

Amélioration d'une installation de purification d'acide nitrique par distillation

Ing. X. NGUNGU
Ir Ph. DASCOTTE
ISICht-Mons

L'article traite de la purification de l'acide nitrique initialement en solution aqueuse, par distillation extractive à l'aide d'acide sulfurique. Le problème posé est celui de la récupération et du recyclage de ce dernier, afin d'éviter tout appoint préjudiciable à l'économie du procédé.

Mots-clés : azéotrope, acide nitrique, distillation extractive, remodelage de colonne.

This paper is about purification of acid nitric from aqueous solutions, using extractive distillation with sulphuric acid. The main subject is recycling of this sulphuric acid, to avoid costly make-up.

Keywords : azeotrope, nitric acid, extractive distillation, column revamping

1. Introduction

Si la chimie invente chaque jour de nouvelles molécules inconnues hier encore, la tâche de nombreux ingénieurs n'en demeure pas moins, parfois par l'usage de nouveaux outils de connaissance et d'exploration, d'optimiser des installations existantes et d'en maximiser les rendements. L'objet du présent article sera d'illustrer cette réalité par l'étude d'un cas de distillation industrielle d'un mélange acide nitrique (HNO_3)-eau (H_2O) par la technique de la distillation extractive qui, par l'entremise de l'ajout d'un tiers-corps, en l'occurrence l'acide sulfurique (H_2SO_4), permettra la séparation des corps du mélange initial. L'enjeu de la démarche ici retracée sera d'éviter le surcoût engendré par l'appoint d'acide sulfurique frais, injecté pour compenser les pertes enregistrées lors de la récupération de celui-ci, en vue de son recyclage.

2. L'azéotropie du mélange acide nitrique-eau

La distillation est une technique courante de séparation des corps, exploitant la différence de volatilité que présentent ceux-ci.

Le mélange à séparer sera introduit à un niveau intermédiaire d'une colonne de distillation, munie en pied d'un rebouilleur et en tête d'un condenseur. L'énergie thermique fournie en pied génère un flux ascendant de vapeur, tandis que la condensation des vapeurs de tête permet par la technique du reflux de renvoyer dans la colonne un flux liquide qui percolera d'étage en étage vers le pied de colonne ;

A chaque étage de la colonne, par vaporisations partielles successives suivies de condensations, la phase vapeur ascendante s'enrichit progressivement en constituant le plus volatil, si bien qu'on peut escompter, pour peu que l'on mette en œuvre un nombre suffisant d'étages de distillation, obtenir in fine en tête de colonne une vapeur (distillat) dont la composition sera très proche de celle de ce constituant pur. A contrario, la phase liquide descendante s'appauvrit progressivement en constituant le plus volatil. Le liquide de pied (résidu) sera donc très riche en constituant moins volatil. Là est le principe général de la distillation. Mais tous les mélanges, de par la complexité des interactions entre les constituants en solution, ne se prêtent pas forcément à une telle technique de séparation

basée sur l'exploitation des différences de volatilité : si cette différence s'annule, la séparation ne sera plus possible.

Dans le cas du mélange acide nitrique-eau, la comparaison des propriétés des corps purs laisse présager que l'acide nitrique devrait se montrer plus volatil que l'eau lorsque l'on cherchera à les séparer par distillation. En effet l'acide nitrique présente un point d'ébullition inférieur à celui de l'eau.

Toutefois le mélange acide nitrique-eau, lorsque l'on cherche à le distiller, présente un azéotrope, correspondant à une composition de 69% en masse d'acide nitrique.

Ce fait signifie que la séparation du mélange en ses constituants purs par distillation n'est pas possible. Tant que l'on porte à ébullition un mélange présentant une concentration inférieure à 69% en masse d'acide nitrique, la vapeur générée au-dessus du liquide présente une composition certes différente de celui-ci, comme dans tous les cas de distillation d'un mélange classique. Cependant cette vapeur contient une plus grande proportion d'eau que la phase liquide avec laquelle elle se trouve en équilibre, et ce en dépit des prévisions qui laissent présager l'inverse. Il s'agit là d'un symptôme de l'existence d'un azéotrope : dans un certain domaine de composition, nous observons une inversion des volatilités par rapport à celles intuitivement prévisibles à partir des propriétés des corps purs.

Cet enrichissement en acide nitrique du liquide descendant butte tôt ou tard sur une barrière physique : l'azéotrope, de composition ci-avant décrite. Lorsqu'un mélange de composition azéotropique est porté à ébullition, la vapeur ainsi produite présente une composition identique à celle du liquide dont elle provient. L'enrichissement de la phase liquide en acide nitrique n'est alors plus possible. Ce comportement est illustré par le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du mélange acide nitrique-eau présenté ci-après (fig. 1).

Sur la figure 1, la courbe inférieure, dite d'ébullition, présente la composition de la phase liquide ; la courbe supérieure, dite de condensation, présente la composition de la phase vapeur.

L'azéotrope correspond au point commun des deux courbes du diagramme liquide-vapeur : en ce point les deux phases en équilibre ont même composition. Dès lors, la branche de gauche du diagramme demeure inaccessible par distillation directe à partir d'une solution aqueuse d'acide nitrique de concentration inférieure à 69% en masse.

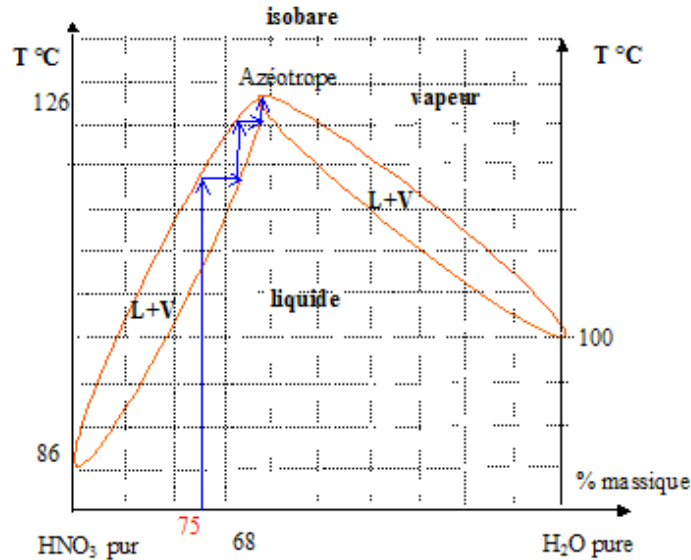


Figure 1 : Equilibre liquide-vapeur du mélange $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (diagramme isobare) : température en fonction de la composition des phases. La composition des phases est exprimée en pourcentage massique d'acide nitrique.

La séquence des flèches ajoutées sur la branche de gauche du diagramme montre l'évolution d'étage en étage de la composition du liquide descendant si l'on entame la distillation à partir d'un mélange de concentration en acide nitrique supérieure à 69%. Le liquide tend alors vers la composition de l'azéotrope. Quant à la vapeur, nous pouvons en prévoir la composition en inversant le sens des flèches. Nous pouvons alors conclure qu'en tête de colonne nous obtiendrons alors l'acide nitrique pur, mais avec un taux de récupération peu élevé, du fait des pertes considérables en acide dans le flux de pied. La problématique de notre cas industriel est plus épineuse encore, puisque notre mélange de départ se situe à droite du point azéotropique sur la figure 1. Nous ne pouvons donc obtenir que de l'eau quasi pure en tête, et un mélange de composition très proche de celle de l'azéotrope en pied. Nulle part dans la colonne nous n'obtenons alors de l'acide nitrique pur.

3. La distillation extractive

Par addition d'un tiers-corps, en l'occurrence l'acide sulfurique (H_2SO_4), au mélange acide nitrique-eau, il devient cependant possible de concentrer, par distillation, le liquide au-delà de la composition limite précédente [3],[4].

L'ajout du tiers-corps modifie de façon considérable les interactions en solution entre les substances, et affecte suffisamment l'activité de celles-ci pour déplacer la position de l'azéotrope, voire faire disparaître totalement celui-ci. L'action de l'acide sulfurique sur les solutions aqueuses d'acide nitrique est illustrée sur la figure 2.

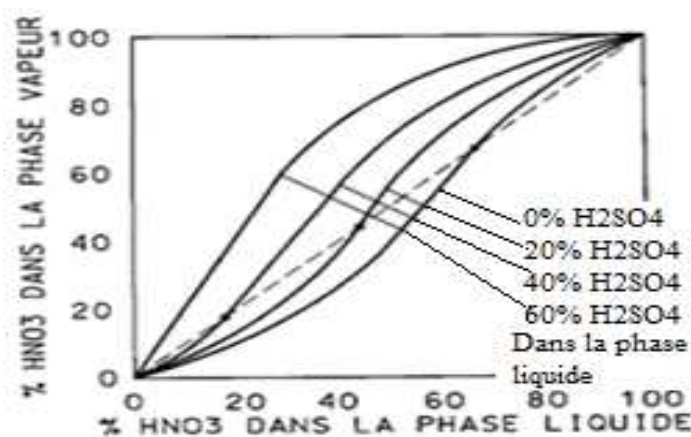


Figure 2 : Pourcentage massique d'acide nitrique dans la vapeur en fonction du pourcentage massique d'acide nitrique dans la phase liquide (diagramme isobare). En paramètre, le pourcentage en masse d'acide sulfurique introduit dans la phase liquide.

Sur cette figure, les pourcentages massiques renseignés en abscisse et ordonnée sont exprimés sur base d'un mélange pseudo-binaire acide nitrique-eau. Les valeurs en ordonnée sont fort proches de la composition réelle en phase vapeur (peu de traces d'acide sulfurique en phase vapeur), mais les valeurs en abscisse présentent donc un caractère conventionnel certain, car l'acide sulfurique sera présent en abondance dans la phase liquide. Quant aux pourcentages d'acide sulfurique renseignés en paramètre le long des courbes, ils expriment le pourcentage massique

d'acide sulfurique rapporté à la masse totale de la phase liquide (mélange ternaire acide nitrique-acide sulfurique-eau)

Pour une teneur massique en acide sulfurique en phase liquide de l'ordre de 50%, la vapeur générée par vaporisation partielle est toujours plus riche en acide nitrique que le liquide (pseudo-binaire) lui-même. Il n'y a plus d'azéotrope.

Il devient ainsi possible de séparer eau et acide nitrique par distillation et d'obtenir en tête de colonne un acide nitrique très concentré (typiquement 99% en masse), et en pied un résidu qui est une solution aqueuse moins concentrée d'acide sulfurique pratiquement dépourvue d'acide nitrique.

4. L'installation industrielle

De nombreux procédés industriels exploitent les principes décrits ci-avant [1], [2], [4].

Le procédé industriel, exploité par la société YARA sur le site de Tertre, peut être schématisé de la façon suivante.

L'acide nitrique concentré à 69% et une quantité d'acide sulfurique titrant au moins 82% en masse sont introduits dans le concentrateur principal.

Une composition typique du mélange ainsi formé correspond à 54% d' H_2SO_4 , 24% d' HNO_3 et 22% d' H_2O . L'acide nitrique concentré (99%) est obtenu en tête, tandis que l'installation fournit en pied de colonne un flux d'acide sulfurique dilué à environ 70%. Une partie de celui-ci peut être exportée. La majeure partie de l'acide sulfurique de pied de colonne est cependant reconcentrée dans des concentrateurs secondaires, avec pour objectif l'obtention d'une concentration massique en acide sulfurique de 84%. L'eau extraite des concentrateurs d'acide sulfurique sort de l'installation sous forme de condensats. L'acide sulfurique n'est le plus souvent concentré qu'à 82% et doit alors être enrichi à l'aide d'un appoint d'acide sulfurique concentré (à 96%) avant d'être à nouveau injecté dans le concentrateur principal.

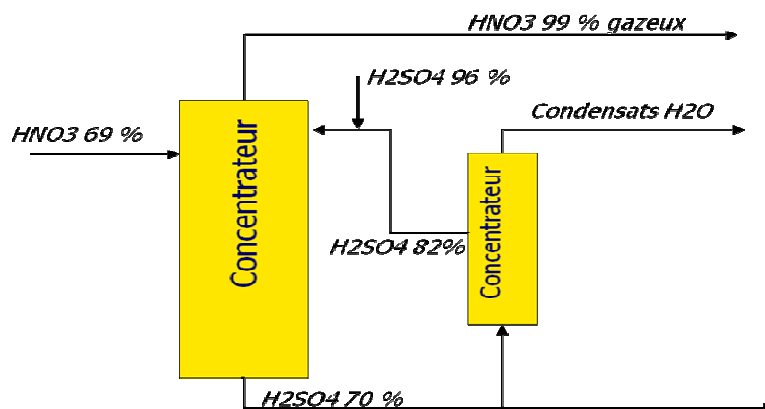


Figure 3 : Schéma simplifié des flux matériels de l'unité de distillation.
A gauche : concentrateur principal. A droite : concentrateur d'acide sulfurique.

5. Position du problème

L'objectif poursuivi consiste à trouver une solution technologique permettant de se dispenser de l'ajout coûteux d'acide sulfurique à 96% avant réintroduction du flux d'acide sulfurique reconcentré en tête du concentrateur principal. L'acide sulfurique dilué à 70% récupéré en pied du concentrateur principal doit, comme déjà mentionné, impérativement être reconcentré avant d'être réintroduit en tête. Dans le procédé actuel, cette reconcentration n'est pas toujours assez poussée : elle ne permet d'atteindre qu'une concentration de 82% en masse au lieu de 84%, concentration attendue en tête de colonne pour la bonne efficacité de la colonne principale. L'acide sulfurique obtenu ne peut alors être réintroduit tel quel, d'où la nécessité d'un appoint d'acide sulfurique sous une forme beaucoup plus concentrée (en l'occurrence 96% en masse). L'addition de cet acide sulfurique à 96% engendre un coût qu'il serait avantageux de réduire, voire de supprimer tout à fait.

6. Examen du procédé

Une analyse systématique de chaque étape de production a été réalisée afin de résoudre le problème industriel posé.

En tout premier lieu nous nous sommes penchés sur les concentrateurs d'acide sulfurique, pour constater qu'ils fonctionnent déjà sous un vide poussé et que toute tentative d'accentuer celui-ci était vouée à l'échec, car elle entraînerait indubitablement une hausse des pertes en acide sulfurique dans les condensats.

Nous avons aussi pu mettre en évidence que les bilans matériels relatifs à l'installation industrielle, passage obligé de toute démarche de génie chimique, sont parfaitement bouclés : aucune perte en acide sulfurique n'est à suspecter sur le procédé.

Comparant ensuite la colonne principale du procédé avec d'autres colonnes analogues de taille réduite, nous avons pu constater que les volumes de garnissage interne des différentes colonnes se trouvaient dans le même rapport que les allures de production caractéristiques des différentes colonnes. On peut toutefois se pencher sur la question de savoir si le maintien de ce rapport de proportionnalité, qui a vraisemblablement présidé au dimensionnement des différentes colonnes, est bien justifié ; en effet il s'avère que la colonne principale ne fonctionne pas de façon efficace lorsqu'elle est alimentée à l'aide d'acide sulfurique à 82%, au contraire de colonnes pilotes de plus petite taille, testées en laboratoire. Il s'agit de dispositifs analogues au concentrateur principal, de faible capacité, mais où le rapport entre la surface de garnissage accessible et l'allure de production se révèle nettement supérieur. En effet les types de garnissages utilisés diffèrent d'une colonne à l'autre : ils ne présentent donc pas la même surface spécifique. Il est certain que le volume de l'empilage ne constitue pas le paramètre le plus significatif, a fortiori si on se souvient que la surface de contact gaz-liquide, tributaire de la surface développée par le garnissage et de la qualité de la distribution des fluides circulants, conditionne au premier chef le transfert matériel entre les phases. C'est là un grand principe de génie chimique qui semble avoir été négligé lors du dimensionnement de la colonne principale.

La question des rapports significatifs à maintenir invariants de colonne à colonne, mérite donc d'être posée ; et si le rapport précédent exerce un rôle prépondérant, il conviendrait alors de doubler la quantité de garnissage dans le concentrateur principal.

Dans un second temps, un plan d'expériences (design of experiments) effectué sur la colonne principale a permis de systématiser l'étude de l'influence des facteurs prépondérants sur toute une série de résultats.

La réalisation de ce plan d'expériences, démarche expérimentale de type systémique, permet de contourner l'ambitieuse approche thermodynamique

(calcul d'étages théoriques) qui exigerait la connaissance approfondie des équilibres liquide-vapeur complexes (et réclamant une sophistication importante au niveau calcul), et à laquelle ferait encore défaut, de surcroît, l'estimation de l'efficacité de l'appareillage réel (exprimant l'écart par rapport au concept hypothétique d'étage théorique, défini comme standard de contact idéal), estimation souvent empreinte d'empirisme.

Dans le cas présent, le nombre de facteurs (variables d'entrée, contrôlables et modifiables lors des essais, et influençant les réponses du système) est relativement limité : il y a lieu de faire varier la concentration du flux d'acide sulfurique introduit en tête du concentrateur principal, ainsi que l'allure de production, exprimée en tonnes d'acide nitrique concentré produites par jour de production.

Ainsi trois niveaux de valeur des facteurs, seront retenus pour l'étude :

- la concentration de l'acide sulfurique injecté en tête vaudra respectivement 82, 83 et 84% en masse;
- l'allure de production d'acide nitrique concentré vaudra respectivement 120, 150 et 180 tonnes/jour.

Pour un plan complet de deux facteurs à trois niveaux, il y a donc neuf combinaisons de conditions d'essais possibles : le nombre total d'essais est donc de $9(3^2)$. Chaque essai a été réalisé sur une durée de 24 heures.

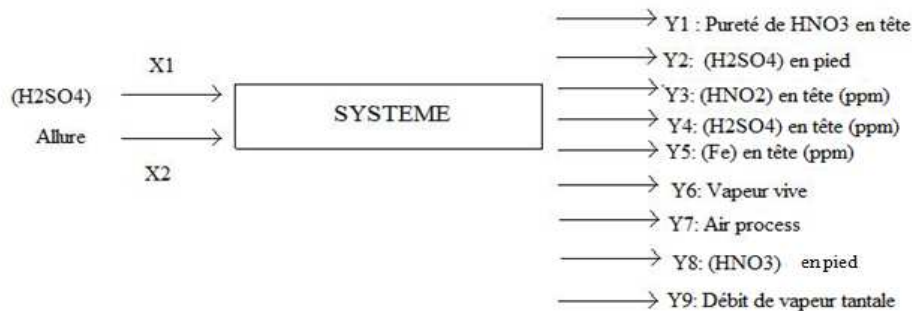


Figure 4 : Schéma de principe du plan d'expériences. A gauche, les facteurs d'influence retenus (la concentration en acide sulfurique et l'allure de production) ; à droite, les réponses étudiées.

Si nous nous en tenons à l'étude de réponses aussi évidentes que la teneur en acide nitrique en tête de colonne (variable Y1) et la concentration de l'acide sulfurique récupéré en pied, les résultats obtenus sont dans une large

mesure conformes aux attentes. Ainsi la hausse de l'allure de production fait décliner la pureté du distillat obtenu en tête, tandis que l'augmentation de la concentration de l'acide sulfurique introduit en tête provoque l'augmentation concomitante de sa concentration dans le résidu récupéré en pied.

D'autres réponses sont toutefois étudiées ; certaines d'entre elles doivent absolument répondre aux spécifications des clients, sans quoi le produit serait considéré comme non conforme.

Citons certaines de ces grandeurs :

- la concentration en acide nitreux HNO_2 en tête, qui doit demeurer inférieure à 10 ppm ;
- la concentration en acide sulfurique H_2SO_4 en tête, qui doit demeurer inférieure à 50 ppm ;
- la concentration en fer Fe en tête, qui doit demeurer inférieure à 5 ppm ;
- le débit d'air process, nécessaire à la génération de la turbulence, favorisant le transfert matériel ;
- le débit de vapeur vive injectée, qui joue un rôle dans le bilan matériel et permet de conserver les concentrations dans le domaine de valeurs respectant les spécifications.

Malgré la grande complexité que suggère à première vue cette énumération, le plan d'expériences permet de révéler que, dans la plupart des essais, les facteurs retenus n'influencent les valeurs des réponses que par de légères variations.

Les tests statistiques permettent de mettre en évidence que la plupart des réponses ne sont que faiblement sensibles aux variations des facteurs. Les effets sont peu voire non significatifs. Le problème se simplifie donc au regard de ces premières conclusions.

Symptomatiquement, une faible concentration en acide sulfurique (82% en masse) dans le flux introduit en tête génère par ailleurs de fréquents problèmes d'engorgement, qui perturbent le dispositif de façon irrémédiable, quelle que soit l'allure de production adoptée.

L'autre grand mérite de ce plan d'expériences est de mettre en évidence que l'emploi d'une haute concentration en acide sulfurique (84% en masse) n'est acceptable qu'à faible allure. En effet, à allure modérée ou élevée, le procédé de séparation est pris en défaut vis-à-vis de la réponse Y4 : la teneur en acide sulfurique entraîné dans les vapeurs de tête dépasse les limites fixées par les spécifications (50 ppm). Un tel résultat attire l'attention sur un risque insoupçonné jusqu'alors, mais somme toute

logique : une teneur élevée en acide sulfurique dans le flux injecté en tête accroît le risque d'entraînement de quantités prohibitives d'acide sulfurique dans les vapeurs de tête.

Pour l'ensemble des réponses étudiées, il s'avère que la combinaison haute concentration en acide sulfurique introduit + faible allure donne satisfaction pour toutes les réponses : les spécifications sont alors en tout point respectées. C'est le mérite ultime du plan d'expériences de mettre en évidence que cette combinaison de conditions opératoires satisfait à l'ensemble des spécifications requises. Il est donc par-là démontré qu'il existe bien un domaine de conditions opératoires au sein duquel la production d'acide nitrique concentré pourra être tout à fait optimale.

7. L'aubaine d'un volume mort : le remodelage de la colonne

En démontant la tête de la colonne principale, les opérateurs se sont aperçus que le garnissage en vrac de type « Cascade mini-ring » (fourni par la firme NORTON®) censé remplir la colonne n'occupait qu'une hauteur de 2460 mm, pour une hauteur totale de colonne de 3100mm. L'existence d'un volume mort ouvre ainsi la perspective de réaliser une nouvelle série d'essais à divers taux de remplissage, de façon à déterminer les diverses allures maximales pouvant être atteintes tout en respectant les spécifications. L'allure maximale sera estimée par l'opérateur en salle de contrôle, les limites de fonctionnement correspondant à l'approche de l'engorgement.



Figure 5. Photographie de l'intérieur d'une colonne : garnissage en vrac de type « Cascade mini-ring »

Un engorgement est souvent provoqué par un trop-plein de liquide au sein de la colonne. Les vapeurs montantes ne parviennent plus à maintenir la phase liquide en suspension. Le débit liquide descendant excède les tolérances du dispositif, et le fond de colonne se remplit de liquide. Ce phénomène bouleverse le déroulement des opérations, occasionnant également des entraînements de matière, et donc des pertes de qualité du produit. Ne pouvant pas observer l'hydrodynamique interne à la colonne par voie directe, nous pouvons dans un cas industriel détecter l'engorgement de la manière suivante : il se manifeste, sur les panneaux synoptiques en salle de contrôle, par une fluctuation des températures mesurées. Le maintien de ces températures à des valeurs pré-établies garantit la qualité des produits. C'est sur base de l'examen de ces températures que les opérateurs prennent l'initiative de modifier certains paramètres de fonctionnement de la colonne afin de respecter les spécifications. L'apparition de fluctuations entretenues dans les valeurs de ces températures constitue l'indice de l'apparition du phénomène d'engorgement. Cependant cette détection expérimentale de l'engorgement demeure assez fragile, car elle dépend de la subjectivité des divers opérateurs, comme nous avons pu le mettre en évidence lors de nos essais.

Nous avons jugé opportun de comparer les allures avant engorgement qu'il était possible d'atteindre à l'aide d'acide sulfurique à 83%.

Hauteur de garnissage 2460 mm : Allure maximale= 160 tonnes/jour

Hauteur de garnissage 3100 mm : Allure maximale= 170 tonnes/jour

Le rehaussement du garnissage permet un gain de productivité de 10 tonnes/jour.

L'augmentation du volume de garnissage rend également possible le fonctionnement de la colonne avec de l'acide sulfurique à 82% pour l'allure désirée, à savoir 150 t/j. Cette modification permet donc de travailler plus aisément avec des concentrations moins élevées en H_2SO_4 , ce qui constitue un réel élément de réponse à notre problème.

Il convient toutefois encore de vérifier que ce remodelage de la colonne (« revamping ») n'occasionne pas un accroissement inadmissible des pertes de charge, la diminution de la concentration en acide sulfurique obligeant forcément d'en augmenter le débit, contribution majeure au débit liquide circulant dans la colonne. Les pertes de charge sont directement en relation avec le phénomène d'engorgement, que nous nous devons d'approcher d'une façon plus rigoureuse que par le simple examen des opérateurs en

cours de fonctionnement. Un calcul classique sur base des courbes de LOBO [3] démontre que le débit gazeux se situe au pire à 75% de la valeur limite de début d'engorgement. Le remodelage proposé, qui consiste à augmenter de 25% le volume de garnissage et donc la surface totale qu'il développe, est donc tout à fait approprié. Une marge de manœuvre existe nettement quant au risque d'engorgement.

8. Conclusion

Le présent travail a permis de supprimer totalement l'appoint d'acide sulfurique à 96% nécessaire jusqu'ici pour compenser les difficultés de reconcentration. Nul doute que l'économie réalisée par l'entreprise YARA constituera l'aboutissement probatoire de cette étude.

Le cheminement méthodologique ci-avant exposé illustre la pluridisciplinarité propre à l'ingénieur de génie chimique. Bilans matériels, recherche des invariants caractéristiques lors de changements d'échelle (scaling-up), comparaison critique d'appareillages de diverses tailles, plans d'expériences et tests statistiques associés, investigation des performances de dispositifs et de parties de procédés, calculs d'hydrodynamique et de pertes de charge, remodelage d'appareillages constituent autant d'étapes exemplatives de cette démarche pragmatique d'enquêteur technologique et de « problem solver » caractéristique de l'ingénieur de génie chimique, l'ingénieur de procédés.

9. Sources

[1] CANCE B. : *Concentration des acides sulfurique, nitrique et sulfonitrique*, Informations Chimie n°225, pp.185-196, mai 1982

[2] KELETI C. : *Nitric acid and Fertilizer nitrates, Fertilizer Science and Technology Series vol.4*, Ed. Marcel Dekker, juin 1985

[3] PERRY R.H., GREEN D. : *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th edition, Ed. Mc Graw-Hill, 1985

[4] STICHLMAIR J.G., FAIR J. : *Distillation, Principles and Practices*, Revue Nitrogen n°129, janvier-février 1981, pp.32-39Ed. Wiley, 1998