur d'eau qui sort du refroidisseur (non condensée)

La condensation de vapeur d'eau dans le refroidisseur de gaz se fait à 97%.

$$G^{(S')}_{H_2O} = G^{(S)}_{H_2O} (1 - 0,97)$$

Avec :

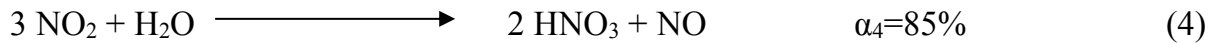
$G^{(S')}_{H_2O}$: débit molaire de vapeur d'eau qui sort du refroidisseur, Kmoles/h.

$G^{(S)}_{H_2O}$: débit molaire de vapeur d'eau qui entre au refroidisseur, Kmoles/h.

A.N: $G^{(S')}_{H_2O} = 518.20 (1 - 0.97) = 15,54$

$$G^{(S')}_{H_2O} = 15,54 \text{ Kmoles/h}$$

g. Quantité d'eau consommée pour la formation de l'acide faible



$$G^{(4)}_{\text{H}_2\text{O}} = 1/3 * G_{\text{NO}_2} * \alpha_4$$

Avec :

$G^{(4)}_{\text{H}_2\text{O}}$: quantité d'eau nécessaire pour la formation de l'acide faible, Kmoles/h.

A.N.: $G^{(4)}_{\text{H}_2\text{O}} = 1/3 * 129.63 * 0.85 = 36.72$

$$G^{(4)}_{\text{H}_2\text{O}} = 36.72 \text{ Kmoles/h}$$

h. Quantité de vapeur d'eau condensée

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{cond})} = G_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{S})} * \alpha_{\text{Cond}}$$

Avec :

$G^{\text{Cond}}_{\text{H}_2\text{O}}$: débit molaire d'eau condensée, Kmoles/h.

$G^{(\text{S})}_{\text{H}_2\text{O}}$: débit molaire d'eau qui entre dans le refroidisseur, Kmoles/h.

α_{Cond} : le taux de condensation.

A.N.: $G^{\text{Cond}}_{\text{H}_2\text{O}} = 518.20 * 0,97 = 502.65$

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{cond})} = 502.65 \text{ Kmoles/h}$$

i. Quantité d'eau nécessaire pour la dilution de l'acide nitrique

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{D})} = G_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{S})} - G_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{S}')} - G_{\text{H}_2\text{O}}^{(4)}$$

Avec :

$G_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{D})}$: Débit molaire d'eau de dilution, Kmoles/h.

A.N.: $G^{(\text{D})}_{\text{H}_2\text{O}} = 518.20 - 15,54 - 36.72 = 465.94$

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{D})} = 465.94 \text{ Kmoles/h}$$

j. Concentration de l'acide formé dans le refroidisseur

$$C_{\text{HNO}_3} = \frac{G_{\text{HNO}_3} * M_{\text{HNO}_3} * 100}{(G_{\text{HNO}_3} * M_{\text{HNO}_3}) + (G_{\text{H}_2\text{O}}^{(D)} * M_{\text{H}_2\text{O}})}$$

Avec : C_{HNO_3} : la Concentration de l'acide formé dans le refroidisseur

A.N :
$$C_{\text{HNO}_3} = \frac{73.45 * 63 * 100}{(73.45 * 63) + (465.94 * 18)} = 35,55 \%$$

Alors :

$$C_{\text{HNO}_3} = 35,55 \%$$

Constituants	Débit massique Kg/h	% massique	Débit molaire Kmoles/h	% molaire
H ₂ O	8386.92	64,44	465.94	86,38
HNO ₃	4627.35	35,56	73.45	13,62
TOTAL	13014.27	100	539.39	100

Tableau II.3 : Composition du condensat

Constituants	Débit massique Kg/h	% massique	Débit molaire Kmoles/h	% molaire
O ₂	59.2	0.09	1.85	0.08
N ₂	56387.52	87.20	2013.84	89.67
H ₂ O	279.72	0,43	15,54	0,69
NO	3620.4	5,60	120,68	5,38
NO ₂	4319.4	6,68	93,90	4.18
TOTAL	64666.24	100	2245.81	100

Tableau II.4 : Composition du mélange gazeux sortant du condenseur

II.2.2. 1. Etude de l'augmentation de la température des gaz sortie économiseur

II.2.2. 1.a. Calcul du débit d'eau nécessaire pour avoir une température de sortie de 200 °C :

Le débit de l'eau est calculé à partir de l'équation suivante :

$$Q_g * C_{p_{\text{gaz moy}}} (T_{ce} - T_{cs}) = Q_{\text{eau}} * C_{p_{\text{eau}}} (T_{fs} - T_{fe})$$

Q_g : représente le débit molaire des gaz (mol/h).

Q_{eau} : représente le débit molaire d'eau (mol/h).

$C_{p_{\text{eau}}}$: chaleur spécifique d'eau (cal / mol.k)

$C_{p_{\text{gaz moy}}}$: chaleur spécifique moyenne des gaz (cal/mol.k).

T_{ce} : température de fluide chaud à l'entrée de l'échangeur.

T_{cs} : température de fluide chaud à la sortie de l'échangeur.

T_{fs} : température de fluide froid à la sortie de l'échangeur.

T_{fe} : température de fluide froid à l'entrée de l'échangeur.

Calcul de la chaleur spécifique moyenne des gaz ($C_{p_{\text{gaz moy}}}$) à une température de 450 °C :

$$C_{p_{\text{gaz moy}}} = (C_{p_{\text{H}_2\text{O}}} * X_{\text{H}_2\text{O}}) + (C_{p_{\text{NH}_3}}} * X_{\text{NH}_3}) + (C_{p_{\text{N}_2}}} * X_{\text{N}_2}) + (C_{p_{\text{O}_2}}} * X_{\text{O}_2})$$

On a la valeurs de la chaleur spécifique pour chaque constituant à des températures de 600 K et 800 k et non à 723 K (voir annexe n° 2) .

Alors par extrapolation linéaire on va déterminer les valeurs des Cp de chaque constituant pour la température voulue (450 °C = 723 K) :

Pour O₂ : à 600 K \longrightarrow 7,669 cal /mol.K

 à 800 K \longrightarrow 7,669 cal /mol.K

 à 723 K \longrightarrow X cal /mol.K

D'où : $(800 - 723) / (800 - 600) = (8,063 - X) / (8,063 - 7,669)$

On trouve : $X = 7,911$

Alors : $C_p O_2 = 7,91 \text{ cal / mol.K}$

De la même manière on trouve les valeurs de C_p pour les autres constituants:

$C_p N_2 = 7,38 \text{ cal / mol.K}$

$C_p H_2O = 9,05 \text{ cal / mol.K}$

$C_p NH_3 = 11,67 \text{ cal / mol.K}$

Alors on trouve :

$C_p \text{ gaz moy} = (9,05 * 2,44\%) + (11,67 * 8,50\%) + (7,38 * 72,08\%) + (7,91 * 16,98\%)$

$$C_p \text{ gaz moy} = 7,87 \text{ cal / mol.K}$$

Application numérique :

$$Q_g * C_{p \text{ gaz moy}} (T_{ce} - T_{cs}) = Q_{\text{eau}} * C_{p \text{ eau}} (T_{fs} - T_{fe})$$

$$2924000 * 7,87 (723 - 473) = Q_{\text{eau}} * 0,055 (523 - 393)$$

$$Q_{\text{eau}} = 7,9750 \cdot 10^8 \text{ mol / h}$$

Conversion du débit molaire en débit volumique :

$$Q_{\text{eau}} = 44.30 \text{ m}^3 / \text{h}$$

II.2.2. 1.b. Calcul des surfaces d'échanges:

- **Calcul de la surface d'échange pour un débit d'eau de 44.30 m³/h :**

$$Q = U.S. DTLM$$

Q : quantité de chaleur cédée par les gaz nitreux (cal / h) .

P : La puissance d'un échangeur.

U :le coefficient de transfert de chaleur (cal / h. m². °c).

S : la surface d'échange (m²) .

DTLM : l'écart de température moyen entre les deux fluides.

Calcul de la DTLM :

L'écart logarithmique moyen entre les deux fluides peut s'écrire de la manière suivante :

$$DTLM = \frac{(T_{Ce} - T_{Fs}) - (T_{Cs} - T_{Fe})}{\ln \left(\frac{T_{Ce} - T_{Fs}}{T_{Cs} - T_{Fe}} \right)}$$

Donc:

$$DTLM = \frac{(450 - 250) - (200 - 120)}{\ln \left(\frac{450 - 250}{200 - 120} \right)}$$

$$DTLM = \frac{120}{0.9162} = 130,96 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Alors : $DTLM = 130,96 \text{ } ^\circ\text{C}$

Donc on remplace pour trouver la surface d'échange :

$$Q = U.S. DTLM$$

$$5.7597 \cdot 10^9 = 250 \cdot 10^3 \cdot 130.96 \cdot S$$

On trouve : $S_1 = 175,92 \text{ m}^2$

Le débit d'eau actuel est de $30.5 \text{ m}^3/\text{h}$ alors on va calculer la surface d'échange pour ce débit .

- **Calcul de la surface d'échange pour un débit d'eau de $30.5 \text{ m}^3/\text{h}$ et une température de sortie économiseur de $270 \text{ } ^\circ\text{C}$:**

$$DTLM = \frac{(450 - 250) - (270 - 120)}{\ln \left(\frac{450 - 250}{270 - 120} \right)}$$

On trouve : $DTLM = 173,8 \text{ } ^\circ\text{C}$

$$Q_{\text{eau}} \cdot C_{p \text{ eau}} (t_{Fs} - t_{Fe}) = U \cdot DTLM \cdot S$$

$$5.49 \cdot 10^8 \cdot 0.055 (250 - 120) = 250 \cdot 10^3 \cdot 173.8 \cdot S$$

$$3.96 \cdot 10^9 = 250 \cdot 10^3 \cdot 173.8 \cdot S$$

On trouve :

$$S_2 = 90,3417 \text{ m}^2$$

II.2.2. 1.c. Proposition

La proposition d'une boucle de régulation et contrôle de la température des gaz sortie économiseur Afin de maintenir une température des gaz sortie économiseur à une température de 200°C, une régulation s'impose. Cette régulation consiste à contrôler la température des gaz sortie économiseur. Toute augmentation de la température est réglée par l'ouverture de la vanne d'eau pour ramener la température du gaz à la valeur fixée (200°C) c'est-à-dire la consigne. (voir figure II.4)

Conclusion

D'après les résultats obtenus nous pouvons choisir une des solutions soit augmenter le débit de refroidissement de 30,5 m³/h à 44,30 m³/h afin d'obtenir une température des gaz égale à 200°C et cela ne pose pas de problème car la quantité d'eau supplémentaire est possible et l'unité en dispose et de plus c'est de la vapeur (circuit fermé) et l'unité en a besoin. La deuxième proposition est de maintenir la température des gaz à 200°C avec un débit d'eau de 30,5 m³/h pour cela il faudra augmenter la surface d'échange de 90,3417 m² à 175,92m².

L'échange de chaleur est réalisé à l'aide d'un serpentin. Donc Il suffit d'augmenter la longueur du serpentin tout en gardant son diamètre constant. Ceci n'est possible que si on a suffisamment d'espace au fond du convertisseur. Pour le moment on n'a pas pu confirmer cette proposition car l'unité n'est pas à l'arrêt et de ce fait il est impossible de déterminer l'espace par manque de trou de visite.

Toutes ces propositions sont dans le but d'avoir une température des gaz sortie économiseur égale à 200°C et non 270°C afin d'avoir une bonne absorption des NO₂ à l'intérieure de la colonne. Car en maintenant une température des gaz sortie économiseur de 200°C, ces derniers rentrent dans la colonne à une température de 55°C et non à une température de 63°C ce qui améliore le phénomène d'absorption et éviter la pollution de l'environnement par les NO_x.

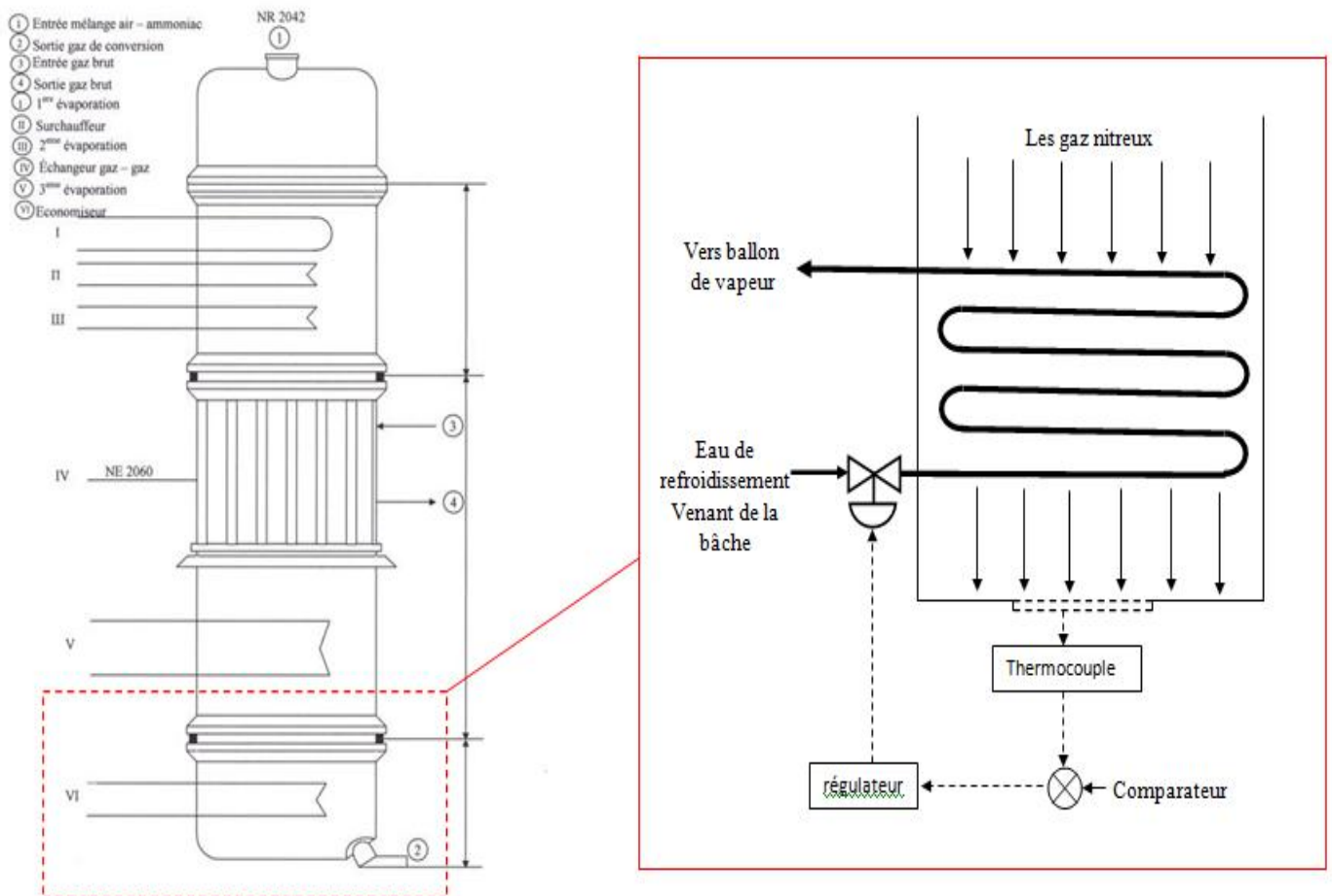
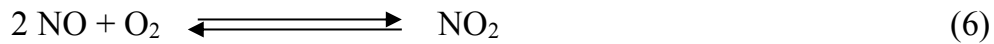


Fig II.4. Proposition de la régulation et du contrôle de la température des gaz sortie économiseur

II. 3.3. Zone d'oxydation

Les gaz sortant du refroidisseur entrent dans la colonne avant la zone d'absorption. Ces gaz passent par la zone d'oxydation où une réaction d'oxydation se réalise :



Cette réaction se fait à **98%**.

Donc les gaz entrant dans la zone d'oxydation sont la somme des gaz sortants du refroidisseur et l'air secondaire venant de la zone de blanchiment. L'air secondaire servant pour l'oxydation, représente **13%** du débit d'air total refoulé du compresseur d'air. L'oxygène utilisé dans cette zone est la somme de l'oxygène venant du refroidisseur et l'oxygène de l'air secondaire venant de la zone de blanchiment.

- **Quantité d'O₂ dans l'air secondaire**

13% en volume d'air sortant du compresseur à **216°C** passe par un refroidisseur dit secondaire utilisant l'eau de refroidissement pour abaisser la température jusqu'à **80 °C**.

Cet air est utilisé au blanchiment de l'acide sous la zone d'oxydation puis à l'oxydation du monoxyde d'azote **NO**.

$$G_{\text{O}_2}^{13\%} = \frac{G_{\text{O}_2}^{87\%} * 13}{87}$$

Avec :

$G_{\text{O}_2}^{13\%}$: Quantité d'oxygène contenue dans l'air secondaire, Kg/h.

$G_{\text{O}_2}^{87\%}$: Quantité d'oxygène contenue dans l'air primaire, Kg/h.

A.N. : $G_{\text{O}_2}^{13\%} = (15136.05 * 13) / 87 = 2261.70$

$$G_{\text{O}_2}^{13\%} = 2261,70 \text{ Kg/h}$$

- **Quantité d’N₂ dans l’air secondaire**

$$G_{N_2}^{13\%} = \frac{G_{N_2}^{87\%} * 13}{87}$$

Avec :

$G_{N_2}^{13\%}$: Quantité d’azote contenue dans l’air secondaire, Kg/h.

$G_{N_2}^{87\%}$: Quantité d’azote contenue dans l’air primaire, Kg/h.

A.N : $G_{N_2}^{13\%} = (56219.64 * 13) / 87 = 8400.63$

$$G_{N_2}^{13\%} = 8400.63 \text{ Kg/h}$$

- **Quantité de vapeur d’eau contenue dans l’air secondaire**

$$G_{H_2O}^{13\%} = \frac{G_{H_2O}^{87\%} * 13}{87}$$

Avec :

$G_{H_2O}^{13\%}$: Quantité de vapeur contenue dans l’air secondaire, Kg/h.

$G_{H_2O}^{87\%}$: Quantité de vapeur contenue dans l’air primaire, Kg/h.

A.N : $G_{H_2O}^{13\%} = (1225.30 * 13) / 87 = 183.09$

$$G_{H_2O}^{13\%} = 183.09 \text{ Kg/h}$$

Gaz entrant dans la zone d’oxydation

Les gaz entrant dans la zone d’oxydation sont la somme des gaz sortant du refroidisseur et les gaz venant de la zone de blanchiment (air secondaire).

a. Débit total d’oxygène entrant dans la zone d’oxydation

$$G_{O_2}^{(T)} = G_{O_2}^{13\%} + G_{O_2}^{(S)}$$

Avec :

$G_{O_2}^{(T)}$: Débit massique total d’oxygène entrant dans la zone d’oxydation, Kg/h.

$G_{O_2}^{(S)}$: Débit massique d’oxygène sortant du refroidisseur, Kg/h.

A.N : $G_{O_2}^{(T)} = 2261,70 + 59.2 = 2320.90$

$$G_{H_2O}^{(T)} = 462.81 \text{ Kg/h}$$

b. Débit total d'azote entrant dans la zone d'oxydation

$$G_{N_2}^{(T)} = G_{N_2}^{13\%} + G_{N_2}^{(S)}$$

Avec :

$G_{N_2}^{(T)}$: Débit total d'azote entrant dans la zone d'oxydation, Kg/h.

$G_{N_2}^{(S)}$: Débit d'azote sortant du refroidisseur, Kg/h.

A.N : $G_{N_2}^{(T)} = 8400.63 + 56387.52 = 64788.15$

$$G_{O_2}^{(T)} = 2320.90 \text{ Kg/h}$$

c. Débit total de vapeur d'eau entrant dans la zone d'oxydation

$$G_{H_2O}^{(T)} = G_{H_2O}^{13\%} + G_{H_2O}^{(S)}$$

Avec :

$G_{H_2O}^{(T)}$: Débit total de vapeur d'eau entrant dans la zone d'oxydation, Kg/h.

$G_{H_2O}^{(S)}$: Débit de vapeur d'eau sortant du refroidisseur, Kg/h.

A.N : $G_{H_2O}^{(T)} = 183.09 + 279.72 = 462.81$

$$G_{N_2}^{(T)} = 64788.15 \text{ Kg/h}$$

Constituants	Débit massique Kg/h	% massique	Débit molaire Kmoles/h	% molaire
O ₂	2261.70	20,85	70.67	18,56
N ₂	8400.63	77,46	300.02	78,77
H ₂ O	183.09	1,69	10.17	2,67
TOTAL	10845.42	100	380.86	100

Tableau II.5 : Composition d'air secondaire

Constituants	Débit massique Kg/h	% massique	Débit molaire Kmoles/h	% molaire
O ₂	2320,90	3,07	75,52	2,87
N ₂	64788,15	85,80	2313,86	87,99
H ₂ O	462,81	0,61	25,71	0,98
NO	3620,40	4,80	120,68	4,59
NO ₂	4319,40	5,72	93,90	3,57
TOTAL	75511.66	100	2629.67	100

Tableau II.6 : Composition des gaz entrant dans la zone d'oxydation

a. Quantité de NO₂ formée lors de la réaction d'oxydation (6)

X = 98% l'avancement de la réaction d'oxydation (6).



$$G'_{\text{NO}_2} = G_{\text{NO}}^{(S)} * X$$

Avec:

G'NO₂ : le débit molaire de dioxyde d'azote formé lors de la réaction (6), Kmoles/h

A.N : $G'_{NO_2} = 120.68 * 0,98 = 118.26$

$$G'_{NO_2} = 118.26 \text{ Kmoles/h}$$

b. Quantité de NO₂ qui sort de la zone d'oxydation

$$G_{NO_2}^{(S')} = G'_{NO_2} + G_{NO_2}^{(S)}$$

Avec :

$G_{NO_2}^{(S')}$: Débit molaire de NO₂ qui sort de la zone d'oxydation, Kmoles/h.

$G_{NO_2}^{(S)}$: Débit molaire de NO₂ qui entre dans la zone d'oxydation, Kmoles/h.

A.N : $G_{NO_2}^{(S')} = 118.26 + 93.90 = 212.16$

$$G_{NO_2}^{(S')} = 212.16 \text{ Kmoles/h}$$

c. Quantité de monoxyde d'azote NO qui sort de la zone d'oxydation

$$G_{NO}^{(S')} = G_{NO}^{(S)} - G'_{NO_2}$$

Avec :

$G_{NO}^{(S')}$: Débit molaire de NO qui sort de la zone d'oxydation, Kmoles/h.

$G_{NO}^{(S)}$: Débit molaire de NO qui entre dans la zone d'oxydation, Kmoles/h.

A.N : $G_{NO}^{(S')} = 120.68 - 118.26 = 2,42$

$$G_{NO}^{(S')} = 2,42 \text{ Kmoles/h}$$

d. Quantité d'O₂ qui sort de la zone d'oxydation

$$G_{O_2}^{(S)} = G_{O_2} - G_{O_2}^{(R)}$$

Avec :

$G_{O_2}^{(S)}$: Débit molaire d'O₂ qui sort de la zone d'oxydation, Kmoles/h.

G_{O_2} : Débit molaire d'O₂ qui entre dans la zone d'oxydation, Kmoles/h.

$G_{O_2}^{(R)}$: Débit molaire d'O₂ qui réagit dans la réaction (6), Kmoles/h.

Donc: $G_{O_2}^{(S)} = G_{O_2} - 1/2 * G_{NO}^{(S)} * X$

A.N.: $G_{O_2}^{(S)} = 75.52 - (1/2 * 120.68 * 0,98) = 16.38$

$G_{O_2}^{(S)} = 16.38 \text{ Kmoles/h}$

Gaz sortant de la zone d'oxydation et entrant dans la zone d'absorption

Constituants	Débit massique Kg/h	% massique	Débit molaire Kmoles/h	% molaire
O ₂	524,16	0,69	16,38	0,64
N ₂	64788,08	85,69	2313,86	90,01
H ₂ O	462,78	0,61	25,71	1,00
NO	72,6	0,10	2,42	0,09
NO ₂	9759,36	12,91	212,16	8,26
TOTAL	75606,98	100	2570,53	100

Tableau II.7 : Composition des gaz sortant de la zone d'oxydation et entrant dans la zone d'absorption

II.3.4. Zone d'absorption

Le dioxyde d'azote NO₂ sortant de la zone d'oxydation sera absorbé en contact avec l'eau de procédé à contre courant sur les plateaux de la colonne d'absorption, d'où la production de l'acide nitrique HNO₃.

Les débits réels utilisés et produits dans cette zone sont :

- Débit d'eau de procédé : $G^{(E)}_{H_2O} = 5435,10 \text{ Kg/h}$.
- Débit d'acide dilué à 35.56 % : $G^{35,56\%}_{HNO_3} = (8386.92 + 4627.35) = 13014.27 \text{ Kg/h}$.
- Débit d'acide produit à 57 % : $G^{57\%}_{HNO_3} = 29040 \text{ Kg/h}$.
- Débit des gaz totaux entrant dans la zone d'absorption : $G^{(E)}_{gaz} = 75606.98 \text{ Kg/h}$

Bilan matière global de la zone d'absorption (Voir figure II.5)

Il n'y a pas d'accumulation dans la colonne (ce qui entre = ce qui sort).

(Gaz nitreux) + (HNO₃ à 35,56%) + (eau de procédé) = (gaz de queue) + (HNO₃ à 57%)

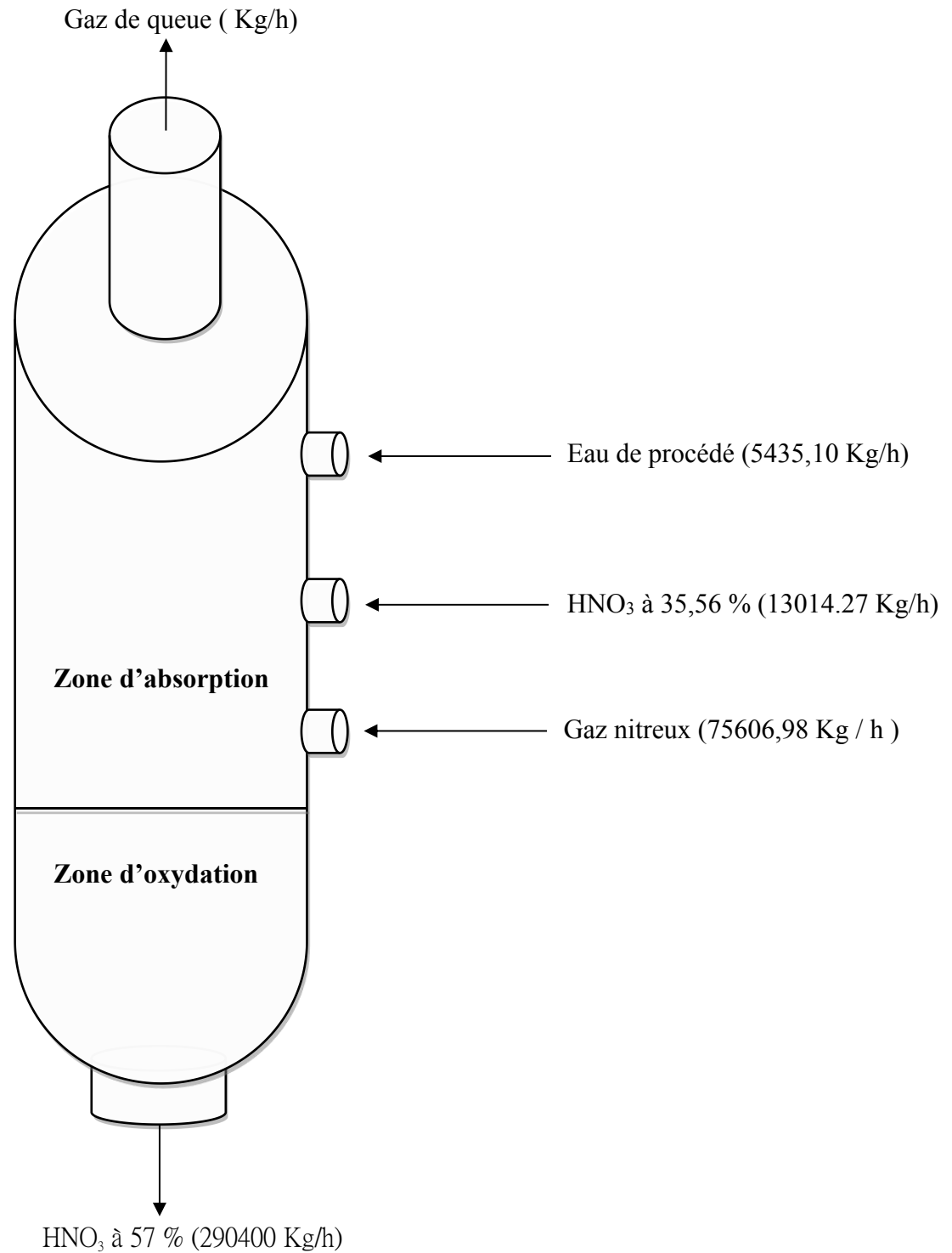


Fig.II.5. Bilan matière global , zone d'absorption.

a. Débit de gaz de queue (sortant)

$$G_{\text{gaz}}^{(E)} + G^{35.56\%} + G_{\text{H}_2\text{O}}^{(E)} = G_{\text{gaz}}^{(S)} + G_{\text{HNO}_3}^{57\%}$$

Avec :

$G_{\text{gaz}}^{(S)}$: Débit massique de gaz de queue (sortant), Kg/h.

A.N : $75606.98 + 13014,27 + 5435,10 = G_{\text{gaz}}^{(S)} + 29040$

$$G_{\text{gaz}}^{(S)} = (75606.98 + 13014,27 + 5435,10) - 29040 = 65016,35 \text{ Kg/h}$$

$$G_{\text{gaz}}^{(S)} = 65016,35 \text{ Kg/h}$$

❖ Le gaz de queue sortant de la colonne est composé de : (O₂, N₂, H₂O, NO_x (NO, NO₂)).

- L'azote et la vapeur d'eau ne réagissent pas dans la colonne, leurs débits restent constants.
- Le pourcentage d'oxygène dans le gaz sortant de la colonne est de 2,6 % en volume (par analyse) (feuille d'analyse).
- La densité du gaz de queue est de 4,18 Kg/Nm³.

b. Débit d'oxygène sortant de la colonne

$$Q_{\text{O}_2}^{(S)} = 0,026 * Q_{\text{gaz}}^{(S)}$$

Avec :

$Q_{\text{O}_2}^{(S)}$: Débit volumique d'oxygène sortant, Nm³/h.

$Q_{\text{gaz}}^{(S)}$: Débit volumique du gaz de queue (sortant), Nm³/h.

$$Q_{\text{gaz}}^{(S)} = \frac{G_{\text{gaz}}^{(S)}}{\text{densité}}$$

A.N : $Q_{\text{gaz}}^{(S)} = 65016,35 / 1,20 = 54180,29$



$$Q_{\text{gaz}}^{(S)} = 54180,29 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$Q_{\text{O}_2}^{(S)} = 0,026 * 54180,29 = 1408,68 \text{ Nm}^3/\text{h}$



$$G_{\text{O}_2}^{(S)} = 1408.68 \text{ Kg/h}$$

(La densité de l'oxygène est de 1,42). [1]

c. Détermination de la quantité des NO_x sortant de la colonne

$$G_{\text{NOX}}^{(S)} = G_{\text{NO}}^{(S)} + G_{\text{NO}_2}^{(S)}$$

Nous avons :

$$G_{\text{NOX}}^{(S)} = 2800 \text{ ppm (Fiche de contrôle).}$$

$G_{\text{NOX}}^{(S)}$: Quantité des NO_x sortant de la colonne (avant réduction)

Teneur NO_x en Kg/h :

$$G_{\text{NOX}}^{(S)} (\text{Kg/h}) = \frac{G_{\text{NOX}}^{(S)} (\text{ppm}) * G_{\text{Gaz}}^{(S)}}{10^6}$$

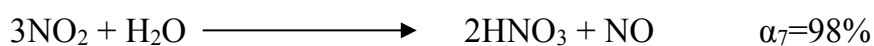
A.N : $G_{\text{NOX}}^{(S)} = (2800 * 65016.35) / 10^6 = 182.04$

$$G_{\text{NOX}}^{(S)} = 182,04 \text{ Kg/h}$$

- **Quantité de NO₂ sortie de la colonne**

- a) **Quantité de NO₂ ayant réagi dans la colonne**

On a la réaction :



$$G_{\text{NO}_2}^{(\text{réagie})} = G_{\text{HNO}_3}^{(\text{prod})} * 3/2$$

$$G_{\text{HNO}_3}^{(\text{prod})} = G_{\text{HNO}_3}^{(\text{tot})} - G_{\text{HNO}_3}^{(35,51\%)}$$

$$G_{\text{HNO}_3}^{(\text{tot})} = G_{\text{HNO}_3}^{(57\%)} * 0,57 = 29040 * 0,57 = 16552,80$$

$$G^{(\text{tot})}_{\text{HNO}_3} = 16552,80 \text{ kg/h}$$

$$G^{(\text{prod})} = 16552,80 - 13014,27 = 3538,53$$

$$G^{(\text{prod})} = 3538.53 \text{ kg/h} = 56,16 \text{ kmoles/h.}$$

$$G^{(\text{réagie})}_{\text{NO}_2} = 56,16 * (3/2) = 84.24 \text{ kmoles/h.}$$

b) Quantité des NO2 n'ayant pas réagi

$$G_{\text{NO}_2}^{(\text{non réagié})} = G_{\text{NO}_2}^{(\text{réagié})} * 0,02$$

A.N.: $G^{(\text{non réagié})}_{\text{NO}_2} = 84.24 * 0.02 = 1.68$

$$G^{(\text{non réagié})}_{\text{NO}_2} = 1.68 \text{ kmoles/h.}$$

$$G^{(\text{non réagié})}_{\text{NO}_2} = 1.68 \text{ kmoles/h} = 77.28 \text{ kg/h}$$

• **Quantité de NO sortie colonne**

$$G_{\text{NO}}^{(\text{SC})} = G_{\text{NO}_x}^{(\text{SC})} - G_{\text{NO}_2}^{(\text{SC})}$$

A.N.: $G^{(\text{sc})}_{\text{NO}} = 182.04 - 77.28 = 104.76$

$$G^{(\text{sc})}_{\text{NO}} = 104,76 \text{ Kg/h}$$

Constituants	Débit massique Kg/h	% massique	Débit molaire Kmoles/h	% molaire
O ₂	1408,68	2,11	44,02	1,84
N ₂	64788,08	96,93	2313,86	96,86
H ₂ O	462,78	0,69	25,71	1,08
NO	104,76	0,16	3,49	0,15
NO ₂	77,28	0,11	1,68	0,07
TOTAL	66841,58	100	2388,76	100

Tableau II.8 : Composition des gaz sortants de la colonne d'absorption

Conclusion

Tous ces bilans effectués au niveau de colonne zone d'oxydation et zone d'absorption nous ont permis de connaître les différents débits des différents gaz et surtout l'oxydation de NO en NO₂ et le NO₂ non absorbé. A partir de ces débits de gaz nous pouvons faire le bilan enthalpique et matière au niveau de la colonne pour avoir une idée sur le fonctionnement de la colonne, bonne absorption ou mauvaise à partir des enthalpies des gaz sortant et aussi avoir une information sur le trafic interne de la colonne.

Chapitre III

Influence de la température
d'entrée des gaz dans la colonne
sur l'absorption

III. Bilan enthalpique au niveau de la colonne d'absorption:

La solubilité d'un gaz augmente quand sa température diminue. Il y a donc tout intérêt à travailler à température aussi basse que possible, Par contre la température du solvant est fixe (donnée).

Pour vérifier cette hypothèse on doit établir un bilan enthalpique de la colonne d'absorption pour différentes températures du gaz entrée colonne.

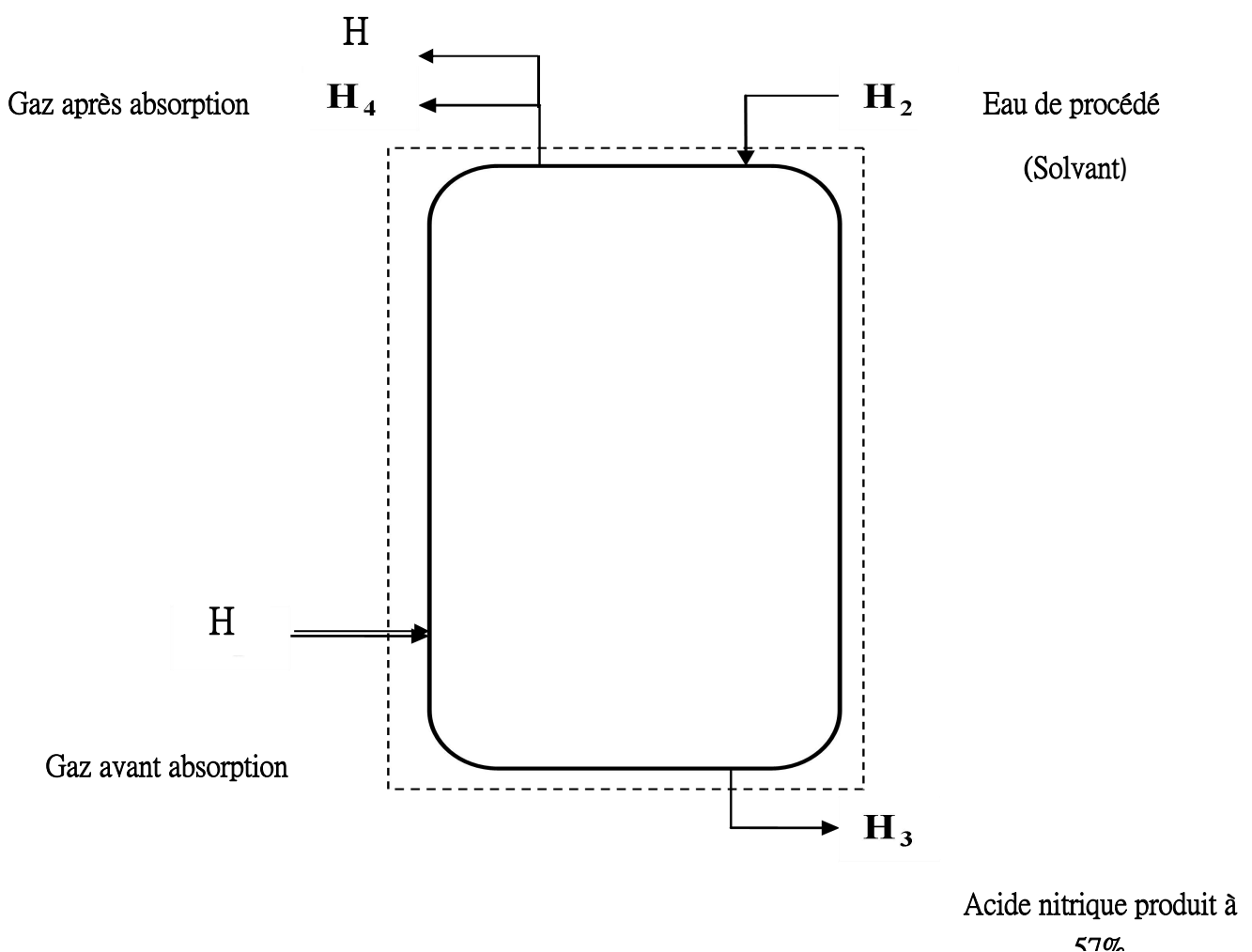


Fig III.1 : Bilan enthalpique de la colonne d'absorption NC2050

$$H_1 + H_2 = H_3 + H_4$$

H_1 : enthalpie des gaz entrant dans la colonne d'absorption.

H_2 : enthalpie du solvant eau de procédé.

H_3 : enthalpie d'acide nitrique à 57%.

H_4 : enthalpie des gaz sortant de la colonne d'absorption.

III.1. Calcul des enthalpies des gaz entrant dans la colonne :

III.1. 1. pour une Température gaz entrée colonne : 55 °C:

$$H_1 = (G_1 - G_{NO_2}) * C_{p_{moyGv}}(T_1 - T_0) + G_{NO_2}(C_{p_{NO_2}}(T_1 - T_0) + \lambda_{NO_2})$$

Avec :

G_1 : débit des gaz entrant dans la colonne. (moles/h)

G_{NO_2} : débit du gaz NO_2 entrant dans la colonne. (moles/h)

λ_{NO_2} : chaleur latente de vaporisation du NO_2 à 0°C = 9715,34 cal/kg de NO_2 , (Voir annexe n°3).

$C_{p_{moyGv}}$: capacité calorifique du gaz vecteur à 55°C, (cal/mol.K) .

T_1 : Température du gaz à l'entrée de la colonne = 55°C.

T_0 : Température de référence = 0°C.

On sait que la chaleur spécifique de gaz est $C_{pi} = f(t) = a + b t + c t^{-2}$. [1]

De même que :

$$C_{p_{moy}} = \sum C_{pi} * X_i.$$

X_i : fraction molaire.

$$Cp_{moy1} = Cp_{NO} * X_{NO} + Cp_{O2} * X_{O2} + Cp_{H2O} * X_{H2O} + Cp_{N2} * X_{N2} . [2]$$

On a les données suivantes (Voir annexe n°4) :

Constituants	NO	NO ₂	O ₂	H ₂ O	N ₂
Cp (cal/mol.K)	7,20	9,43	7,11	8,10	6,51
X _i (%)	4,59	3,57	2,87	0,98	87,99

Tableau III.1 : Valeurs des Cp_i des gaz entrant dans la colonne à une température de 328 K

$$Cp_{moyGv} = (7,20 * 4,59\%) + (7,11 * 2,87\%) + (8,10 * 0,98\%) + (6,51 * 87,99\%)$$

$$Cp_{moyGv} = 6,34 \text{ cal/mol.K}$$

$$Cp_{moy1} = 6,34 \text{ cal/mol.K}$$

Donc :

$$H_1 = (2629,67 - 93,90) * 10^3 * 6,34(328 - 273) + 93,90 * 10^3 * 9,43 * (328 - 273) + (9715,34 * 4319,40) = 9,75 * 10^8 \text{ cal/h}$$

$$H_1 = 9,75 * 10^5 \text{ kcal/h}$$

III.1.2. pour une Température gaz entrée colonne : 63 °C:

De la même manière on calcul l'enthalpie des gaz entrant dans la colonne à une température de 63°C :

$$H'_1 = (G_1 - G_{NO2}) * Cp'_{moyGv}(T'_1 - T_0) + G_{NO2} (Cp'_{NO2}(T'_1 - T_0) + \lambda_{NO2})$$

Avec :

G₁ : débit des gaz entrant dans la colonne.

G_{NO2} : débit du gaz **NO₂** entrant dans la colonne.

λ_{NO2} : chaleur latente de vaporisation du **NO₂** à 0°C =9715,34 cal/kg de **NO₂**, (Voir annexe n°2).

T₁ : Température du gaz à l'entrée de la colonne = 63°C.

T₀ : Température de référence = 0°C.

Cp_{moyGv} : capacité calorifique du gaz vecteur à 63°C ,(cal/mol.K) .

On sait que la chaleur spécifique de gaz est **Cp_i = f(t) = a + b t + c t⁻²**. [1]

De même que :

$$\mathbf{Cp'_{moy} = \sum Cp'_i * X_i.}$$

X_i : fraction molaire.

$$\mathbf{Cp_{moyI} = Cp'_{NO} * X_{NO} + Cp'_{O2} * X_{O2} + Cp'_{H2O} * X_{H2O} + Cp'_{N2} * X_{N2} . [4]}$$

On a les données suivantes (Voir annexe n°4) :

Constituants	NO	NO₂	O₂	H₂O	N₂
Cp' (cal/mole.K)	7,21	9,51	7,14	8,12	6,52
X_i (%)	4,59	3,57	2,87	0,98	87,99

Tableau III.2 : Valeurs des Cp_i des gaz entrant dans la colonne à une température de 336 K

$$Cp'_{\text{moyGv}}=(7,21*4,59\%)+(7,14*2,87\%)+(8,12*0,98\%)+(6,52*87,99\%)$$

$$Cp'_{\text{moyGv}}=6,35 \text{ cal/mol.K}$$

$$Cp'_{\text{moyGv}}=6,35 \text{ cal/mol.K}$$

Donc :

$$H'_1=(2629,67-93.90)*10^3*6,35(336-273)+93.90*10^3 * 9.51*(336-273) + 9715,34*4319.40 = 1.11*10^9 \text{ cal/h}$$

$$H'_1=1.11*10^6 \text{ kcal/h}$$

III.2. Calcul de l'enthalpie de l'eau de procédé (solvant) à une température

De 28 °C (la marche actuelle) :

$$H_2=G_2*Cp_2(T_2-T_0)$$

Avec :

H₂ : enthalpie du solvant à 28°C.

G₂ : débit de solvant entrée colonne=5435,1 kg/h.

T₂ : Température du solvant entrant dans la colonne = 28°C.

T₀ : Température de référence = 0°C.

Cp_{H2O} : Chaleur spécifique de l'eau à 28°C = 0,802 Kcal/Kg.K.

D'où :

$$H_2=5435,1*0,802*10^3(301-273)=1,22*10^8 \text{ cal/h}$$

$$H_2=1.22*10^5 \text{ kcal/h}$$

III.3. Calcul de l'enthalpie de l'acide nitrique à 57%

$$H_3 = G_3 \cdot C_{p3} (T_3 - T_0)$$

Avec :

H_3 : enthalpie de l'acide nitrique.

G_3 : débit de l'acide nitrique produit = 29040 Kg/h = 460,10 kmol/h.

T_3 : Température de l'acide nitrique produit = 44°C.

T_0 : Température de référence = 0°C.

C_{pHNO_3} : Chaleur spécifique de l'acide nitrique à 57% et 44°C = 26,26 cal/mol.K.
(voir annexe n°5)

D'où :

$$H_3 = 406,10 \cdot 10^3 \cdot 26,26 (317 - 273) = 5,32 \cdot 10^8 \text{ cal/h}$$

$$H_3 = 5,32 \cdot 10^5 \text{ kcal/h}$$

III.4. Calcul des enthalpies des gaz sortant de la colonne pour des températures d'entrée de 55°C et 63 °C :

Alors d'après :

$$H_1 + H_2 = H_3 + H_4$$

On a : $H_4 = (H_1 + H_2) - H_3$ et $H'_4 = (H'_1 + H_2) - H_3$

Alors on trouve :

a) l'enthalpie des gaz sortant de la colonne pour une température d'entrée de 63 °C (la marche actuelle) :

$$H'_4 = 7 \cdot 10^5 \text{ kcal/h}$$

b) l'enthalpie des gaz sortant de la colonne pour une température d'entrée de 55°C (selon la proposition) :

$$H_4 = 5,65 \cdot 10^5 \text{ kcal/h}$$

Conclusion

A partir du bilan enthalpique de la colonne d'absorption pour différentes températures d'entrée des gaz en bas de la colonne , on peut constater que l'enthalpie des gaz sortant de la colonne pour une température d'entrée de 63 °C (la marche actuelle) est supérieure à l'enthalpie des gaz sortant de la colonne pour une température d'entrée de 55 °C (selon la proposition). Ce qui confirme que plus les gaz entrent à des températures faibles plus ils sortent à des températures moins élevées et par conséquent une meilleure solubilité des gaz dans le solvant donc une meilleure absorption des gaz.

Perspectives

Les perspectives à envisager sont les suivantes :

- Vérifier le traitement de l'eau déminée.
- Vérifier la qualité de l'eau déminée, PH, conductivité, turbidité.
- Refaire le calcul d'échange thermique au niveau de la chaudière de récupération.

CONCLUSION GENERALE

Le stage pratique de fin d'étude passé au sein de l'entreprise FERTIAL et plus précisément à l'unité acide nitrique nous a permis de découvrir pas mal de choses intéressantes et de comparer les concepts théoriques qu'on a appris durant toute ma formation à la réalité pratique en milieu industriel. Le plus intéressant et que j'ai appris le fonctionnement de plusieurs équipements que je ne connaissais qu'à travers les photos des livres. L'unité souffre de pas mal de problèmes d'exploitation, d'entretien et de manque de pièces de rechange surtout en instrumentation (indicateur de débit, de température, de pression, etc) que de problèmes de conception, d'ailleurs c'est le problème des unités clé en main. De même que tout le staff (opérateurs, chef de quart, chef service etc) sont beaucoup plus préoccupés à produire, ils n'ont pas le temps à améliorer ou à proposer des solutions aux problèmes. Le problème qui m'a intéressé est l'augmentation de la température des gaz sortie économiseur et qui cause en conséquence la mauvaise absorption des gaz NO₂ au niveau de la colonne entraînant une pollution de l'environnement par les NO_x. J'ai proposé d'installer une boucle de régulation pour contrôler la température des gaz et du débit d'eau de refroidissement. Cette proposition fait partie d'un de plusieurs paramètres qu'on doit surveiller pour améliorer l'absorption au niveau de la colonne. La régulation de la température des gaz était inexistante. La température variée entre 200 et 270°C. La régulation permettra de palier à cette variation et de maintenir la température des gaz à la valeur ciblée (consigne). La proposition a été acceptée par le chef d'unité car elle apporte un plus à l'amélioration et au bon fonctionnement de la colonne d'absorption dont souffre l'unité d'acide nitrique.

Références bibliographiques

Chapitre I

- [1]: le site [pedagogie.ac-toulouse](http://pedagogie.ac-toulouse.fr/ia81sciences/FILES/files/2-matiere-energie/Air-Pollution-Document-Ma%C3%A9tre(2).pdf). Disponible sur : < [http://pedagogie.ac-toulouse.fr/ia81sciences/FILES/files/2-matiere-energie/Air-Pollution-Document-Ma%C3%A9tre\(2\).pdf](http://pedagogie.ac-toulouse.fr/ia81sciences/FILES/files/2-matiere-energie/Air-Pollution-Document-Ma%C3%A9tre(2).pdf) > (date: 16, avril, 2018)
- [2]: François Ramade. « Eléments d'écologie », Edition 1982
- [3]: Technique de l'ingénieur Environnement G 1500 V2 ; Edition 2001.
- [4]: K.H. Becker, J.Iöbel, Atmosphärische Spurerstoffe und ihr physikalisch-chemische Verhalten. Springer-Verlag, Berlin(1985) , p60.
- [5]: A.Abidi. Thèse de Magister. Université d'Annaba, Institute de chimie(1996).
- [6]: Germain.Gaston, Observatoire des Nuisances Aériennes, Bureau d'études des nuisances aériennes .
- [7]: F.Kaufman, J.R.Kelso.7th Symposium on combustion, Edition 1959.
- [8]: Stéphanie Lacour, Cours de pollution atmosphérique, p 19-20.
- [9]: H.K.Newhall.S.M. Chahed, 13th Symposium on combustion, Edition 1971.
- [10]: H.Wise, M, French. Journal of Chem.phys, Edition 1952.
- [11]: E. Freedaman, J.W.Daiber. Journal of chem. Phys, Edition 1961.
- [12]: Krebs, Manuel opératoire de l'acide nitrique. Edition 1985.

Chapitre II

- [1]: P. A. Schweitzer-Handbook of separation technique for chemical engineers. Section 3.2 et 3.3. Edition Mc Graw Hill, 3^{ème} Edition, 1996.

Chapitre III

- [1]: P.Wuithier; Raffinage et génie chimique, tome1.2^{ème} Edition1972.
- [2]: doe-hdbk-doe. Fundamentals Handbook Thermodynamics, Heat Transfert, And Fluid Flow Volume 2 of 3. Edition June 1992.

Annexes

Annexe n°1 : Tension de vapeur d'eau

Température (°C)	Pression de vapeur d'eau (mbar)
-60	0,001
-40	0,13
-20	1,03
-10	2,6
0	6,10
5	8,72
10	12,3
15	17,0
20	23,4
25	31,7
30	42,4
40	73,8
50	123
60	199
100	1013

Annexe n°2 : Capacités calorifiques des différentes substances

Température Substances	600 K	800 K
O ₂	7,669	8,063
N ₂	7,193	7,504
H ₂ O	8,699	9,273
NH ₃	10,826	12,212

Annexe n°3 : Chaleur latente de vaporisation λ du NO₂.

Substance	$\lambda=f(t)$ (cal/kg de NO ₂)	λ à 273K (cal/kg de NO ₂)
NO ₂	$14744 - 22,07(T)+13,37.10^{-3}(T^2)$	9715,34

Annexe n°4 : capacité calorifique des gaz.

substance	$C_p=f(t)(\text{cal/mol.K})$	Rangé de T(K) mol	C_p à 328 K (cal/mol.K)	C_p à 308 K (cal/mol.K)
O ₂	$7,16+1.10^{-3}T-0,4.10^5/T^2$	298-3000	7,11	7,04
N ₂	$6,33+0,9.10^{-3}T-0,12.10^5/T^2$	298-3000	6,62	6,48
NO	$7,03+0,92.10^{-3}T-0,14.10^5/T^2$	298-2000	7,33	7,16
NO ₂	$10,26+2,04.10^{-3}T-1,61.10^5/T^2$	298-2000	9,43	9,19
H ₂ O _g	$7,3+2,46.10^{-3}T$	298-2750	8,10	8,06
H ₂ O _L	$12,65+11,38.10^{-3}T-1,73.10^5/T^2$	273-373	14,77	14,33

Annexe n°5 : capacité calorifique d'acide nitrique à 57%.

Substance	C_p à 317 K (cal/mol.K)
HNO ₃	26,26