

## EXEMPLE D'APPLICATION DE PROSIMPLUS HNO<sub>3</sub>

### PROCEDE BI-PRESSION

#### INTERET DE L'EXEMPLE

Cet exemple correspond à une unité de production d'acide nitrique par un procédé bi-pression. Il s'agit d'un procédé assez classique de production industrielle d'acide nitrique. Les principaux modules spécifiques au simulateur ProSimPlus HNO<sub>3</sub> sont ici mis en œuvre : colonne d'oxydo-absorption de vapeurs nitreuses, condenseurs de vapeurs nitreuses, réacteurs d'oxydation, échangeurs de chaleur avec volumes d'oxydation, compresseurs de vapeurs nitreuses, etc.

Les points particuliers qui sont détaillés au niveau de cet exemple sont :

- ✓ La mise en œuvre d'un module de gestion des contraintes et recyclages pour atteindre un ensemble de spécifications,
- ✓ Le couplage compresseurs – turbines à l'aide de courants d'information pour représenter le turbo-expander et l'utilisation d'un module gestion des contraintes et recyclages pour équilibrer les puissances,
- ✓ Le découplage d'un échangeur de chaleur entre un consignateur de température et un simple échangeur afin d'éviter un courant de recyclage, en utilisant un courant d'information.

DIFFUSION	<input checked="" type="checkbox"/> Libre-Internet	<input type="checkbox"/> Réservé aux clients ProSim	<input type="checkbox"/> Restreinte	<input type="checkbox"/> Confidentiel
-----------	--	---	-------------------------------------	---------------------------------------

FICHIER PROSIMPLUS HNO <sub>3</sub> CORRESPONDANT	<i>PSPH_EX_FR-Procédé-bi-pression.pmp3</i>
---	--

*Il est rappelé au lecteur que ce cas d'utilisation est un exemple et ne doit pas être utilisé à d'autres fins. Bien que cet exemple soit basé sur un cas réel il ne doit pas être considéré comme un modèle de ce type de procédé et les données utilisées ne sont pas toujours les plus exactes disponibles. ProSim ne pourra en aucun cas être tenu pour responsable de l'application qui pourra être faite des calculs basés sur cet exemple.*

## TABLE DES MATIERES

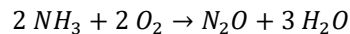
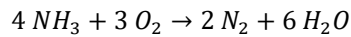
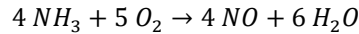
<b>1. MODELISATION DU PROCEDE</b>	<b>3</b>
1.1. Présentation du procédé	3
1.2. Schéma du procédé	5
1.3. Constituants	6
1.4. Modèle thermodynamique	6
1.5. Réactions chimiques	7
1.6. Paramètres opératoires	8
1.6.1. Procédé de production d'acide nitrique	8
1.6.2. Spécifications du procédé de production d'acide nitrique	15
1.6.3. Production d'utilité	16
1.6.4. Couplage des compresseurs et des turbines	18
1.7. « Trucs et astuces »	21
<b>2. RESULTATS</b>	<b>22</b>
2.1. Bilans matière et énergie	22
2.2. Performance du procédé	25
2.3. Profils dans les condenseurs de vapeurs nitreuses	26
2.4. Profils dans les colonnes	28
2.4.1. Colonne d'oxydo-absorption	28
2.4.2. Colonne de blanchiment	30
<b>3. BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>30</b>

## 1. MODELISATION DU PROCEDE

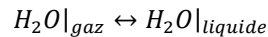
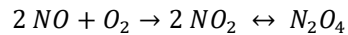
### 1.1. Présentation du procédé

Cet exemple est extrait de [BAD96] et [CLA96] qui décrivent sommairement le procédé. La fabrication d'acide nitrique comprend trois étapes principales :

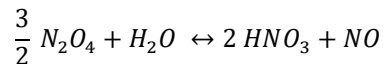
- ✓ Oxydation de l'ammoniac



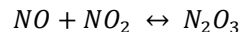
- ✓ Oxydation du monoxyde d'azote et condensation de l'eau de combustion



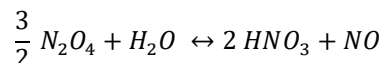
- ✓ Fixation du tétraoxyde d'azote



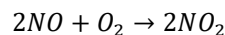
Les représentations mathématiques des équilibres et des cinétiques des réactions ci-dessus sont complexes et des réactions secondaires se produisent, notamment la formation de trioxyde d'azote :



Le procédé bi-pression (pression de l'absorption sensiblement supérieure à celle de l'oxydation catalytique) repose sur la réaction :



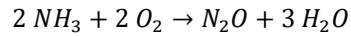
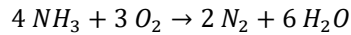
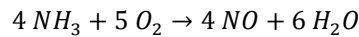
La caractéristique principale de cette réaction est que, chaque fois que deux molécules d'acide nitrique se forment, il y a également production d'une molécule de monoxyde d'azote NO, qu'il faut alors ré-oxyder en dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> puis absorber et ainsi de suite. Ces ré-oxydations successives se font principalement en phase gazeuse, dans des tours d'oxydo-absorption où sont menées parallèlement la réaction de formation de l'acide nitrique et celle de ré-oxydation du NO :



Ce procédé est caractérisé principalement par l'utilisation de deux pressions différentes pour l'oxydation de l'ammoniac et l'absorption des oxydes d'azote, ce qui assure un rendement en azote élevé et une plus faible consommation de platine.

Le schéma du procédé est fourni au paragraphe 1.2. L'ammoniac liquide est vaporisé (E101) puis, après surchauffe (E102) est envoyé dans un mélangeur air-ammoniac (MELANGEUR AIR NH3). L'air atmosphérique est comprimé (COMPRESSEUR AIR), puis réparti en deux courants, l'air primaire (HP AIR 2) qui va au mélangeur air-ammoniac (MELANGEUR AIR NH3) et l'air secondaire qui va à la colonne de blanchiment (COLONNE DE BLANCHIMENT). Le mélange air-ammoniac est dirigé vers le réacteur (FOUR).

Au niveau de la modélisation du réacteur, trois réactions globales sont prises en compte :



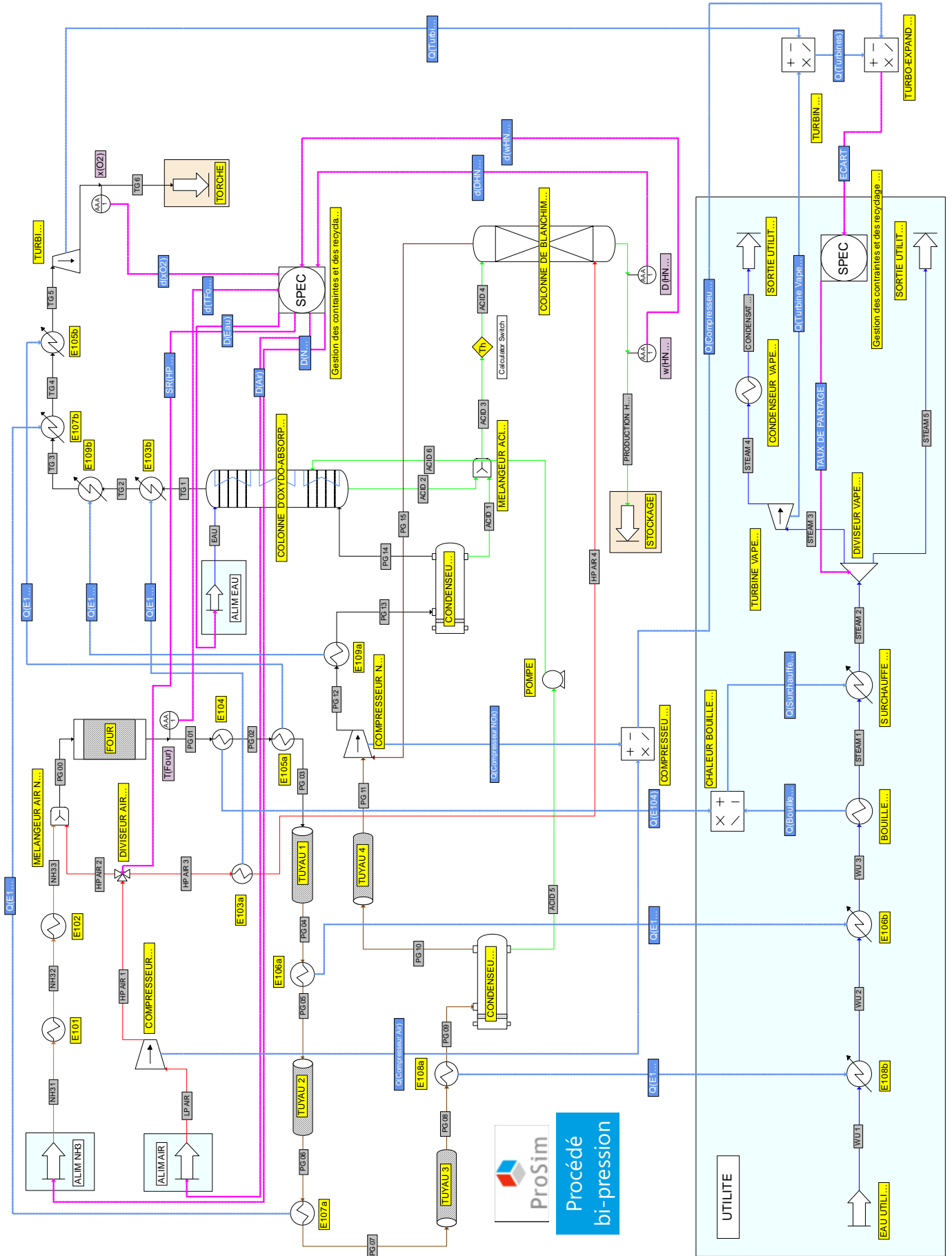
Le gaz après oxydation contient des oxydes d'azote, de l'azote et de l'oxygène. Sa chaleur sensible est récupérée dans une série d'échangeurs (E104, E105, E106, E107, E108). Après condensation (CONDENSEUR 1), une quantité importante d'acide à faible concentration est formée et envoyée à la tour d'absorption (COLONNE D'OXYDO-ABSORPTION). Le second compresseur (COMPRESSEUR NOx) reçoit les gaz issus de ce condenseur et de la colonne de blanchiment. Après refroidissement dans l'échangeur E109, ces gaz entrent dans la colonne d'oxydo-absorption à plateaux perforés (COLONNE D'OXYDO-ABSORPTION). De l'eau de procédé est introduite en tête et l'acide à la concentration désirée est soutiré à sa base. Cet acide va ensuite à la colonne de blanchiment (COLONNE DE BLANCHIMENT). Il se produit un stripage par de l'air secondaire (HP AIR 4). Les gaz sortants en tête de la colonne d'oxydo-absorption (COLONNE D'OXYDO-ABSORPTION) sont envoyés dans une série d'échangeurs gaz-gaz (E103, E105, E107 et E109), puis dans une turbine de détente (TURBINE) et enfin à la cheminée. L'éventuel réacteur de réduction des NOx n'est pas représenté dans cette simulation. Cet aspect est détaillé dans l'exemple « PSPH\_EX\_FR - Procédé mono-pression ».

En parallèle, de la vapeur est produite par récupération énergétique. Pour cela, de l'eau est préchauffée (E106 et E108) puis de la vapeur est produite au niveau du bouilleur (BOUILLEUR) et surchauffée (SURCHAUFFEUR). Une partie de cette vapeur est turbinée (TURBINE VAPEUR) pour apporter l'énergie mécanique nécessaire au procédé avant d'être condensée (CONDENSEUR VAPEUR). En pratique les deux compresseurs (COMPRESSEUR AIR et COMPRESSEUR NOx) sont placés sur le même arbre que les turbines (TURBINE et TURBINE VAPEUR). Des courants d'information et des modules manipulateurs de courant d'information sont utilisés pour modéliser ce couplage.

L'objectif de ce procédé est de produire 1 000 t/j d'acide nitrique (équivalent 100%) à une concentration de 58% massique. Au niveau de la production de vapeur, l'atelier produit par récupération de la vapeur 15 bars.

Le contenu en oxygène des gaz de queue est fixé à 2,5 % en volume (mol.). La température en sortie du brûleur est fixée à 890°C. Le débit d'eau d'absorption ainsi que les débits d'ammoniac et d'air ainsi que le ratio entre les débits d'air primaire et secondaire sont ajustés automatiquement de façon à assurer cette production. La quantité de vapeur turbinée est ajustée de façon à équilibrer la puissance disponible au niveau des turbines et celles nécessaires aux compresseurs.

### 1.2. Schéma du procédé



### 1.3. Constituants

Les constituants pris en compte dans la simulation, leurs formules chimiques et numéros CAS sont présentés dans le tableau ci-après. Leurs propriétés de corps pur sont extraites de la base de données spécifique « HNO3 » livrée avec ProSimPlus HNO3.

Constituant	Formule chimique	Numéro CAS
Eau	H <sub>2</sub> O	7732-18-5
Oxyde d'azote	NO	10102-43-9
Dioxyde d'azote	NO <sub>2</sub>	10102-44-0
Tétraoxyde d'azote	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10544-72-6
Azote	N <sub>2</sub>	7727-37-9
Oxygène	O <sub>2</sub>	7782-44-7
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	7697-37-2
Ammoniac	NH <sub>3</sub>	7664-41-7
Oxyde nitreux	N <sub>2</sub> O	10024-97-2

### 1.4. Modèle thermodynamique

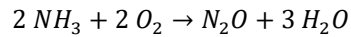
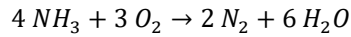
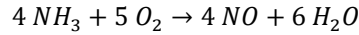
Pour l'essentiel du procédé, le modèle thermodynamique sélectionné est le modèle « Spécifique HNO3 ». Ce modèle prend en compte la non-idéalité de la phase liquide par des corrélations basées sur des données expérimentales de pressions partielles de l'eau et de l'acide nitrique au-dessus de solutions aqueuses d'acide nitrique. La phase gaz est supposée gaz parfait. L'utilisation d'une corrélation basée sur des données expérimentales permet de prendre en compte l'enthalpie d'excès du binaire eau – acide nitrique.

Le modèle thermodynamique « d'Engels (acides forts) » est utilisé pour la colonne de blanchiment afin de mieux représenter la solubilité des NOx et la complexité de l'équilibre H<sub>2</sub>O – HNO<sub>3</sub> dans cet équipement. La base enthalpique « H\*=DH0f, gaz parfait, 25°C, 1 atm » est sélectionnée à la place de la base enthalpique par défaut de ce modèle afin d'assurer la cohérence avec le modèle thermodynamique « Spécifique HNO3 ».

Pour le circuit d'eau de refroidissement, le « modèle thermodynamique spécifique à l'eau » est utilisé [HAA84].

## 1.5. Réactions chimiques

Les réactions d'oxydation du NO, de dimérisation du NO<sub>2</sub> et d'oxydo-absorption de l'acide nitrique sont pré-codées et n'ont donc pas besoin d'être décrites par l'utilisateur pour les modules spécifiques de ProSimPlus HNO<sub>3</sub>. Les réactions à décrire sont celles d'oxydation de l'ammoniac :

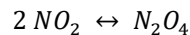


Ces différentes réactions sont définies comme :

- ✓ Type de réaction : Contrôlée
- ✓ Modèle cinétique : Instantané

Le modèle cinétique instantané est choisi car des taux de conversion sont définis pour chacune de ces réactions au niveau du réacteur « FOUR » (§ 1.6.1).

L'équilibre de dimérisation du NO<sub>2</sub> en phase gaz est décrit pour être pris en compte dans la colonne de blanchiment. En effet, cette colonne est modélisée par un module non spécifique de ProSimPlus HNO<sub>3</sub> (§ 1.6.1).



La constante d'équilibre retenue est celle proposée par Koukolik [KOU68] :

$$\ln(K_3) = -21,24366 + \frac{6891,64}{T}$$



Les ordres partiels à définir sont de 2 pour le NO<sub>2</sub> et de 1 pour le N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Les chaleurs de réaction de ces différentes réactions sont calculées à partir des enthalpies standards de formation à 25°C.

Deux jeux de réactions sont à créer :

- ✓ Un avec seulement les réactions d'oxydation de l'ammoniac,
- ✓ Un avec seulement la réaction de dimérisation du NO<sub>2</sub>.

## 1.6. Paramètres opératoires

### 1.6.1. Procédé de production d'acide nitrique

✓ Alimentations du procédé

Alimentation	ALIM NH3	ALIM AIR	ALIM EAU
<b>Fraction molaire</b>			
<b>Azote</b>	0	0,776	0
<b>Oxygène</b>	0	0,206	0
<b>Ammoniac</b>	1	0	0
<b>Eau</b>	0	0,018	1
<b>Débit total (t/d)</b>	280	5000	365
<b>Température (°C)</b>	10	25	20
<b>Pression (bar)</b>	14	1	10

✓ « FOUR » four de combustion de l'ammoniac

Paramètres opératoires	Valeur
Type de réacteur	Simple
Jeu de réaction	Combustion de l'ammoniac
Taux de conversion de l'ammoniac (%)	
$4 NH_3 + 5 O_2 \rightarrow 4 NO + 6 H_2O$	96,2
$4 NH_3 + 3 O_2 \rightarrow 2 N_2 + 6 H_2O$	3,7
$2 NH_3 + 2 O_2 \rightarrow N_2O + 3 H_2O$	0,1
Fonctionnement thermique	Adiabatique
Pertes de charge (bar)	0,05



✓ Réacteurs d'oxydation

Ces modules permettent de modéliser l'oxydation du NO et la dimérisation du NO<sub>2</sub> ayant lieu dans les volumes gazeux des canalisations.

	TUYAU 1	TUYAU 2	TUYAU 3	TUYAU 4
Type de réacteur	Réacteur piston simplifié			
Volume d'oxydation (m <sup>3</sup> )	20	25	20	20
Calcul de la quantité de chaleur échangée	Adiabatique			T = 85°C
Efficacité d'oxydation	1			
<b>Réactions</b>				
Constante de vitesse de la réaction d'oxydation	Koukolik			
Constante de l'équilibre de dimérisation	Koukolik			
Pertes de charge (bar)	0,0125			

✓ Consignateurs de température

Nom	Température de sortie (°C)	Pertes de charge (bar)	Volume d'oxydation (m <sup>3</sup> )
E101	Température de rosée	8	0
E102	80	0,05	0
E103a	70	0,05	0
E104	440	0,05	0
E105a	290	0,05	1,8
E106a	220	0,05	1,8
E107a	180	0,05	1,8
E108a	110	0,05	1,8
E109a	125	0,05	1,8

Pour les consignateurs de température dans lesquels les réactions chimiques sont prises en compte (ceux avec un volume d'oxydation non nul), les paramètres suivants sont adoptés :

- Modèle hydrodynamique : Piston
- Efficacité d'oxydation : 1
- Calcul de la constante de vitesse de la réaction d'oxydation : Koukolik
- Calcul de la constante de l'équilibre de dimérisation : Koukolik
- Prise en compte d'une température maximale d'oxydation : Activée

## ✓ Echangeurs simples

Nom	Quantité de chaleur (kW)	Pertes de charge (bar)	Volume d'oxydation (m <sup>3</sup> )
E103b	0	0,05	0
E105b	0	0,05	0
E107b	0	0,05	0
E109b	0	0,05	0

Les quantités de chaleurs sont transmises par des courants d'information à partir des consigneurs de température (E103a, E105a, E107a et E109a).

## ✓ Condenseurs de vapeurs nitreuses

	CONDENSEUR 1	CONDENSEUR 2
<b>Longueur des tubes (m)</b>	6	
<b>Nombre de tubes</b>	840	250
<b>Circulation des vapeurs</b>	Intérieur des tubes	
<b>Diamètre intérieur des tubes (mm)</b>	25,4	
<b>Diamètre équivalent (mm)</b>	0	
<b>Eau de refroidissement</b>		
<b>Température (°C)</b>	20	15
<b>Débit (kg/h)</b>	375 000	271 000
<b>Sens de circulation</b>	Contre-courant	
<b>Coefficients de transfert de chaleur (kcal/h/m<sup>2</sup>/K)</b>		
<b>Oxydo-absorption</b>	300	600
<b>Oxydation</b>	0	
<b>Pertes de charge (bar)</b>	0,05	
<b>Réactions</b>		
<b>Constante de vitesse de la réaction d'oxydation</b>	Koukolik	
<b>Constante de l'équilibre de dimérisation</b>	Koukolik	
<b>Constante d'absorption de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans l'eau</b>	Miller (calottes)	
<b>Nombre de points intermédiaires pour l'impression</b>	10	

✓ Compresseurs

	COMPRESSEUR AIR	COMPRESSEUR NOx
<b>Pression de refoulement (bar)</b>	4,6	10
<b>Efficacité</b>		
<b>Isentropique</b>	0,845	0,795
<b>Mécanique</b>	1	
<b>Réactions</b>		
<b>Prise en compte</b>	Non	Oui
<b>Constante de l'équilibre de dimérisation</b>	-	Koukolik
<b>Equilibre de formation de N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	Miller

✓ « TURBINE » turbine de détente des gaz de queue

Paramètres opératoires	Valeur
Type	Turbine
Pression de décharge (atm)	1
Efficacité isentropique (-)	0,83
Efficacité mécanique (-)	1
Efficacité électrique (-)	1

✓ « POMPE » pompe centrifuge

Paramètres opératoires	Valeur
Type	Pompe centrifuge
Pression de refoulement (bar)	11
Efficacité volumétrique (-)	0,65
Efficacité mécanique (-)	1
Efficacité électrique (-)	1

✓ « DIVISEUR AIR HP » diviseur


Paramètres opératoires	Valeur
Type	Vanne 3 voies
Taux de partage du courant HP AIR 2 (air primaire)	0,80
Courant calculé automatiquement	HP AIR 3 (air secondaire)
Pression de sortie	Egale à la pression d'entrée

✓ Mélangeurs

Les paramètres par défaut sont utilisés pour les deux mélangeurs « MELANGEUR AIR NH3 » et « MELANGEUR ACIDE ».

## ✓ « COLONNE D'OXYDO-ABSORPTION »

Paramètres opératoires	Valeur
Type	Colonne d'oxydo-absorption à plateaux
Nombre de plateaux	30
Diamètre de la colonne (m)	5
Diamètre des perforations (mm)	5
Section libre (%)	4,82
Profil de température dans la colonne	Calculé à partir des températures
Température du courant de sortie acide (°C)	25
Alimentation intermédiaire en acide faible « ACID 6 »	Plateau 25
NOx en phase liquide	
NO oxydé (%)	0
Solubilité de NOx en phase liquide	Prise en compte
Constante de Henry	Calculée à partir du modèle interne
Pertes de charge totale (bar)	0,8
Corrélations	
Calcul de la constante de vitesse de la réaction d'oxydation	Koukolik
Calcul de la constante de l'équilibre de dimérisation	Koukolik
Calcul de l'équilibre du système NOx – eau – acide nitrique	Zhidkov
Impression des profils	Complet

	La numérotation des plateaux est faite de haut en bas (plateau 1 : plateau de tête ; plateau 30 : plateau de pied).
---	---

Le tableau suivant présente les paramètres des plateaux.

Etage	Efficacité d'oxydation	Volume d'oxydation (m <sup>3</sup> )	Modèle hydrodynamique	Efficacité d'absorption	Hauteur de liquide (m)	Température (°C)
1	1	23,2	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	22
2	1	23,2	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	-
3	1	23,2	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	-
4	1	23,2	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	-
5	1	23,2	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	-
6	1	23,2	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	-
7	1	23,2	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	-
8	1	23,2	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	-
9	1	23,2	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	-
10	1	23,2	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	-
11	1	23,2	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	-
12	1	23,2	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	-
13	1	23,2	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	-
14	1	23,2	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	-
15	1	23,2	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	31
16	1	11,6	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	33
17	1	11,6	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	35
18	1	11,6	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	37
19	1	11,6	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	38
20	1	11,6	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	38
21	1	11,6	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	39
22	1	11,6	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	40
23	1	11,6	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	40
24	1	11,6	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	40
25	1	11,6	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	40
26	1	11,6	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	41
27	1	11,6	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	42
28	1	11,6	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	43
29	1	11,6	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	44
30	1	11,6	Réacteur piston	Atroschenko 3	0,1	45

## ✓ Calculator switch

Ce module permet d'effectuer le changement de modèle thermodynamique entre le modèle « Spécifique HNO<sub>3</sub> » utilisé dans les modules précédents et le modèle thermodynamique d'Engels utilisé dans la colonne de blanchiment. La calcul des enthalpies liquides n'étant pas identiques entre ces deux modèles, l'utilisation d'un module « Calculator » switch » est nécessaire pour ne pas fausser le bilan enthalpique sur la colonne de blanchiment. Dans le cas du passage du modèle « Spécifique HNO<sub>3</sub> » au modèle d'Engels et inversement, le module « Calculator switch » n'est nécessaire que sur les courants liquide (sauf si ceux-ci quittent le procédé).

Paramètres opératoires	Valeur
Modèle thermodynamique	Engels
Etat physique en sortie	Calculé

## ✓ « COLONNE DE BLANCHIMENT » colonne de blanchiment

Paramètres opératoires	Valeur
Type de colonne	Absorbeur
Modèle thermodynamique	Engels
Nombre d'étages théoriques	5
Pression de tête (bar)	4,2
Pertes de charge (bar)	0,2
Efficacité de plateau	1 pour chaque plateau
Colonne réactive	Equilibre NO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> en phase vapeur
Impression des profils	Complet

### 1.6.2. Spécifications du procédé de production d'acide nitrique

✓ Spécifications


Spécifications	Valeur
Température en sortie du four de combustion de l'ammoniac (°C)	890
Teneur en oxygène dans les gaz de queue (% molaire)	2,5
Teneur de l'acide nitrique produit (% massique)	58
Débit massique d'acide nitrique produit équivalent 100% (t/j)	1 000

✓ Variables d'action

Variables d'actions
Débit d'alimentation en ammoniac
Débit d'alimentation en air
Débit d'alimentation en eau de la colonne d'oxydo-absorption
Taux de partage entre l'air primaire et l'air secondaire

✓ Module « Gestion des contraintes et des recyclages »

Paramètres opératoires	Valeur
Méthode numérique	Broyden avec matrice Jacobienne par différences finies
Incréments sur les variables des courants de recyclages proportionnels	A la variable
Incréments sur les variables d'action proportionnels	A la variable
Courants coupés	« PG 15 » (courant de tête de la colonne de blanchiment)
Autres paramètres	Valeurs par défaut

	<p>ProSimPlus HNO3 détermine automatiquement la séquence de calcul et les courants coupés. Le courant coupé choisit par défaut (« PG12 » courant sortant du compresseur NOx) nécessite une initialisation pour obtenir la convergence de la simulation. Pour éviter cela, un autre courant coupé, « PG 15 » est sélectionné directement dans le module « Gestion des contraintes et des recyclages ». Le choix de ce courant permet d'obtenir la convergence sans avoir à initialiser le courant coupé.</p>
---	---

### 1.6.3. Production d'utilité

- ✓ Alimentations du procédé

Alimentation	EAU UTILITE
<b>Fraction molaire</b>	
Eau	1
Débit total (t/d)	1 130
Température (°C)	20
Pression (bar)	15

- ✓ « TURBINE VAPEUR » turbine de détente de la vapeur

Paramètres opératoires	Valeur
Type	Turbine
Pression de décharge (bar)	1,05
Efficacité isentropique (-)	0,85
Efficacité mécanique (-)	1
Efficacité électrique (-)	1

- ✓ « DIVISEUR VAPEUR » diviseur

Paramètres opératoires	Valeur
Type	Diviseur de courants
Taux de partage du courant STEAM 3 (vapeur turbinée)	0,90
Courant calculé automatiquement	STEAM 5 (vapeur non turbinée)
Pression de sortie	Egale à la pression d'entrée

- ✓ Consignateurs de température

Nom	Température de sortie (°C)	Pertes de charge (bar)	Volume d'oxydation (m³)
BOUILLEUR	Température de rosée	0,05	0
CONDENSEUR VAPEUR	Température de bulle	0,05	0



✓ Simples échangeurs

Nom	Quantité de chaleur (kW)	Pertes de charge (bar)	Volume d'oxydation (m <sup>3</sup> )
E106b	0	0,05	0
E108b	0	0,05	0
SURCHAUFFEUR	0	0,05	0

Les quantités de chaleurs des simples échangeurs E106b et E108b sont transmises par des courants d'information à partir des consigneurs de température correspondant (E106a et E108a).

La quantité de chaleur du simple échangeur « SURCHAUFFEUR » est la somme des quantités de chaleur calculées par les consigneurs de température « E104 » et « BOUILLEUR ». Ces informations sont transmises par des courants d'information et la somme est réalisée par un module « Manipulateur de courant d'information » (§ 1.7). Les paramètres des différents éléments sont les suivants :

- Courant d'information allant du consigneur de température « E104 » au manipulateur de courant d'information « CHALEUR BOUILLEUR »

Paramètres	Valeur
Nature de l'information à émettre	Quantité de chaleur nécessaire pour atteindre la température spécifiée
Nature de l'information à recevoir	Valeur du courant d'information entrant (Entrée)

- Courant d'information allant du consigneur de température « BOUILLEUR » au manipulateur de courant d'information « CHALEUR BOUILLEUR »

Paramètres	Valeur
Nature de l'information à émettre	Quantité de chaleur nécessaire pour atteindre la température spécifiée
Nature de l'information à recevoir	Valeur du facteur additif (B)

- Courant d'information allant du manipulateur de courant d'information « CHALEUR BOUILLEUR » au simple échangeur « SURCHAUFFEUR »

Paramètres	Valeur
Nature de l'information à émettre	Valeur du courant d'information sortant (Sortie)
Nature de l'information à recevoir	Quantité de chaleur

- Manipulateur de courant d'information « CHALEUR BOUILLEUR »

Paramètres	Valeur
A	1
B	0
C	0
Puissance	1 (valeur entière)

### 1.6.4. Couplage des compresseurs et des turbines

Dans ce procédé les compresseurs « COMPRESSEUR AIR » et « COMPRESSEUR NOx » et les turbines « TURBINE » et « TURBINE VAPEUR » forment un turbo-expander. L'objectif est d'ajuster le débit de vapeur turbinée par action sur le taux de partage du diviseur « DIVISEUR VAPEUR » de façon à équilibrer l'énergie consommée par les compresseurs « COMPRESSEUR AIR » et « COMPRESSEUR NOx » avec celle produite par les turbines « TURBINE » et « TURBINE VAPEUR ». Pour cela plusieurs modules manipulateurs de courant d'information (§ 1.7) sont mis en œuvre ainsi qu'un module gestion des contraintes et des recyclages. Des courants d'information relient ces différents éléments.

- ✓ Sommation de la puissance des compresseurs « COMPRESSEUR AIR » et « COMPRESSEUR NOx »
  - Courant d'information allant du compresseur « COMPRESSEUR NOx » au manipulateur de courant d'information « COMPRESSEURS »

Paramètres	Valeur
Nature de l'information à émettre	Puissance mécanique
Nature de l'information à recevoir	Valeur du courant d'information entrant (Entrée)

- Courant d'information allant du compresseur « COMPRESSEUR AIR » au manipulateur de courant d'information « COMPRESSEURS »

Paramètres	Valeur
Nature de l'information à émettre	Puissance mécanique
Nature de l'information à recevoir	Valeur du facteur additif (B)

- Manipulateur de courant d'information « COMPRESSEURS »

Paramètres	Valeur
A	1
B	0
C	0
Puissance	1 (valeur entière)

- ✓ Sommation de la puissance des turbines « TURBINE » et « TURBINE VAPEUR »
  - Courant d'information allant de la turbine « TURBINE » au manipulateur de courant d'information « TURBINES »

Paramètres	Valeur
Nature de l'information à émettre	Puissance mécanique
Nature de l'information à recevoir	Valeur du courant d'information entrant (Entrée)

- Courant d'information allant de la turbine « TURBINE VAPEUR » au manipulateur de courant d'information « TURBINES »

Paramètres	Valeur
Nature de l'information à émettre	Puissance mécanique
Nature de l'information à recevoir	Valeur du facteur additif (B)

- Manipulateur de courant d'information « TURBINES »

Paramètres	Valeur
A	1
B	0
C	0
Puissance	1 (valeur entière)


- ✓ Calcul de l'écart entre la puissance de compression nécessaire et la puissance disponible aux turbines et action sur le taux de partage du diviseur « DIVISEUR VAPEUR »

- Courant d'information allant du manipulateur de courant d'information « COMPRESSEURS » au manipulateur de courant d'information « TURBO-EXPANDER »

Paramètres	Valeur
Nature de l'information à émettre	Valeur du courant d'information sortant (Sortie)
Nature de l'information à recevoir	Valeur du courant d'information entrant (Entrée)

- Courant d'information allant du manipulateur de courant d'information « TURBINES » au manipulateur de courant d'information « TURBO-EXPANDER »

Paramètres	Valeur
Nature de l'information à émettre	Puissance mécanique
Nature de l'information à recevoir	Valeur du facteur additif (B)

	<p>Les deux valeurs sont sommées bien que l'on souhaite calculer l'écart entre la puissance de compression nécessaire et la puissance disponible aux turbines. En effet les puissances nécessaires aux compresseurs sont des valeurs positives tandis que les puissances disponibles aux turbines sont des valeurs négatives.</p>
---	---

- Manipulateur de courant d'information « TURBO-EXPANDER »

Paramètres	Valeur
A	1
B	0
C	0
Puissance	1 (valeur entière)

- Courant d'information allant du manipulateur de courant d'information « TURBO-EXPANDER » au module de gestion des contraintes et recyclages « Gestion des contraintes et des recyclages 1 »

Paramètres	Valeur
Nature de l'information à émettre	Valeur du courant d'information sortant (Sortie)
Nature de l'information à recevoir	Automatique

- o Les valeurs par défaut sont conservées pour le module « Gestion des contraintes et des recyclages 1 »
- o Courant d'information allant du module de gestion des contraintes et recyclages « Gestion des contraintes et des recyclages 1 » au diviseur « DIVISEUR VAPEUR »

Paramètres	Valeur
Nature de l'information à émettre	Automatique
Nature de l'information à recevoir	Taux de partage des courants sortants

Au niveau de la nature de l'information à émettre, bien sélectionner le courant pour lequel le taux de partage est défini et non le courant calculé automatiquement. Le choix du courant est effectué via le bouton encadré de rouge ci-dessous :



**Courant information (\$ISTR24)**

Nom: TAUX DE PARTAGE

Desc :

Identification Paramètres Notes

Nature de l'information à émettre:

Automatique

Le segment d'information à émettre sera déterminé automatiquement en fonction des paramètres du module "Gestion des contraintes et des recyclages 1"

Début: 0 Fin: 0

Nature de l'information à récupérer:

Taux de partage des courants sortants

Saisissez ici les positions de début et de fin définissant le segment d'informations à recevoir dans "DIVISEUR VAPEUR"

Début: 1 Fin: 1 ...

OK Annuler

## 1.7. « Trucs et astuces »

Afin de minimiser les sources d'erreurs et de corriger plus facilement celles éventuellement commises, il est conseillé de procéder en 4 étapes pour construire cet exemple :

1. Simulation de l'atelier d'acide nitrique sans les spécifications, la production d'utilité et sans coupler les compresseurs et les turbines.
2. Ajout des spécifications à la simulation précédente.
3. Ajout de la partie production d'utilité à la simulation précédente.
4. Ajout du couplage des compresseurs et turbines à la simulation précédente.

Dans cet exemple de simulation, la plupart des échangeurs de chaleur sont simulés en découplant le courant chaud et le courant froid. Cette modélisation d'un échangeur de chaleur à deux courants permet d'éviter un courant de recyclage qui pénaliserait les calculs en découplant l'échangeur de chaleur en deux parties.

Plusieurs modules « Manipulateur de courant d'information » sont mis en œuvre. Ce module permet dans ProSimPlus HNO<sub>3</sub> de faire des opérations simples sur un courant d'information : y ajouter (B) ou en soustraire (C) une constante, multiplier (A et P = 1) ou diviser (A et P = -1) son contenu par une constante ou les élever à une puissance entière ou réelle (P). Le résultat de cette opération est disponible dans le courant d'information sortant du module « Manipulateur de courant d'information » :

$$\text{Sortie} = A * (\text{Entrée})^P + B - C$$

Dans cette formulation, A, B, C et P sont des constantes fixées par l'utilisateur. En faisant entrer plusieurs courants d'information dans un module « Manipulateur de courant d'information » et en jouant sur leur position dans la zone paramètre du module, il est possible de leur faire prendre la place des constantes A, B, C et P et ainsi de faire des opérations entre plusieurs courants d'information. En mettant en œuvre plusieurs modules de ce type, il est ainsi possible de faire des opérations plus compliquées. Pour des calculs plus complexes sur les courants d'information il est cependant préférable de mettre en œuvre un module « Windows Script ».

Il est possible avec ProSimPlus HNO<sub>3</sub> de mettre en œuvre sur un même flowsheet plusieurs modules de gestion des contraintes et des recyclages. Dans cet exemple, pour des raisons de clarté du diagramme de simulation, deux modules de gestion des contraintes sont mis en œuvre :

- ✓ L'un pour le procédé proprement dit : « Gestion des contraintes et des recyclages »
- ✓ L'autre pour la production de vapeur : « Gestion des contraintes et des recyclages 1 »

Le fait de mettre en œuvre plusieurs modules de gestion des contraintes et des recyclages a une incidence sur l'ordre de calcul des modules (liste de calculs déterminée automatiquement dans ProSimPlus HNO<sub>3</sub>) et sur la convergence de chacun des cycles, mais n'a pas d'influence sur les résultats obtenus à convergence. Cette possibilité peut être utilisée dans certains cas pour faciliter la convergence de flowsheets très complexes, ou comme ici pour ne pas complexifier inutilement la représentation du procédé.

## 2. RESULTATS

### 2.1. Bilans matière et énergie

Ce document ne présente que les informations principales sur les courants les plus pertinents. ProSimPlus HNO3 fournit cependant des résultats complets sur l'ensemble des courants et des opérations unitaires du procédé.

Courants		ACID 5	LP AIR	NH3 1	PG 01	PG 09	PG 10	PG 13
Débit total	t/d	258.96	4999.7	283.6	4468.6	4468.6	4209.6	5057.7
Débit total	Nm3/h	11629	1.6295E005	15552	1.5583E005	1.5177E005	1.3942E005	1.6503E005
Fractions massiques								
WATER		0.81268	0.011317	0	0.1113	0.1113	0.066506	0.056185
NITRIC OXIDE		0	0	0	0.10757	0.050098	0.052814	0.02445
NITROGEN DIOXIDE		0	0	0	0	0.086644	0.08031	0.10571
NITROGEN TETROXIDE		0	0	0	0	0.0014708	0.0053727	0.0026833
NITROGEN		0	0.75864	0	0.71243	0.71243	0.75625	0.75161
OXYGEN		0	0.23004	0	0.068624	0.03798	0.038659	0.05878
NITRIC ACID		0.18732	0	0	0	0	0	0.00051388
AMMONIA		0	0	1	0	0	0	0
NITROUS OXIDE		0	0	0	8.2007E-005	8.2007E-005	8.7052E-005	7.2455E-005
Fractions molaires								
WATER		0.93818	0.018	0	0.16545	0.16988	0.1041	0.089267
NITRIC OXIDE		0	0	0	0.096005	0.045909	0.049634	0.023323
NITROGEN DIOXIDE		0	0	0	0	0.051787	0.049226	0.065765
NITROGEN TETROXIDE		0	0	0	0	0.00043955	0.0016466	0.00083472
NITROGEN		0	0.776	0	0.68106	0.6993	0.76127	0.76795
OXYGEN		0	0.206	0	0.057432	0.032637	0.034068	0.052578
NITRIC ACID		0.061824	0	0	0	0	0	0.00023342
AMMONIA		0	0	1	0	0	0	0
NITROUS OXIDE		0	0	0	4.9899E-005	5.1234E-005	5.5775E-005	4.7119E-005
Etat physique		Liquide	Vapeur	Liquide	Vapeur	Vapeur	Vapeur	Vapeur
Température	°C	81.628	25	10	890	110	81.628	125
Pression	bar	4.2125	1	14	4.55	4.2625	4.2125	9.95
Flux enthalpique	kW	-39835	-8790	-12902	-6352.1	-61350	-29945	-29222
Fraction molaire vapeur		0	1	0	1	1	1	1

Courants		ACID 1	ACID 2	EAU	HP AIR 4	PG 14	PRODUCTIO...	TG 6
Débit total	t/d	161.3	1596.2	367.26	814.68	4896.4	1724.1	3926.4
Débit total	Nm3/h	6457.1	46030	19039	26552	1.5755E005	52352	1.3051E005
Fractions massiques								
WATER		0.68103	0.38143	1	0.011317	0.034099	0.41976	0.0018222
NITRIC OXIDE		0	0	0	0	0.024414	0	0.00059144
NITROGEN DIOXIDE		0	0.00014369	0	0	0.095129	0	0.00084391
NITROGEN TETROXIDE		0	0.022554	0	0	0.010449	0	2.7866E-009
NITROGEN		0	0	0	0.75864	0.77637	9.197E-005	0.96818
OXYGEN		0	0	0	0.23004	0.058934	0.00014285	0.028473
NITRIC ACID		0.31897	0.59587	0	0	0.00053081	0.58	1.3384E-007
AMMONIA		0	0	0	0	0	0	0
NITROUS OXIDE		0	0	0	0	7.4842E-005	0	9.3332E-005
Fractions molaires								
WATER		0.88191	0.6857	1	0.018	0.054937	0.71666	0.0028418
NITRIC OXIDE		0	0	0	0	0.023616	0	0.00055379
NITROGEN DIOXIDE		0	0.00010115	0	0	0.060016	0	0.00051539
NITROGEN TETROXIDE		0	0.0079388	0	0	0.003296	0	8.5091E-010
NITROGEN		0	0	0	0.776	0.80439	0.00010098	0.97103
OXYGEN		0	0	0	0.206	0.053456	0.00013731	0.025
NITRIC ACID		0.11809	0.30626	0	0	0.0002445	0.28311	5.9677E-008
AMMONIA		0	0	0	0	0	0	0
NITROUS OXIDE		0	0	0	0	4.9355E-005	0	5.9579E-005
État physique		Liquide	Liquide	Liquide	Vapeur	Vapeur	Liquide	Vapeur
Température	°C	92.009	45	20	70	92.009	51.109	171.47
Pression	bar	9.9	9.9	10	4.55	9.9	4.4	1.0132
Flux enthalpique	kW	-21663	-1.4501E005	-67495	-998.56	-13940	-1.6633E005	5934.9
Fraction molaire vapeur		0	0	0	1	1	0	1

Courants		CONDENSA...	STEAM 2	STEAM 5	WU 1
Débit total	t/d	965.58	1130	164.42	1130
Débit total	Nm3/h	50055	58579	8523.5	58579
Fractions massiques					
WATER		1	1	1	1
NITRIC OXIDE		0	0	0	0
NITROGEN DIOXIDE		0	0	0	0
NITROGEN TETROXIDE		0	0	0	0
NITROGEN		0	0	0	0
OXYGEN		0	0	0	0
NITRIC ACID		0	0	0	0
AMMONIA		0	0	0	0
NITROUS OXIDE		0	0	0	0
Fractions molaires					
WATER		1	1	1	1
NITRIC OXIDE		0	0	0	0
NITROGEN DIOXIDE		0	0	0	0
NITROGEN TETROXIDE		0	0	0	0
NITROGEN		0	0	0	0
OXYGEN		0	0	0	0
NITRIC ACID		0	0	0	0
AMMONIA		0	0	0	0
NITROUS OXIDE		0	0	0	0
Etat physique		Liquide	Vapeur	Vapeur	Liquide
Température	°C	99.632	391.36	391.36	20
Pression	bar	1	14.8	14.8	15
Flux enthalpique	kW	-23803	9022.6	1312.8	-32202
Fraction molaire vapeur		0	1	1	0



## **2.2. Performance du procédé**

La production de 1 000 t/j d'acide nitrique équivalent 100% à une teneur massique de 58% massique avec ce procédé en respectant une température de 890°C en sortie du four de combustion de l'ammoniac et une teneur de 2,5% molaire en oxygène dans les gaz de queue nécessite :

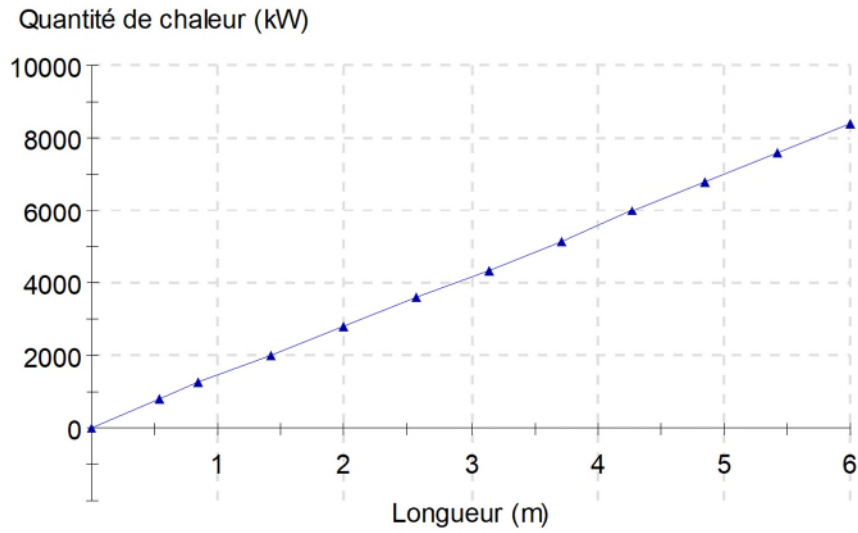
- ✓ 284 t/j d'ammoniac
- ✓ 5 000 t/j d'air dont 84% pour l'air primaire (combustion du NH<sub>3</sub>), le restant (16%) pour l'air secondaire (blanchiment de l'acide nitrique produit)
- ✓ 367 t/j d'eau procédé pour l'oxydo-absorption

La teneur en NOx en sortie de la colonne d'oxydo-absorption est de 1 070 ppmv équivalent NO.

L'équilibrage de la consommation des compresseurs et de la puissance disponible aux turbines nécessite de turbiner 86% de la vapeur 15 bar produite (966 t/j).

### 2.3. Profils dans les condenseurs de vapeurs nitreuses

#### CONDENSEUR 1 - Quantité de chaleur échangée

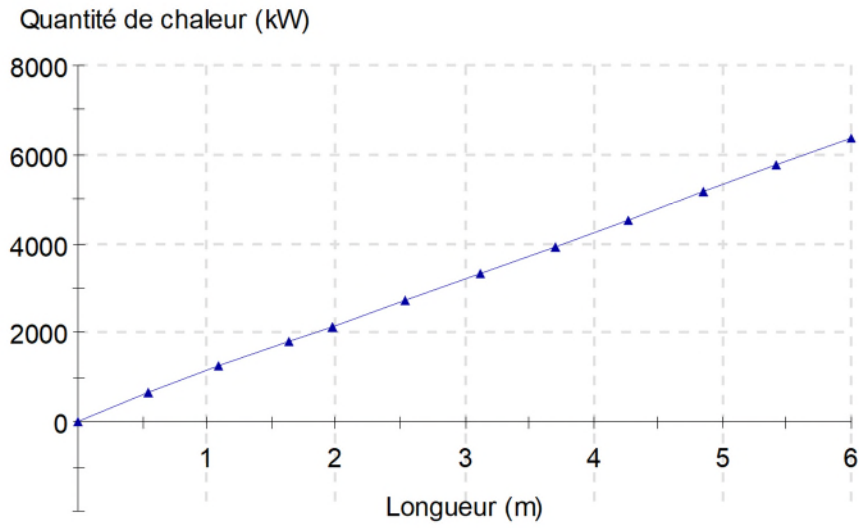


La courbe suivante montre 14% de la longueur du « CONDENSEUR 1 » ne sont pas utilisés pour l'oxydo-absorption.

#### CONDENSEUR 1 - Fraction vaporisée massique

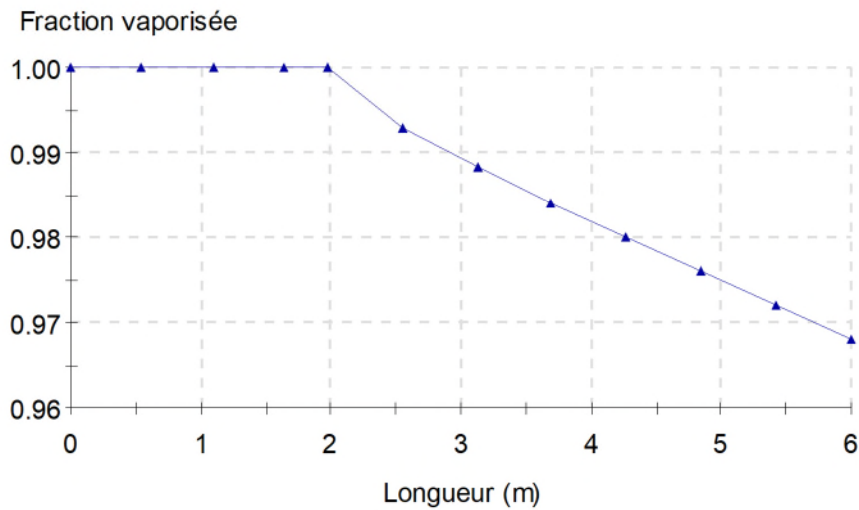


### CONDENSEUR 2 - Quantité de chaleur échangée



La courbe suivante montre 33% de la longueur du « CONDENSEUR 2 » ne sont pas utilisés pour l'oxydo-absorption.

### CONDENSEUR 2 - Fraction vaporisée massique

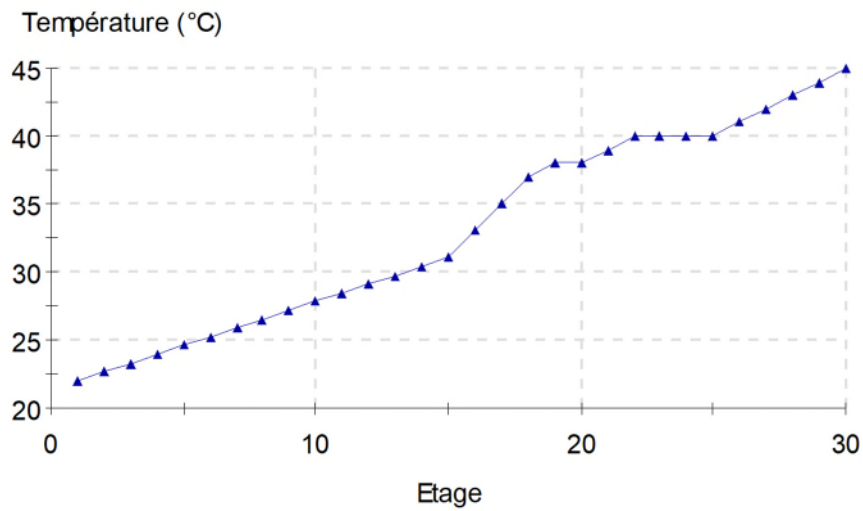


## 2.4. Profils dans les colonnes

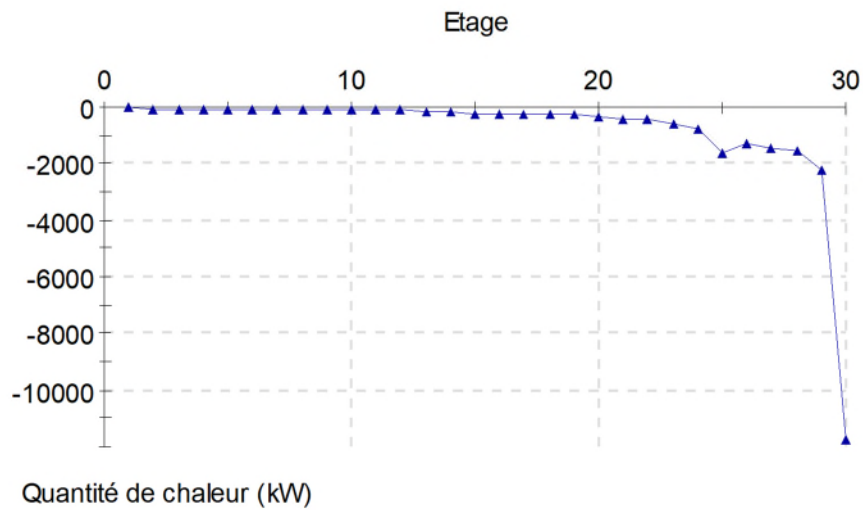
### 2.4.1. Colonne d'oxydo-absorption

La numérotation des plateaux est faite de haut en bas (plateau 1 : plateau de tête ; plateau 30 : plateau de pied).

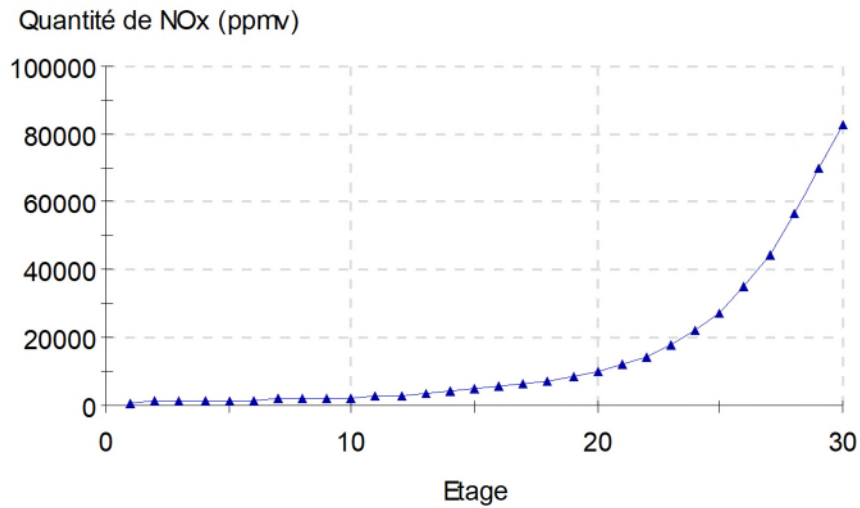
#### COLONNE D'OXYDO-ABSORPTION - Température



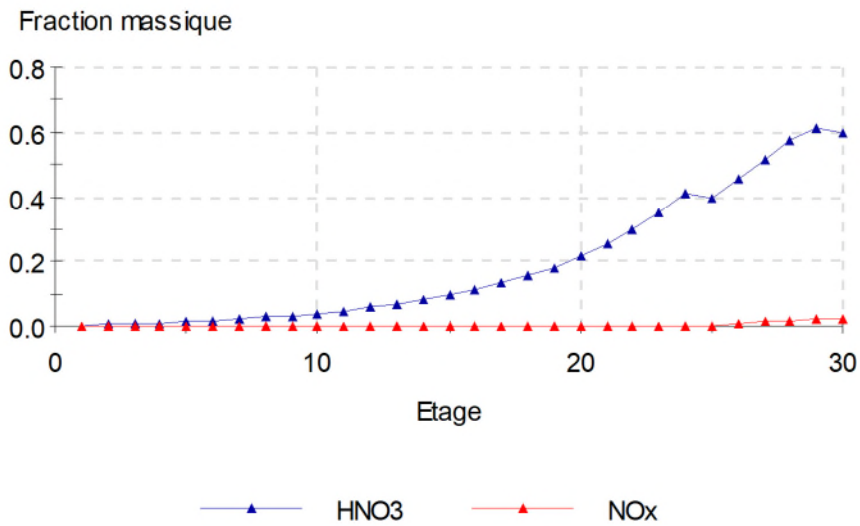
#### COLONNE D'OXYDO-ABSORPTION - Quantité de chaleur



### COLONNE D'OXYDO-ABSORPTION - Quantité de NOx (ppmv)



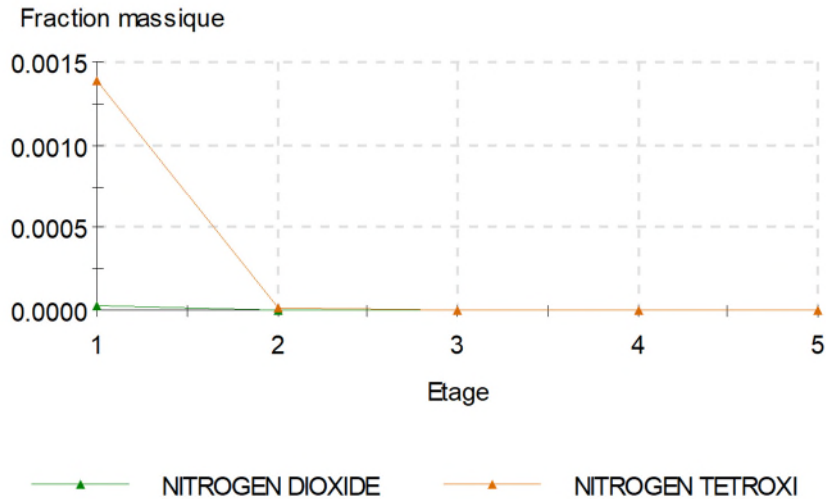
### COLONNE D'OXYDO-ABSORPTION - Fractions massiques liquide



### 2.4.2. Colonne de blanchiment

La numérotation des plateaux est faite de haut en bas (plateau 1 : plateau de tête ; plateau 5 : plateau de pied).

#### COLONNE DE BLANCHIMENT - Fractions massiques liquide



### 3. BIBLIOGRAPHIE

- [BAD96] BADOUAL C., "Acide nitrique", Techniques de l'Ingénieur, J6085 (1996)
- [CLA96] CLARKE S.I., MAZZAFRA W.J., "Nitric Acid", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> edition, 17, 80-107 (1996)
- [HAA84] HAAR L., GALLAGHER J.S., KELL J. H., "NBS/NRC Steam Tables", Hemisphere Publishing Corporation (1984)
- [JOU81] JOULIA X., "Contribution au développement d'un programme général de simulation. Application à l'analyse du fonctionnement d'un atelier de production d'acide nitrique", Thèse INPT (1981)
- [KOU68] KOUKOLIK M., MAREK J., "Mathematical Model of HNO<sub>3</sub> Oxidation-Absorption Equipment", Proc. Fourth European Symp. on Chem. Reaction Eng. (suppl. Chem. Eng. Sci.), 347-359 (1968)