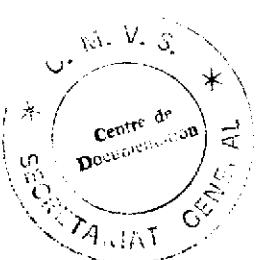


11315

PROCEDES DE FABRICATION DES ENGRAIS AZOTES



14312

ORGANISATION DES NATIONS UNIES POUR LE DEVELOPPEMENT INDUSTRIEL  
Vienne

Série "Mise au point et transfert des techniques"  
Numéro 9

# PROCEDES DE FABRICATION DES ENGRAIS AZOTES



NATIONS UNIES  
New York, 1980

Les appellations employées dans cette publication et la présentation des données qui y figurent n'impliquent de la part du Secrétariat de l'Organisation des Nations Unies aucune prise de position quant au statut juridique de tel ou tel pays, territoire, ville ou région, ou de ses autorités, ni quant au tracé de ses frontières.

La mention dans le texte de la raison sociale, des produits ou des procédés d'une société n'implique aucune prise de position en leur faveur de la part de l'Organisation des Nations Unies pour le développement industriel, et l'absence de mention d'une raison sociale, d'un produit ou d'un procédé à propos des techniques décrites dans le présent volume ne doit pas être interprétée comme une critique.

La reproduction, en tout ou en partie, du texte de la présente publication est autorisée. Le Secrétariat de l'Organisation des Nations Unies souhaiterait qu'en pareil cas il soit fait mention de la source et que lui soit communiqué un exemplaire de l'ouvrage où est reproduit l'extrait cité.

# Préface

Le présent volume et son complément intitulé *Procédés de fabrication des engrais phosphatés*, publiés l'un et l'autre dans la série "Mise au point et transfert des techniques", sont les deux premiers documents publiés par la Banque d'informations industrielles et technologiques (INTIB) de l'ONUDI, qui est un des éléments du programme technologique de cette organisation.

L'INTIB est une opération pilote lancée en juillet 1977, pour une période de dix-huit mois. Ses travaux portent sur quatre secteurs industriels : sidérurgie, engrais, agro-industries, machines et outils agricoles. Chacun de ces secteurs est également prioritaire dans les autres activités de l'ONUDI : études sectorielles, consultations, négociations et projets d'assistance technique.

L'origine de l'INTIB remonte à la Déclaration et au Plan d'action de Lima, adoptés en 1975 par la deuxième Conférence générale de l'ONUDI, et à diverses résolutions de l'Assemblée générale des Nations Unies, ces différents textes faisant valoir qu'un service de cette nature jouerait un rôle capital pour le transfert des techniques appropriées. Pour accroître la part des pays en développement dans la production industrielle mondiale en la faisant passer de 7 % (en 1975) à 25 % en l'an 2000, objectif fixé par la Conférence de Lima, les décideurs doivent en effet disposer d'une information suffisante.

Les institutions qui apportent leurs conseils aux décideurs – centres nationaux d'information industrielle, instituts de mise au point des techniques et banques d'investissement – doivent elles aussi disposer de l'information nécessaire.

L'INTIB se distingue des services rendus jusqu'à maintenant par l'ONUDI, car elle se préoccupe de sélectionner les techniques avant même leur acquisition par les intéressés. L'INTIB fait appel aux services de la Section de l'information industrielle, dont elle fait partie, mais se sert également des connaissances acquises par les spécialistes de la Division des opérations industrielles de l'ONUDI et par les experts de l'extérieur, afin de recueillir à toutes les sources les informations qu'elle se charge de traiter pour faciliter le choix des techniques. L'ONUDI est ainsi en mesure de répondre aux demandes de renseignements qui lui sont adressées, et même de les prévenir. C'est à ce dernier souci que répond la série des profils et des monographies dont le présent volume fait partie, et qui est consacrée aux questions que pose le choix de telle ou telle technique parmi plusieurs possibilités.

La "clientèle" à laquelle s'adresse l'INTIB se compose des ministères chargés des affaires industrielles, des instituts s'occupant du développement industriel et de la planification, des instituts polytechniques et des organismes chargés du transfert des techniques. Le but visé est de rendre service à tous ceux qui s'occupent de la sélection des techniques, que ce soit à titre de conseiller ou de décideur, dans chacun des quatre secteurs industriels prioritaires retenus pour la phase pilote.

Pour tous renseignements complémentaires sur l'INTIB et ses activités annexes, on pourra s'adresser par écrit au Chef de la Section de l'information industrielle, ONUDI (Centre international de Vienne), boîte postale 300, A-1400 Vienne (Autriche).

La présente description des procédés de fabrication des engrais azotés a été rédigée par V. S. Pillai, consultant auprès de l'ONUDI. Les opinions qui y sont exprimées sont celles du consultant et ne reflètent pas nécessairement les vues du Secrétariat de l'ONUDI.

## NOTES EXPLICATIVES

Le terme "dollar" s'entend du dollar des Etats-Unis.

Les unités employées sont celles du Système international d'unités (SI) ou celles qui sont normalement employées avec ce système; en particulier :

t tonne (tonne métrique; t = 1 000 kg)  
t/j tonne par jour  
bar bar (1 bar =  $10^5$  Pa = 0,987 atm = 1,02 kgf/cm<sup>2</sup>)

En plus des abréviations, symboles et termes habituels, on trouvera dans le présent rapport :

### *Abréviations de caractère économique et technique*

f.o.b. franco à bord  
f.o.r. franco wagon  
ppm parties par million

### *Organisations*

CPI Chemical Process Industries  
FCI Fertilizer Corporation of India  
ICI Imperial Chemical Industries  
IMI Israel Mining Industry  
SBA Société belge de l'azote et des produits chimiques du Marly  
TVA Tennessee Valley Authority

## TABLE DES MATIERES

	<i>Pages</i>
INTRODUCTION . . . . .	1
GAZ AMMONIAC DE SYNTHESE . . . . .	3
Reformage du naphte à la vapeur . . . . .	3
<i>Procédé ICI</i> . . . . .	3
Oxydation partielle des huiles lourdes . . . . .	4
<i>Procédé Texaco</i> . . . . .	4
<i>Procédé Shell</i> . . . . .	6
Gazéification du charbon . . . . .	7
<i>Procédé Lurgi</i> . . . . .	7
<i>Procédé Koppers-Totzek</i> . . . . .	9
<i>Procédé Winkler</i> . . . . .	10
Méthode électrolytique . . . . .	11
<i>Procédé de Nora</i> . . . . .	11
AMMONIAC . . . . .	12
<i>Procédé ICI</i> . . . . .	13
<i>Procédé Kellogg</i> . . . . .	14
<i>Procédé Topsøe</i> . . . . .	14
<i>Procédé Montedison</i> . . . . .	15
UREE . . . . .	16
Procédés d'épuration . . . . .	16
<i>Procédé Stamicarbon</i> . . . . .	16
<i>Procédé Snam Progetti</i> . . . . .	18
Procédés de recyclage total . . . . .	19
<i>Procédé Chemico</i> . . . . .	19
<i>Procédé Mitsui Toatsu</i> . . . . .	20
<i>Procédé Montedison</i> . . . . .	22
Procédés de séparation et de recyclage des gaz . . . . .	24
<i>Procédé CPI/Allied Chemical</i> . . . . .	24
SULFATE D'AMMONIUM . . . . .	26
<i>Méthode de neutralisation directe</i> . . . . .	26
<i>Procédé au gypse</i> . . . . .	27
<i>Gaz de cokerie</i> . . . . .	29
CHLORURE D'AMMONIUM . . . . .	30
<i>Procédé Ugine Kuhlmann de neutralisation directe</i> . . . . .	30
<i>Procédé Asahi Glass à cycle de carbonate de sodium</i> . . . . .	31
ACIDE NITRIQUE . . . . .	34
<i>Procédé Uhde</i> . . . . .	35
<i>Procédé Grande Paroisse</i> . . . . .	36
<i>Procédé Pintsch-Bamag</i> . . . . .	36
<i>Procédé Stamicarbon</i> . . . . .	37

	<i>Pages</i>
<b>ACIDE NITRIQUE (<i>suite</i>)</b>	
<i>Procédé Weatherly</i> . . . . .	37
<i>Procédé Chemico</i> . . . . .	38
<i>Procédé SBA</i> . . . . .	38
<i>Procédé Ugine Kuhlmann</i> . . . . .	39
<i>Procédé Fauser-Montedison</i> . . . . .	39
<i>Procédé C. et L./Girdler</i> . . . . .	39
<b>NITRATE D'AMMONIUM</b> . . . . .	41
<i>Procédé Kaltenbach</i> . . . . .	41
<i>Procédé Stamicarbon</i> . . . . .	42
<i>Procédé SBA</i> . . . . .	43
<i>Procédé ICI (Nitram)</i> . . . . .	44
<i>Procédé C. et L./Girdler</i> . . . . .	45
<i>Procédé Montedison</i> . . . . .	46
<i>Procédé Uhde</i> . . . . .	47
<i>Procédé Fisons</i> . . . . .	48
<i>Procédé Stengel</i> . . . . .	49
<b>SULFONITRATE D'AMMONIUM</b> . . . . .	51
<i>Procédé Uhde-Hibernia</i> . . . . .	52
<i>Procédé FCI</i> . . . . .	52
<i>Autres procédés</i> . . . . .	53
<b>NITRATE D'AMMONIUM CALCIQUE</b> . . . . .	54
<i>Procédé Uhde de pulvérisation-solidification</i> . . . . .	54
<i>Procédé Uhde de granulation</i> . . . . .	55
<i>Autres procédés</i> . . . . .	56
<b>NITRATE DE SODIUM</b> . . . . .	58
<i>Procédé Guggenheim</i> . . . . .	58
<i>Procédé à l'oxyde nitrique</i> . . . . .	59
<b>NITRATE DE POTASSIUM</b> . . . . .	60
<b>SOLUTIONS D'AZOTE</b> . . . . .	61
<i>Ammoniaque</i> . . . . .	61
<i>Ammoniaque + nitrate d'ammonium</i> . . . . .	62
<i>Ammoniac + urée</i> . . . . .	63
<i>Ammoniac + nitrate d'ammonium + urée</i> . . . . .	64
<i>Solutions non ammoniacales de nitrate d'ammonium et urée</i> . . . . .	65
<i>Annexe. — Liste de fabricants</i> . . . . .	67
<i>Bibliographie</i> . . . . .	70

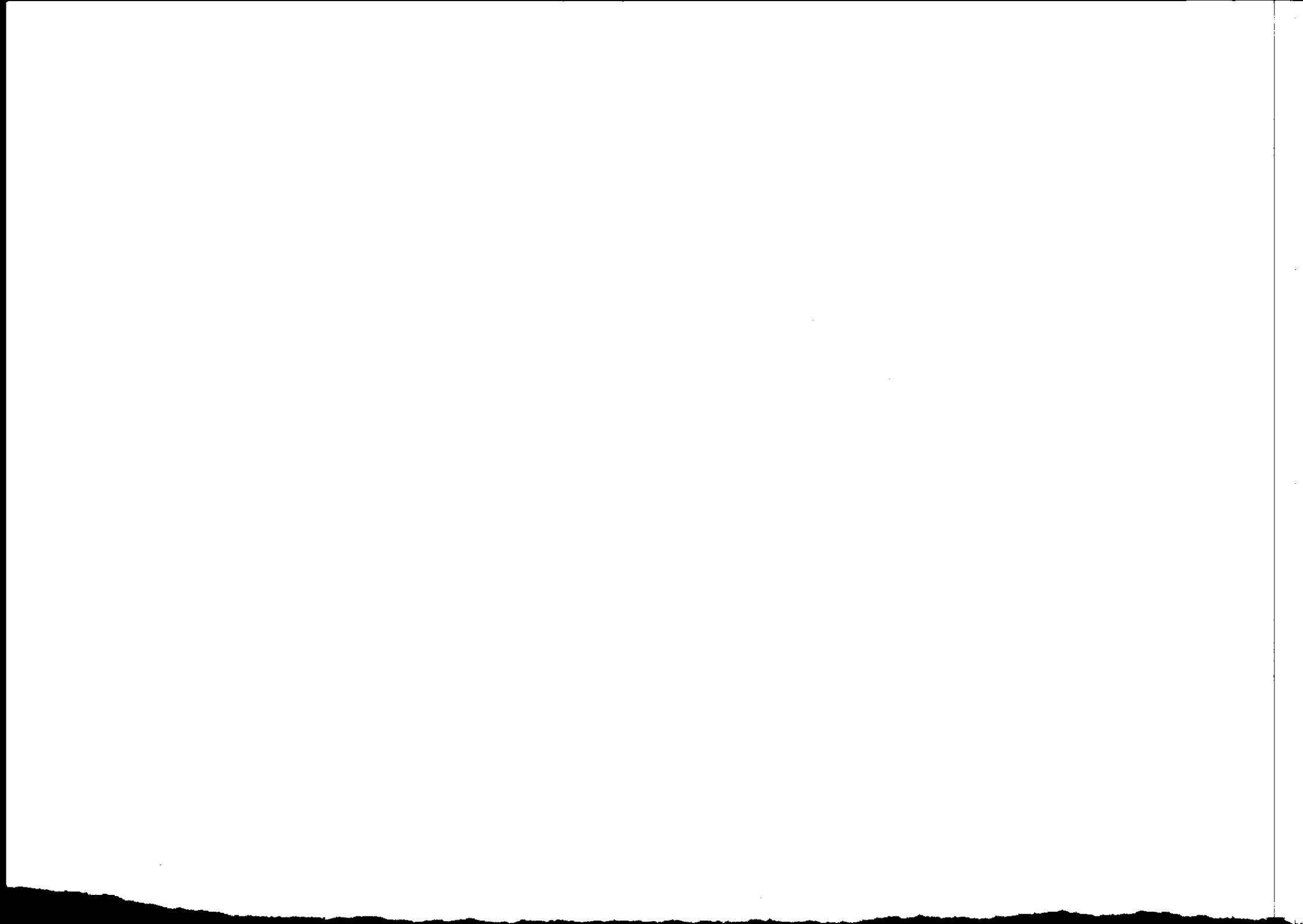
# Introduction

L'objet du présent recueil, consacré à l'analyse des principaux procédés de fabrication des matières entrant dans la composition des engrains azotés, est de fournir aux pays en développement qui veulent se lancer dans ce secteur industriel un guide qui leur permette de sélectionner des techniques appropriées à leurs besoins. Les procédés relatifs à chaque produit sont regroupés par section, et dans chaque cas l'on trouvera les renseignements suivants :

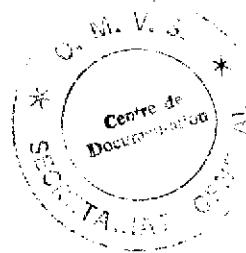
- Description du procédé;
- Schéma de fabrication;
- Avantages et inconvénients par rapport aux autres procédés décrits dans la même section;
- Titulaire du brevet;
- Constructeurs sous licences le cas échéant.

Sauf mention contraire, le prix du savoir-faire relatif à un procédé breveté est de l'ordre de 5 % du coût f.o.b. ou f.o.r. de l'usine et de l'équipement nécessaires à la fabrication du gaz ammoniac de synthèse, de l'ammoniac ou de l'urée (trois premières sections) et de l'ordre de 3 % pour les autres produits. Le coût estimatif (extrapolation pour 1977) de la construction d'une usine type est également indiqué, en général dans l'introduction de chaque section. Les services sont exclus de ces estimations.

On pourra se procurer de plus amples renseignements sur chaque procédé en s'adressant aux sociétés mentionnées, dont la raison sociale figure à l'annexe, et en se reportant aux publications énumérées dans la bibliographie. La liste des sociétés indiquées à la fin du volume est tirée d'une de ces publications : *World Guide to Fertilizer Processes and Constructors* (cinquième édition, 1974).



# Gaz ammoniac de synthèse



*Les principales méthodes employées pour la synthèse du gaz ammoniac ( $3H_2 + N_2$ ) sont le reformage à la vapeur d'hydrocarbures légers (naphte; un procédé décrit), l'oxydation partielle d'hydrocarbures à poids moléculaire plus élevé (huiles lourdes; deux procédés) et la gazéification du charbon (quatre procédés). Dans certains cas, on emploie une méthode électrolytique, dans laquelle l'hydrogène est obtenu par électrolyse de l'eau et l'azote par distillation de l'air liquide.*

*Les coûts estimatifs des usines et de l'équipement nécessaire à la production du gaz de synthèse sont indiqués dans la section suivante, avec ceux des usines d'ammoniac.*

## Reformage du naphte à la vapeur

### Procédé ICI

Le procédé ICI de reformage à la vapeur pour la fabrication du gaz ammoniac de synthèse se décompose de la façon suivante : traitement préliminaire de la matière première (élimination du soufre), reformage primaire et reformage secondaire, conversion à haute et basse températures, élimination du  $CO_2$  et méthanisation.

Le naphte est volatilisé, mélangé à du gaz riche en hydrogène et envoyé dans un catalyseur au molybdate de cobalt convertissant les composés soufrés en hydrogène sulfuré, lequel est récupéré et brûlé dans les chaudières. En plus de cette hydrodésulfuration, et pour s'assurer que le gaz entrant dans le reformeur ne contient pas plus de 0,5 ppm de soufre, on filtre le gaz dans un récipient de désulfuration contenant des lits superposés de catalyseurs à l'oxyde de cobalt/oxyde de molybdène (comox) et à l'oxyde de zinc, qui agissent à une température de 370-400 °C.

Après purification, la matière première est mélangée à de la vapeur d'eau selon un rapport molaire vapeur/carbone égal à 3 avant d'être envoyée dans les tubes du reformeur, chauffés de l'extérieur et contenant un catalyseur au nickel. Les tubes du reformeur, en acier au chrome-nickel (25/20) coulé par centrifugation, sont conçus pour durer normalement 100 000 heures. Le reformeur fonctionne à une pression de 27-37 bars et à une température de 780-820 °C à la sortie.

Le gaz en partie reformé dans le reformeur primaire passe ensuite dans le reformeur secondaire, récipient doublé de parois réfractaires qui contient un catalyseur au nickel. On introduit de l'air dans le reformeur secondaire pour fournir l'azote nécessaire à

la production du gaz de synthèse. Le reformeur secondaire fonctionne à une température de 980-1200 °C, et abaisse à moins de 0,3 % la quantité de méthane contenue dans le gaz de sortie.

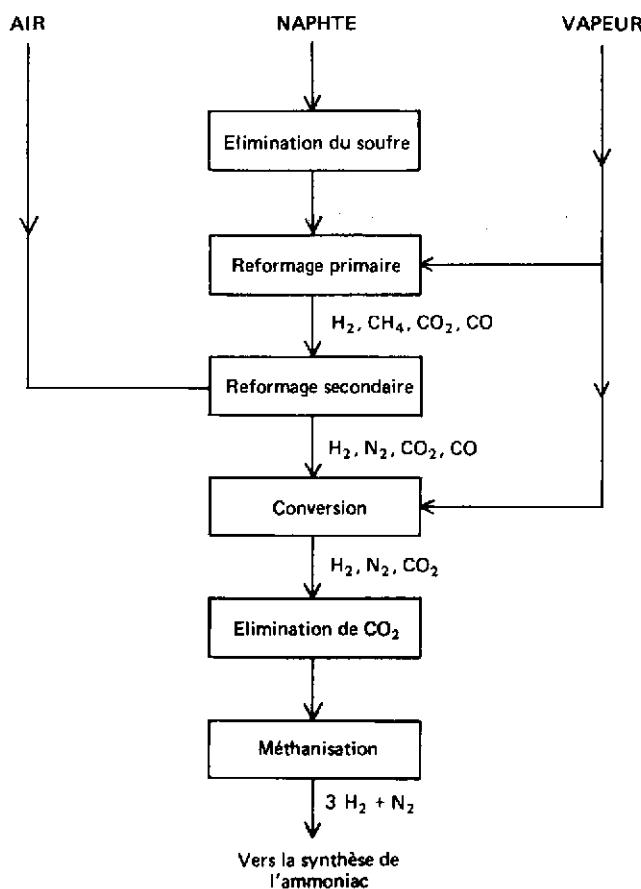
Après récupération thermique, le gaz reformé dans le reformeur secondaire passe par la phase de conversion, à haute et à basse température, pendant laquelle l'élimination de CO est poussée au maximum ( $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ ). La proportion de CO à la sortie du convertisseur à basse température est inférieure à 0,3 % en volume.

L'élimination de  $CO_2$  est une phase importante du procédé, qui peut se faire par plusieurs méthodes éprouvées. Toutes ces méthodes sont fondées sur l'emploi d'un solvant, habituellement une solution de carbonate de potassium contenant des activateurs qui intensifient l'absorption et des inhibiteurs qui réduisent la corrosion.

La purification finale du gaz de synthèse se fait par méthanisation, en présence d'un catalyseur qui convertit en méthane tout le CO et le  $CO_2$  contenus dans le gaz.

La chaleur se récupère à partir de deux types de courants : le gaz transformé à la pression du circuit, et le gaz évacué du reformeur primaire. La chaleur du gaz transformé sert surtout à produire de la vapeur à la sortie du reformeur secondaire. Elle sert aussi à faire rebouillir le solvant employé dans le système d'élimination du  $CO_2$ , à préchauffer le gaz entrant dans le méthanisateur, etc. Le gaz évacué à la sortie du four du reformeur primaire sert, selon les besoins, à produire de la vapeur, à surchauffer la vapeur, à préchauffer l'air du traitement et l'air de combustion, etc.

A la sortie du méthanisateur, le gaz contient  $N_2$  et  $H_2$  au rapport stoechiométrique voulu, et il est assez pur pour la synthèse de l'ammoniac.



Synthèse du gaz ammoniac par reformage du naphte à la vapeur (procédé ICI)

#### *Avantages*

L'emploi de la chaleur de récupération et de machines actionnées à la vapeur élimine presque entièrement le recours à l'énergie électrique. L'accroissement de la pression de reformage abaisse le coût de la compression et réduit la taille des installations. Le procédé est excellent quand le naphte est disponible à un prix avantageux.

#### *Inconvénients*

L'augmentation de la pression et des températures exige de coûteux matériaux de construction. Les tubes de catalyse des reformeurs ne peuvent pas supporter des pressions supérieures à 37 bars. En outre, ils ne résistent pas longtemps aux grands écarts de température. Etant donné le peu d'efficacité de la conversion, il faut deux reformateurs pour obtenir un reformage complet.

#### *Titulaire de brevet*

Imperial Chemical Industries, Ltd.

#### *Constructeurs sous licence*

Davy Powergas Ltd.  
The Fertilizer and Chemicals Travancore Ltd.  
Foster Wheeler Corporation.  
Friedrich Uhde GmbH.  
Humphreys and Glasgow Ltd.  
The M. W. Kellogg Company.  
Selas Corporation of America.

#### Oxydation partielle des huiles lourdes

##### *Procédé Texaco*

L'oxydation partielle est un procédé souple, employé pour faire la synthèse du gaz ammoniac à partir d'une gamme étendue de matières premières caractérisées par leur forte teneur en soufre et la variété de leur composition, allant du méthane aux huiles lourdes résiduelles. Ce procédé se décompose de la façon suivante : production de gaz de synthèse, extraction et récupération du carbone, conversion, séparation du gaz acide et lavage à l'azote liquide.

Avec le procédé Texaco d'oxydation partielle, l'huile lourde servant de matière première est en

partie brûlée en présence d'oxygène dans un gazogène à revêtement réfractaire, où les températures de réaction sont assez élevées pour que l'emploi d'un catalyseur soit inutile. La consommation de combustible est de l'ordre de 4,6 t par tonne d'hydrogène produite. Le gazogène fonctionne à une pression de 80 bars environ. Le gaz chaud du générateur est directement refroidi à l'eau de telle sorte que la chaleur récupérée sert à augmenter la vapeur d'eau contenue dans le gaz, en proportion voulue pour la conversion de CO. La température du réacteur étant relativement élevée, la teneur en méthane du gaz obtenu s'abaisse à moins de 0,6 % au volume, même à forte pression.

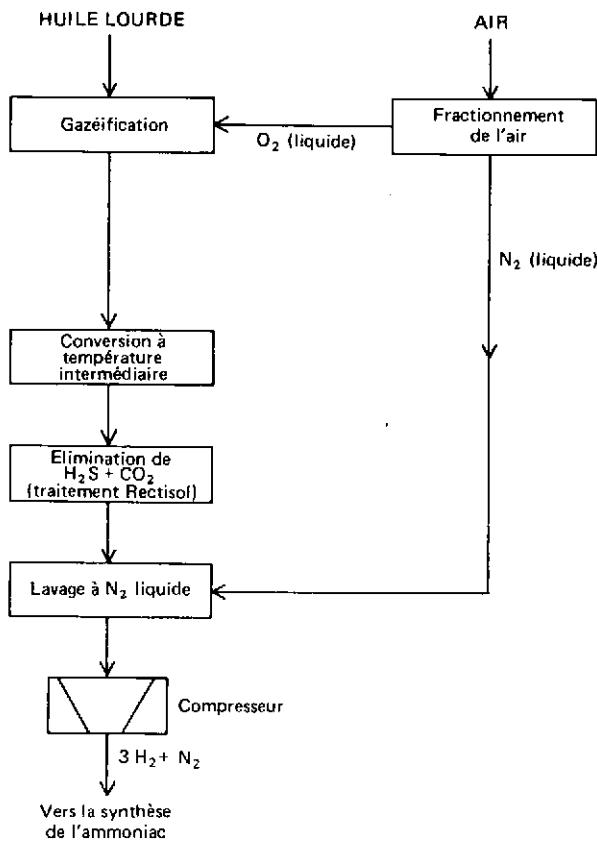
La proportion des matières premières (1-3 %) qui est convertie en suie dans le générateur est presque entièrement éliminée du gaz dans la chambre de refroidissement à l'eau, les dernières traces étant éliminées dans un bac de lavage où le gaz est mélangé à grande vitesse à de l'eau.

Le courant de suie et d'eau, séparé du courant de gaz, est ensuite mélangé à du naphte de façon à transférer la suie à la phase naphte. Les deux phases sont ensuite séparées dans un décanteur, et la boue carbone-naphte est renvoyée au gazogène, ce qui achève la récupération et la réutilisation de toute la suie formée.

A la sortie de la section où s'opère l'élimination du carbone, le gaz est envoyé dans un catalyseur à température intermédiaire. Ce catalyseur au cobalt et au molybdène exige la présence de soufre dans le gaz d'alimentation pour activer la réaction. La température de la réaction est inférieure de 60-80 °C à celle du catalyseur à l'oxyde de fer que l'on emploie habituellement à haute température. A la sortie, le gaz ne contient plus que 0,9-2,5 % de CO en volume, ce qui revient à dire que le gaz traité par la suite dans l'unité de lavage à l'azote liquide n'a qu'une faible teneur en CO.

Après conversion, le gaz est envoyé dans un système d'élimination de gaz acide par absorption physique, qui est particulièrement efficace sur les matières premières contenant du soufre. Ce traitement, appelé procédé Rectisol, réduit dans une large mesure le gaz acide en séparant H<sub>2</sub>S. Le CO<sub>2</sub> obtenu est assez pur pour servir à la production d'urée, et H<sub>2</sub>S peut être traité pour la récupération du soufre pur.

Le gaz, ne contenant plus ni H<sub>2</sub>S ni CO<sub>2</sub>, est ensuite traité dans une unité de lavage à l'azote liquide, qui, tout en éliminant CO et CH<sub>4</sub>, apporte l'azote nécessaire à la synthèse de l'ammoniac. A la sortie de cette unité, le mélange de N<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub> est stoechiométrique, et assez pur pour la synthèse de l'ammoniac.



Synthèse du gaz ammoniac par oxydation partielle des huiles lourdes (procédé Texaco)

### Avantages

La forte pression régnant à l'intérieur du gazogène abaisse le coût de compression du gaz de synthèse. Elle permet aussi d'employer une pompe à oxygène liquide pour augmenter la pression de l'oxygène nécessaire à la gazéification, ce qui élimine les dangers inhérents à la compression de l'oxygène dans les compresseurs centrifuges à haute pression.

Le CO<sub>2</sub> peut être pompé à l'état liquide de façon à être employé pour produire de l'urée, ce qui réduit encore le coût de la compression.

On peut traiter une matière première contenant jusqu'à 6 % de soufre, et l'on peut employer une gamme étendue de matières premières.

Toute la suie formée est réemployée, ce qui supprime les problèmes d'évacuation du carbone et de pollution.

Le procédé est excellent pour les pays où les risques de pollution font interdire la combustion d'huiles lourdes pour produire de l'énergie.

Si nécessaire, le soufre peut être récupéré à l'état pur, ce qui réduit d'autant la pollution.

La gazéification n'exige aucun catalyseur coûteux.

### Inconvénients

Il faut disposer de plusieurs gazogènes pour produire plus de 450 t/j d'ammoniac.

L'installation de fractionnement de l'aire exige un gros investissement.

### Titulaire du brevet

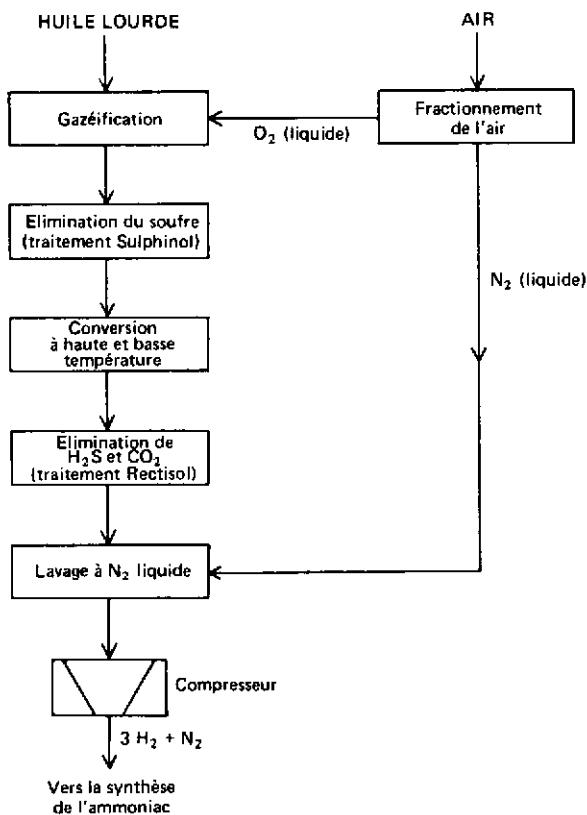
Texaco Development Corporation.

### Procédé Shell

La suite des opérations du procédé Shell est pour l'essentiel la même que celle des autres procédés d'oxydation partielle. Toutefois, ce procédé se distingue par les particularités suivantes :

a) Le gazogène fonctionne normalement à une pression plus basse, 60 bars environ, et le gaz chaud, au lieu d'être refroidi à l'eau, est récupéré à la sortie du gazogène pour fournir à une chaudière la chaleur nécessaire à la production de vapeur.

b) Les gaz sortant de la chaudière à récupération thermique sont refroidis au point de rosée de façon à éliminer efficacement le carbone par deux



Synthèse du gaz ammoniac par oxydation partielle des huiles lourdes  
(procédé Shell)

lavages à l'eau successifs, qui abaissent la teneur en carbone à moins de 1 ppm. Le carbone des boues de lavage est récupéré sous forme de granules, qui sont mêlés à de l'huile lourde pour chauffer les chaudières;

c) Après gazéification, récupération thermique et élimination du carbone, le gaz est tout d'abord désulfuré par le procédé Sulphinol, qui abaisse la teneur en soufre à 1-2 ppm, de sorte que ce gaz est assez pur pour se prêter normalement à la conversion de CO à haute et basse température;

Comme dans le procédé Texaco, l'élimination du gaz acide se fait par le traitement Rectisol, suivi par le lavage à l'azote liquide, la purification finale et l'adjonction d'azote. Le traitement du gaz se termine alors par la synthèse de l'ammoniac.

#### *Avantages*

La haute pression du circuit de gazéification abaisse le coût de compression du gaz de synthèse.

On peut choisir entre plusieurs matières premières, qui peuvent subir une préparation préalable.

Le procédé est excellent pour les pays où il est interdit de produire de l'énergie en brûlant des combustibles très sulfureux.

#### *Inconvénients*

Plusieurs unités de gazéification sont nécessaires pour produire plus de 450 t/j d'ammoniac.

La récupération thermique exige une chaudière d'un modèle spécial, sans risque d'enrassement. L'installation de fractionnement de l'air nécessite un gros investissement.

L'oxygène est fourni au gazogène à l'état gazeux, et il est traité dans des compresseurs centrifuges. A la pression de gazéification de 60 bars, la compression de l'oxygène gazeux dans les compresseurs centrifuges ne soulève aucune difficulté, mais des difficultés ont été signalées au-dessus de 70 bars.

Le CO<sub>2</sub> ne peut être éliminé sous forme liquide, la pression du circuit de gazéification n'étant que de 60 bars.

Au cas où il n'y aurait ni récupération d'énergie d'origine thermique ni refroidissement en cours de gazéification, on n'aurait pas d'avantage particulier à augmenter la pression de gazéification au-dessus de 60 bars.

Le carbone récupéré n'est pas renvoyé au gazogène, mais employé comme combustible dans les chaudières, ce qui peut augmenter les risques de pollution.

#### *Titulaire du brevet*

Shell Development Company.

#### *Constructeurs sous licence*

Fertilizer Corporation of India Ltd.  
Heinrich Koppers GmbH.

#### **Gazéification du charbon**

Les opérations de gazéification du charbon se décomposent en deux phases principales : gazéification; traitement et purification du gaz. Alors que la première phase est uniquement adaptée au charbon, la seconde suit pour l'essentiel l'ordre des opérations de l'oxydation partielle des huiles lourdes.

La gazéification s'opère par soufflage d'oxygène et de vapeur sur un lit de charbon, le lit de combustible étant soit fixe, soit en suspension dans un gaz. Les procédés Lurgi et Winkler sont des exemples de la première technique; le procédé Koppers-Totzek est un exemple de la seconde.

#### *Procédé Lurgi*

Après broyage et criblage du charbon tout venant, 64 % des particules mesurant de 5 à 30 mm sont gazéifiées sur un lit fixe avec de l'oxygène et de la vapeur à une pression de 25 bars. Le reste (36 %) sert de combustible pour une chaudière qui produit la vapeur nécessaire à la marche des machines et aux opérations de transformation. L'usine produit elle-même toute l'énergie dont elle a besoin et n'achète d'électricité que pour alimenter des petits moteurs, quand cette forme d'énergie est plus pratique.

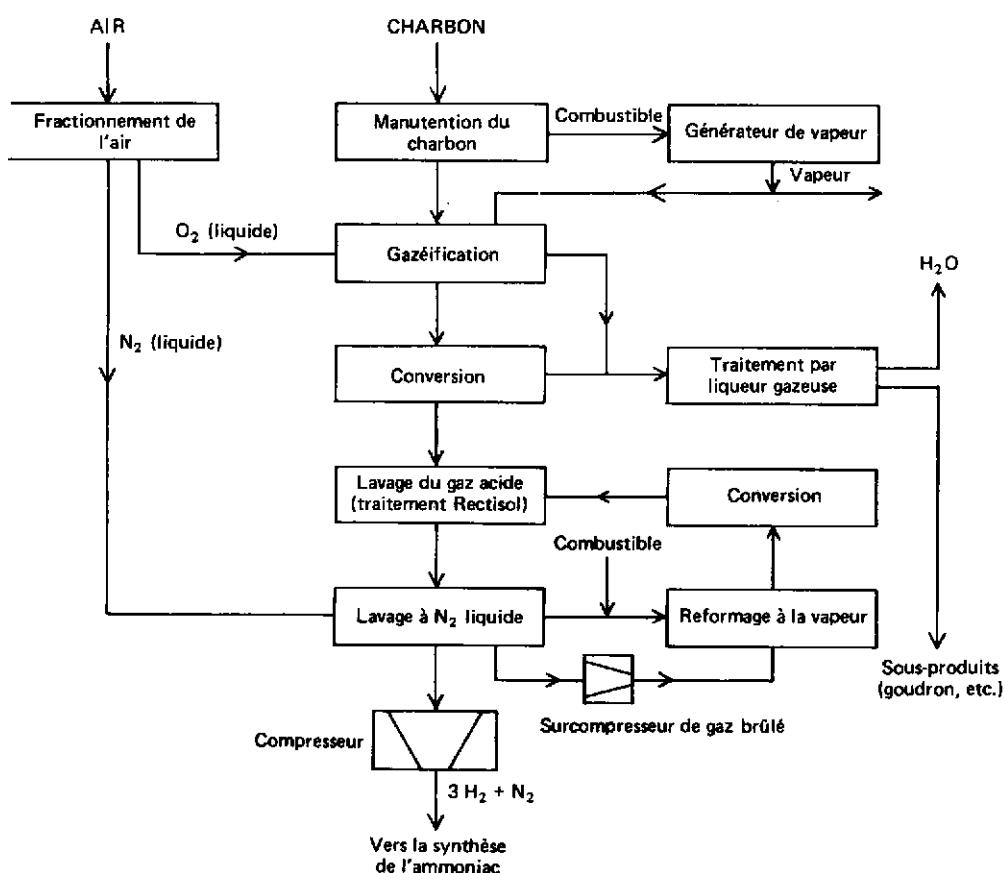
Avec ce procédé, la majeure partie de l'hydrogène est produite dans le gazogène par réaction de la vapeur sur le carbone, et une toute petite partie seulement est produite à l'aval dans la section de conversion du CO. Dans le gazogène, la vapeur contribue également à maintenir la température dans la zone de combustion.

A la sortie du gazogène, le gaz brut est vigoureusement lavé dans un épurateur, et sa chaleur sensible est récupérée dans une chaudière à récupération. L'épuration à l'eau, sous pression et en présence d'une solution gazeuse contenant du goudron chaud, élimine toutes les difficultés que pourraient autrement créer les impuretés.

Le gaz brut passe ensuite dans l'installation de conversion, qui élimine CO en présence d'un catalyseur insensible aux composés sulfurés et aux produits résultant de la gazéification du charbon, tels que le goudron et le naphte.

Pendant que le gaz est refroidi, en partie dans les chaudières à récupération thermique et en partie dans les appareils de refroidissement à eau ou à air, la vapeur et le goudron, qui sont d'utiles sous-produits, sont condensés et séparés.

Après conversion du gaz brut, le gaz est envoyé dans la section de récupération du gaz acide, où est



Synthèse du gaz ammoniac par gazéification du charbon  
(procédé Lurgi)

employé le procédé Rectisol. Le solvant — du méthanol à température inférieure à  $0^{\circ}\text{C}$  — élimine les importantes quantités d'impuretés qui résultent normalement de la gazéification du charbon et laisse un gaz très pur se prêtant à la suite des opérations. Le procédé Rectisol élimine aussi  $\text{CO}_2$  du gaz reformé qui provient du circuit latéral de reformage à la vapeur.

Le gaz purifié est ensuite lavé à l'azote liquide, de façon à éliminer  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}$ . Un nouvel apport d'azote est nécessaire pour obtenir le rapport stoechiométrique indispensable à la synthèse de l'ammoniac.

La fraction de méthane séparée par lavage à l'azote liquide se compose approximativement de 70 % de  $\text{CH}_4$  et de 25 % de  $\text{CO}$ . Ce gaz est comprimé à 28 bars et reformé dans le reformeur latéral mentionné plus haut. Dans ce circuit latéral, le reformage à la vapeur s'opère avec assez de souplesse pour corriger facilement les variations intervenant dans la composition du gaz du courant principal.

S'il n'y pas de débouché pour les sous-produits, on pourra les reformer complètement et l'usine ne fabriquera qu'un seul produit.

### Avantages

L'usine produit elle-même l'énergie dont elle a besoin ou peut employer du carbone contenant jusqu'à 45 % de cendres et ayant un point de fusion élevé.

La pression élevée du circuit de gazéification abaisse le coût de compression du gaz de synthèse.

Le procédé est excellent dans les régions où le charbon est abondant et les hydrocarbures rares.

La consommation n'est que de 300 kg d' $\text{O}_2$  pour  $1\,000\text{ m}^3$  de  $(\text{CO} + \text{H}_2)$ , à température et pression normales.

### Inconvénients

Dépenses d'équipement élevées : approximativement 57 % de plus que pour une usine de reformage à la vapeur.

Normalement, on ne peut employer que du charbon d'origine et de qualité connues, car toute variation risque de soulever des difficultés.

Exige d'importantes installations pour la préparation et la manutention du charbon. Les besoins en charbon sont de 2,2 t par tonne d'ammoniac.

Plusieurs gazogènes sont nécessaires pour obtenir un rythme de production élevé : quatre pour une production de 1 000 t/j.

Pour parer à tout accident en cours de fabrication, il faut prévoir pour les installations une marge de sécurité suffisante et disposer d'éléments de remplacement.

L'installation de fractionnement de l'air exige un gros investissement.

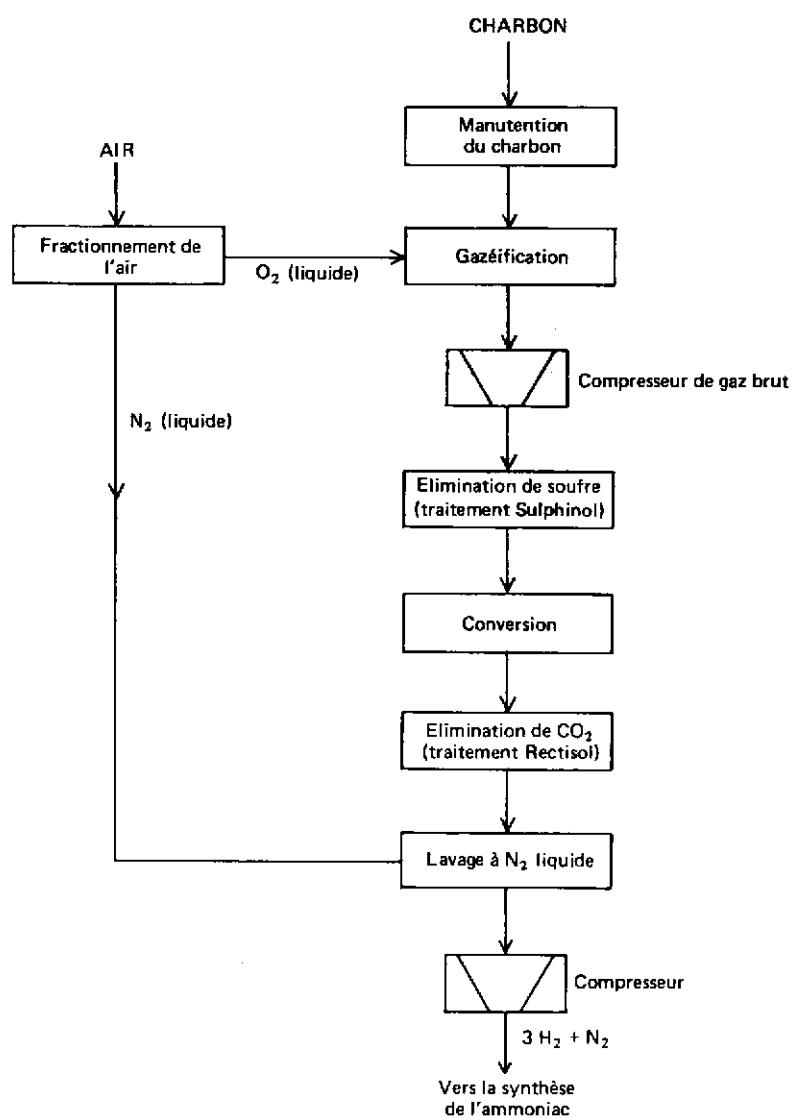
La vente des sous-produits peut présenter des difficultés, mais on peut les retraiter de telle sorte que l'usine ne fabrique qu'un seul produit.

#### *Titulaire du brevet*

Lurgi Mineralöltechnik GmbH.

#### *Procédé Koppers-Totzek*

Le charbon pulvérisé (75 % à travers un crible Tyler à mailles de 0,074 mm) est gazéifié à la pression atmosphérique dans un courant d'oxygène et de vapeur. Tous les types de charbon et de dérivés du pétrole peuvent être brûlés dans le gazogène. A l'intérieur de celui-ci, la température élevée (1 500-2 000 °C) transforme tout le charbon en molécules simples de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et CO; dans le gaz obtenu, la teneur en CH<sub>4</sub> est abaissée à 0,1-0,2 % et le goudron est à peu près inexistant.



Synthèse du gaz ammoniac par gazéification du charbon  
(procédé Koppers-Totzek)

Le gaz brut est ensuite refroidi par passage dans une chaudière à récupération, et nettoyé pour éliminer toutes les matières en suspension : cendres, poussières et combustible non brûlé, dans le cas du charbon, et suie, dans le cas de l'huile lourde. Le gaz passe ensuite à travers une section de traitement et de purification.

La qualité du gaz produit par gazéification du charbon pulvérisé est comparable à celle du gaz obtenu par oxydation partielle des huiles lourdes, et le mécanisme de la réaction est identique (voir plus haut). Dans ces conditions, le traitement et la purification du gaz se font par les opérations suivantes : élimination du soufre par le procédé Sulphinol, conversion du CO à haute et basse température, élimination du gaz acide par le procédé Rectisol et, pour finir, lavage à l'azote liquide. On peut employer le procédé Rectisol pour éliminer le soufre et le carbone.

Après lavage à l'azote liquide, le gaz contient N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> au rapport stoechiométrique voulu, et il est assez pur pour la synthèse de l'ammoniac.

#### *Avantages*

La gamme des matières premières est assez étendue : outre le charbon, on peut employer les huiles et goudrons résiduels.

L'usine produit elle-même l'énergie dont elle a besoin.

L'utilisation des sous-produits ne soulève pas de difficulté.

La construction du gazogène et des machines accessoires est facile, car cette installation fonctionne à la pression atmosphérique.

Le fonctionnement est simple.

#### *Inconvénients*

Dépenses d'équipement élevées : approximativement 83 % de plus que pour une usine de reformage à la vapeur.

L'énergie nécessaire au broyage du charbon en particules fines est de l'ordre de 100 kWh par tonne d'ammoniac produite.

Le coût de la compression du gaz est plus élevé, car le gazogène fonctionne à la pression atmosphérique.

La préparation et la manutention du charbon nécessitent d'importantes installations.

Plusieurs gazogènes sont nécessaires.

Pour atteindre un rythme de production élevé, il faut prévoir une marge de sécurité suffisante et disposer d'un bon stock d'éléments de rechange.

L'installation de production d'oxygène exige de gros investissements. La consommation d'oxygène est de 500 kg par 1 000 m<sup>3</sup> de CO + H<sub>2</sub>, à température et pression normales.

Le gazogène fonctionnant à la pression atmosphérique, il faut un compresseur supplémentaire pour comprimer le gaz brut.

#### *Titulaire du brevet*

Heinrich Koppers GmbH.

#### *Constructeur sous licence*

The Fertilizer Corporation of India Ltd.

#### *Procédé Winkler*

Dans le procédé Winkler, la gazéification du charbon se fait au moyen d'un lit fluidisé. Le gazogène fonctionne à une pression de 3 bars. Après gazéification, on refroidit le gaz en le faisant passer dans une chaudière à récupération thermique, et on l'épure de façon à en éliminer toutes les matières en suspension (cendres, poussières, combustible non brûlé, etc.).

Après nettoyage, le gaz est comprimé dans un compresseur de gaz brut et soumis aux mêmes opérations que dans le procédé Koppers-Totzek : désulfuration par le procédé Rectisol, conversion du CO à haute pression et à basse pression, élimination du gaz acide par le procédé Rectisol et, pour finir, lavage à l'azote liquide.

Après lavage à l'azote liquide, le gaz contient N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> au rapport stoechiométrique voulu, et il est assez pur pour la synthèse de l'ammoniac.

#### *Avantages*

La consommation d'oxygène est moindre que dans les autres installations de gazéification.

La pression étant un peu plus élevée que dans le procédé Koppers-Totzek, l'épuration du gaz peut se faire par cyclone humide et dépurateurs à venturi, au lieu de précipitateurs électrostatiques. Le fonctionnement est simple.

Pas de sous-produit.

#### *Inconvénients*

La compression du gaz coûte cher, car elle se fait à basse pression et exige un compresseur de gaz brut.

La préparation et la manutention du charbon nécessitent d'importantes installations.

Le bon fonctionnement des opérations exige l'installation de plusieurs gazogènes, une bonne marge de sécurité et un stock suffisant d'éléments de rechange.

L'installation de production d'oxygène est très coûteuse.

Le charbon employé doit toujours provenir de la même origine.

La seule matière première possible est le charbon.

#### *Titulaire du brevet*

BASF Aktiengesellschaft.

#### Méthode électrolytique

##### *Procédé de Nora*

Les opérations sont les suivantes :

Production de H<sub>2</sub> par électrolyse de l'eau;  
Production de N<sub>2</sub> par fractionnement de l'air;  
Mélange;  
Purification;  
Compression.

La matière première de l'électrolyse est l'eau, à laquelle on ajoute une petite quantité de NaOH pur.

Les produits de l'électrolyse (2 H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>) sont stockés dans des gazomètres séparés. Les cellules électrolytiques fonctionnent à une pression à peine supérieure à la pression atmosphérique, et le gaz est envoyé directement dans les gazomètres, sans être comprimé.

Au cours de la seconde opération l'air est purifié, comprimé, liquéfié et fractionné en N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>.

La matière première de la synthèse étant un mélange stoechiométrique de N<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub> ne contenant que quelques parties de O<sub>2</sub> par million, sous forme d'impuretés, la seule opération nécessaire consiste à éliminer O<sub>2</sub> en faisant passer le mélange gazeux à travers un catalyseur au palladium. Le gaz entrant dans l'épurateur doit être sec; s'il ne l'est pas, on le chauffe légèrement pour le porter à quelques

degrés au-dessus de la température de saturation, de façon à éviter toute condensation d'eau dans le lit du catalyseur, où O<sub>2</sub> se combine avec H<sub>2</sub> pour donner H<sub>2</sub>O.

N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>, dans le rapport de 1 à 3, sont envoyés par le compresseur du gaz de synthèse dans un mélangeur puis dans un épurateur, avant d'être amenés à la pression requise pour la synthèse de l'ammoniac.

#### *Avantages*

L'oxygène est un sous-produit utile.

Les gaz contenant très peu d'impuretés, les matières inertes ne risquent pas de s'accumuler dans le circuit de synthèse.

On peut envisager la production d'eau lourde.

#### *Inconvénients*

La consommation d'énergie électrique étant forte, le coût de production est relativement élevé.

Le coût de la compression est élevé, car les gaz doivent être amenés de la pression de la chaudière à gaz à une pression de 345 bars environ.

Une installation de fractionnement de l'air est indispensable.

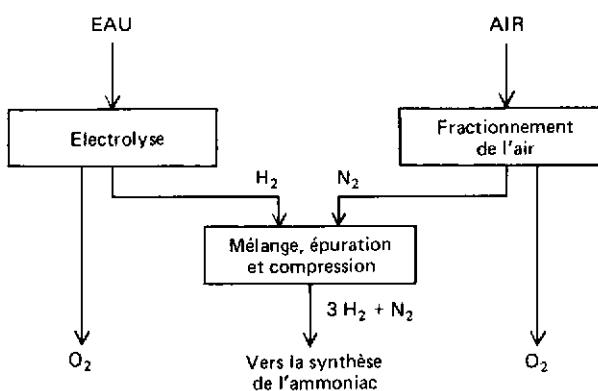
Il y a des risques d'explosion dans les cellules électrolytiques.

#### *Titulaire du brevet*

Oronizo de Nora (Impianti Elettrochimici SaS).

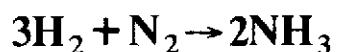
#### *Titulaire d'un brevet similaire*

Consolidated Mining and Smelting Company.



Synthèse du gaz ammoniac par la méthode électrolytique

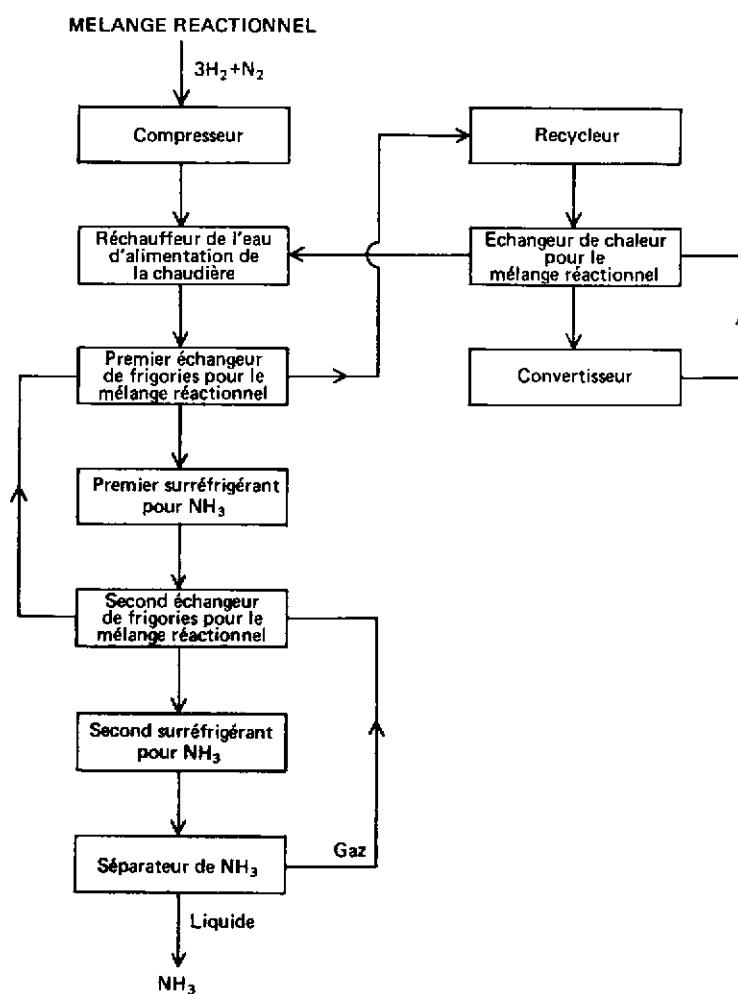
# Ammoniac



La production industrielle de l'ammoniac a fait de gros progrès techniques depuis 1963, avec, notamment, l'accroissement de la taille des usines, l'emploi de compresseurs centrifuges, l'optimisation de la pression de synthèse, l'augmentation des débits dans le convertisseur et l'amélioration du bilan énergétique.

Le catalyseur du convertisseur est réparti en plusieurs lits, le refroidissement d'un lit à l'autre se faisant par l'adjonction de gaz froid ou par échange de chaleur avec les autres fluides opératoires.

Les quatre procédés décrits ci-après diffèrent principalement par le type de convertisseur utilisé, l'ordre des opérations étant le même dans tous les cas.



Synthèse de l'ammoniac

Le tableau ci-dessous présente le coût estimatif de construction d'une usine d'ammoniac complète (comprenant la production du mélange réactionnel et de l'ammoniac), en fonction de la production journalière et de la matière première. Le procédé électrolytique, utilisé uniquement dans des cas spéciaux, n'y est pas inclus. Le coût indiqué est celui des installations de production proprement dites construites en Europe occidentale et englobe le prix de l'équipement et du matériel f.o.b. dans un port européen, les travaux de génie civil, la construction et les frais d'ingénierie et de licence. Les prix sont approximatifs, ayant été extrapolés de 1970 à 1977. Les postes suivants en sont exclus : traitement de l'eau d'alimentation de la chaudière, chaudière à vapeur, tours de refroidissement, apport d'air aux instruments et à l'installation, poste de transformation, moyens de stockage du produit, équipement mobile, pièces de recharge.

Capacité journalière de production (en tonnes de NH <sub>3</sub> )	Coût (en millions de dollars)				Charbon <sup>a, b</sup>	
	Gaz naturel	Naphte	pétrole <sup>a</sup>	Procédé en couche	Procédé en phase pulvérulente	
300	33	35	48	56	66	
600	50	52	72	81	94	
1 000	68	71	94	107	125	
1 500	89	92	118	133	155	

<sup>a</sup>Y compris le coût de l'atelier de production d'oxygène.

<sup>b</sup>Non compris le coût des installations de manutention du charbon.

### Procédé ICI

Les grandes installations emploient des compresseurs centrifuges pour le mélange réactionnel, l'air industriel et la réfrigération. Un ou deux étages du compresseur du mélange réactionnel, côté haute pression, servent généralement à recycler les gaz, séparés par un diaphragme dans les compartiments de compression et de recyclage.

Dans le procédé ICI, qui est un procédé à haute pression (300 à 350 bar), le convertisseur est une cuve de pression verticale, à fond hémisphérique et à couvercle plat, parfaitement étanche. Le catalyseur est contenu dans un panier annulaire qui entoure l'échangeur de chaleur. Le gaz de refroidissement est injecté à des hauteurs intermédiaires, de haut en bas de la masse de catalyseur.

Le flux principal de gaz est injecté par le fond du convertisseur, d'où il remonte dans l'espace annulaire ménagé entre la paroi du convertisseur et le panier contenant le catalyseur, refroidissant ainsi la paroi extérieure, pour entrer ensuite, par le haut, dans l'échangeur de chaleur. Après deux passages dans l'échangeur de chaleur – l'un côté tube et l'autre côté paroi – le gaz atteint la température de réaction et pénètre par le haut, dans la masse de catalyseur.

La masse de catalyseur est maintenue à une température comprise entre 450° et 500°C, par l'introduction de gaz froid. Les gaz qui en sortent

traversent l'échangeur de chaleur central, où ils réchauffent les gaz frais envoyés sur le catalyseur.

A la sortie du convertisseur, les gaz chauds traversent une série d'échangeurs de chaleur qui les refroidissent et condensent l'ammoniac formé. La chaleur qu'ils perdent sert à réchauffer les gaz frais envoyés au convertisseur, ainsi que les autres fluides utilisés pour l'échange de chaleur.

### Avantages

Le catalyseur constituant une seule masse, son déchargement et son rechargement exigent un minimum de temps.

L'enveloppe du convertisseur et le panier à catalyseur sont conçus de telle manière qu'on puisse vider le catalyseur épuisé avant d'ouvrir le couvercle, d'où gain de temps.

L'assemblage du panier est facile.

### Inconvénients

Possibilité de fortes pertes de charge dans la traversée du convertisseur, le catalyseur étant en une seule masse et le flux descendant; d'où accroissement du coût de la compression.

La température au sein du convertisseur n'est pas toujours aussi uniforme que lorsque le catalyseur est disposé en plusieurs couches.

Le procédé nécessitant des pressions de 300 à 350 bar, il faut utiliser des compresseurs à trois ou quatre étages.

#### *Titulaire du brevet*

Imperial Chemical Industries Ltd.

#### *Constructeurs sous licence*

Davy Powergas Ltd.  
Foster Wheeler Corporation.  
Hitachi Ltd.  
Humphreys and Glasgow Ltd.  
Kakocki Kaisa.  
Ralph M. Parsons Company Ltd.

#### **Procédé Kellogg**

Dans ce procédé, le convertisseur est une enveloppe verticale, apte à résister aux hautes pressions, à fond hémisphérique et à couvercle plat étanche. Le catalyseur est réparti en plusieurs lits, portés par des grilles, au-dessous desquelles se trouve l'échangeur de chaleur. L'épaisseur des couches de catalyseur varie, la plus épaisse étant au fond. Les gaz de refroidissement sont injectés en amont de chaque couche. Le point supérieur de refroidissement permet d'amener directement le gaz froid sur la première couche de catalyseur, qui joue aussi le rôle de régulateur de température.

Le mélange réactionnel gazeux entre dans le convertisseur par le haut et descend dans l'espace annulaire ménagé entre le catalyseur et la paroi, qui est ainsi refroidie. Il traverse ensuite l'échangeur de chaleur inférieur, côté paroi, et remonte par un tube central traversant les couches de catalyseur au sommet de la première couche. En traversant l'échangeur de chaleur, le mélange réactionnel est réchauffé par le gaz chaud sortant du convertisseur. Mélié au gaz froid envoyé sur la première couche de catalyseur, il débouche sur celle-ci à une température de 370 à 430 °C, à laquelle la réaction démarre au sommet du convertisseur.

Les gaz traversent de haut en bas le catalyseur, leur température augmentant au fur et à mesure de la formation d'ammoniac et, après avoir franchi la grille porte-catalyseur, pénètrent dans l'espace situé entre la couche qu'ils viennent de quitter et la couche suivante. Là, ils sont mélangés avec du gaz frais qui en abaisse la température et la teneur en ammoniac aux niveaux nécessaires pour la réaction dans la deuxième couche. Les gaz traversent ainsi successivement les différentes couches de catalyseur et passent enfin dans l'échangeur de chaleur, côté tube, avant de sortir du convertisseur.

Une fois que les gaz ont quitté le convertisseur, la suite des opérations est *grosso modo* semblable à celle des autres procédés.

Pour les unités très puissantes, Kellogg emploie des convertisseurs horizontaux qui réduisent la perte de charge.

Kellogg utilise deux procédés de synthèse, l'un à pression moyenne (150-250 bar), l'autre à 300-350 bar. Dans le procédé à pression moyenne, le circuit est simplifié et ne comprend qu'un séparateur d'ammoniac.

#### *Avantages*

Le convertisseur multicouches avec adjonction de gaz froid donne une répartition plus uniforme de la température dans les masses de catalyseur. Avec les circuits à basse pression, on peut se contenter de compresseurs simples centrifuges, à deux étages tant pour la compression du mélange réactionnel que pour le recyclage.

#### *Inconvénients*

Le chargement et le déchargement du catalyseur sont plus longs, en raison de sa répartition en plusieurs couches sur grilles.

Le circuit à basse pression exige des enceintes et des canalisations de plus fort calibre.

#### *Titulaire du brevet*

M. W. Kellogg Company.

#### **Procédé Topsøe**

Le convertisseur Topsøe est un grand cylindre vertical à fond hémisphérique et à couvercle plat, étanche. Le catalyseur est réparti en plusieurs couches, entre lesquelles sont insufflés les gaz de refroidissement. L'échangeur de chaleur se trouve sous les couches de catalyseur.

Deux flux de gaz sont injectés au sommet du catalyseur. L'un circule dans l'espace annulaire entre le catalyseur et la paroi du convertisseur pour ensuite traverser l'échangeur de chaleur, alors que l'autre traverse directement le catalyseur, sans passer par l'échangeur de chaleur.

Les gaz pénètrent dans la couche de catalyseur radialement, et non pas selon l'axe, comme c'est le cas dans les procédés classiques. Le trajet est ainsi raccourci, d'où réduction considérable de la perte de charge dans la traversée du convertisseur. Le convertisseur peut ainsi être garni d'un catalyseur d'une granulométrie plus fine, ce qui augmente le rendement d'ammoniac.

L'échange de chaleur à l'intérieur du convertisseur et la succession des opérations dans le circuit de synthèse sont à peu près les mêmes que dans les autres procédés.

Dans le procédé Topsøe, le circuit de synthèse est à haute pression (300-350 bar).

*Avantages*

En raison de la moindre perte de charge, les convertisseurs à flux radial consomment moins d'énergie.

La compacité des éléments se prête à la construction de grandes unités.

On peut utiliser un catalyseur plus finement divisé, donnant de meilleurs taux de conversion.

*Inconvénients*

La pression étant élevée, il faut utiliser des compresseurs coûteux, à trois étages, au minimum.

*Titulaire du brevet*

Haldor Topsøe A/C.

*Constructeur sous licence*

Chiyoda Chemical Engineering and Construction Company Ltd.

**Procédé Montedison**

Comme les autres procédés de synthèse, le procédé Montedison emploie des couches multiples de catalyseur et un échangeur de chaleur interne (gaz frais-effluents). Ce qui le distingue est le régime thermique à l'intérieur du convertisseur. Le refroidissement des gaz entre les couches de catalyseur est un

effet réalisé par un faisceau tubulaire interne, facile à démonter, qui utilise la chaleur de réaction pour fournir, comme sous-produit, de la vapeur à haute pression.

Le convertisseur fonctionne à haute pression (300-350 bar).

Les autres particularités du circuit sont, dans l'ensemble, les mêmes que dans les autres procédés.

*Inconvénients*

Quand il s'agit de grandes installations, les ingénieurs ne sont pas favorables au refroidissement des gaz par échangeurs à faisceaux tubulaires.

Le convertisseur n'est pas suffisamment compact pour être adaptable aux grandes capacités.

La perte de charge dans la traversée du convertisseur peut être élevée, d'où une forte consommation d'énergie.

L'entretien du convertisseur peut être compliqué. En raison de la haute pression de synthèse, il faut utiliser pour le mélange réactionnel des compresseurs coûteux, comptant au moins trois étages.

*Titulaire du brevet*

Montedison SpA.

*Constructeur sous licence*

Fertilizer Corporation of India Ltd.

# Urée

Tous les procédés de synthèse de l'urée ( $NH_2CONH_2$ ) utilisent les mêmes matières premières : ammoniac et gaz carbonique. Ces deux gaz se combinent en un produit intermédiaire, le carbamate d'ammonium ( $NH_2COONH_4$ ), qui se décompose en urée et en eau. Le mélange réactionnel et le produit intermédiaire recyclé sont introduits dans un réacteur à une température de 170-230 °C, sous une pression de 120-280 bar. L'effluent du réacteur contient de l'urée, de l'eau, l'excès d'ammoniac et des quantités substantielles de produit intermédiaire, le carbamate.

Dans tous les procédés de production de l'urée, il faut extraire le carbamate de la solution d'urée produite par le réacteur. Selon les procédés, cette extraction diffère par les opérations mises en jeu pour décomposer et extraire le carbamate et par le traitement que l'on fait subir aux gaz engendrés par la décomposition. On connaît trois catégories de procédés : "l'épuration" (deux procédés sont décrits), le recyclage total (trois procédés) et le recyclage à séparation de gaz (un procédé).

Les opérations de finissage sont grossièrement les mêmes pour tous les procédés et dépendent de la quantité d'impureté, le biuret ( $NH_2CONHCONH_2$ ), que l'on peut tolérer dans le produit final.

On ne donne ici que le coût d'une usine d'urée à recyclage total (voir la page 22).

## Procédés d'épuration

### Procédé Stamicarbon

Dans le procédé Stamicarbon, le carbamate est décomposé à la pression de réaction grâce à la réduction de sa pression partielle par injection d'anhydride carbonique. La recombinaison de l'ammoniac et du gaz carbonique en carbamate se produit aussi à cette pression et à haute température et contribue ainsi à la récupération de chaleur — qui sert à produire de la vapeur. Les enceintes de cette section, le réacteur, l'épurateur et le condenseur sont placés de manière telle que la solution de carbamate à recycler coule du condenseur dans le réacteur par gravité.

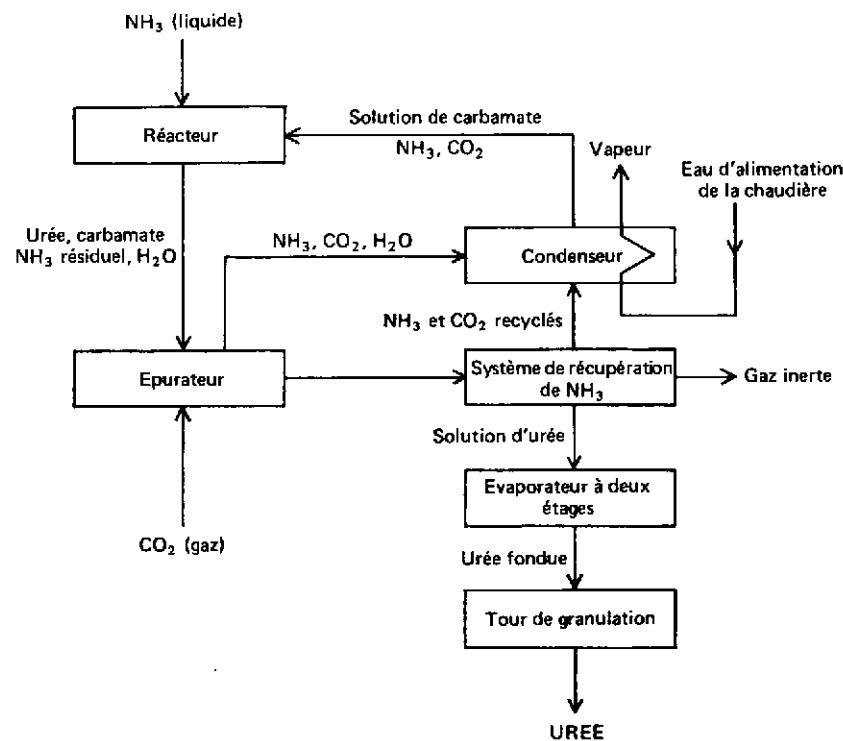
Le réacteur, gainé d'acier inoxydable, contient une série de plateaux qui contribuent au mélange des flux réactionnels. Pour inhiber la corrosion, on injecte dans le réacteur des traces d'air, mélangé au gaz carbonique.

Le rapport molaire optimal  $NH_3/CO_2$ , soit 2,8, est maintenu dans le réacteur par addition de  $NH_3$ . On a ainsi une pression d'équilibre minimum, qui réduit le coût du matériel et les frais de compression. La température et la pression du réacteur sont maintenues autour de 180-190 °C et 120-150 bar. La conversion, calculée sur le produit sortant du réacteur, est de 50-60 %; calculée à la sortie de l'épurateur, elle est d'environ 85 %.

L'épuration se produit à la pression de la réaction, dans un échangeur tubulaire vertical, chauffé à la vapeur, muni de rideaux tubulaires fixes et d'un distributeur spécial pour le  $CO_2$  frais. Il est impératif d'assurer une distribution uniforme du liquide. La vapeur servant à chauffer la solution est à une pression d'environ 25 bar.

L'ammoniac extrait et le gaz carbonique se recombinent en carbamate, dans un condenseur à la même pression que le réacteur. La chaleur de la réaction et la chaleur sensible de la solution servent à produire de la vapeur à basse pression dans l'enceinte du condenseur. La réaction est conduite à 80 % par variation de la pression de la vapeur, c'est-à-dire de la température au sein du condenseur. Le rapport optimal  $NH_3/CO_2$  dans le mélange réactionnel est de 2,4. Cette valeur donne la température d'équilibre maximum, qui est la plus favorable à la production de vapeur. Pour maintenir ce rapport, on ajoute de l'ammoniac à l'entrée du condenseur. La température du mélange réactionnel est de 170 °C à la sortie du condenseur.

A la sortie de l'épurateur, on décomprime la solution d'urée à 3-6 bar et on la chauffe à la vapeur pour la purger des petites quantités d'ammoniac, de gaz carbonique et de vapeur d'eau qu'elle renferme encore. Ces résidus sont condensés dans un condenseur refroidi à l'eau, et la solution diluée de carbamate est renvoyée par pompage au condenseur à haute pression. Les gaz inertes sont expulsés du



Production d'urée par le procédé Stamicarbon d'épuration

réacteur et les résidus éventuels d'ammoniac et de gaz carbonique sont absorbés dans de l'eau et réutilisés.

La solution d'urée est ensuite pompée dans un réservoir dans l'attente d'autres traitements. Si une concentration de 0,9 à 1,2 % de biuret dans le produit final est admissible, on se contente, comme traitement final, d'une évaporation sous vide, suivie de granulation. Si l'urée doit contenir moins de 0,5 % de biuret, il faut la soumettre à une cristallisation intermédiaire, avant fusion et granulation.

En raison de la causticité des flux réactionnels, tout le matériel utilisé dans ces opérations est en acier inoxydable spécial.

#### Avantages

Le procédé s'accorde avec une installation extrêmement simple, avec relativement peu de matériel.

Il ne nécessite pas une grande pompe à carbamate — coûteuse et d'emploi délicat. La consommation d'énergie et d'eau est relativement faible.

Le procédé nécessite des pressions et des températures relativement basses, d'où des conditions de travail moins rigoureuses.

Le procédé maintient un rapport molaire  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  nettement plus faible que le procédé à recyclage total, ce qui réduit les coûts en matériel et les frais de compression. Il donne aussi la

température d'équilibre maximale pour la production de vapeur.

La séparation finale du carbamate se fait dans un seul séparateur, fonctionnant à pression réduite, alors que les systèmes à recyclage total exigent trois chambres de décomposition (décomposeurs).

Un petit compresseur suffit pour le  $\text{CO}_2$ .

Elimination de plusieurs des vannes réglant normalement les flux à recyclage total et constituant autant de points névralgiques.

Le procédé s'accorde avec des températures relativement élevées pour l'eau de refroidissement, sans augmentation appréciable de la consommation d'énergie et d'eau.

#### Titulaire du brevet

Stamicarbon BV.

#### Constructeurs sous licence

C. F. Braun and Company.

Chiyoda Chemical Engineering and Construction Company Ltd.

Continental Engineering (Ingenieursbureau voor de Processindustrie BV).

Coppée-Rust SA.

Didier Engineering GmbH.

Foster Wheeler Corporation.

Friedrich Uhde GmbH.  
Humphreys and Glasgow Ltd.  
The Lummus Company.  
Sin-Chem Division, Simon-Carvez Ltd.

### Procédé Snam Progetti

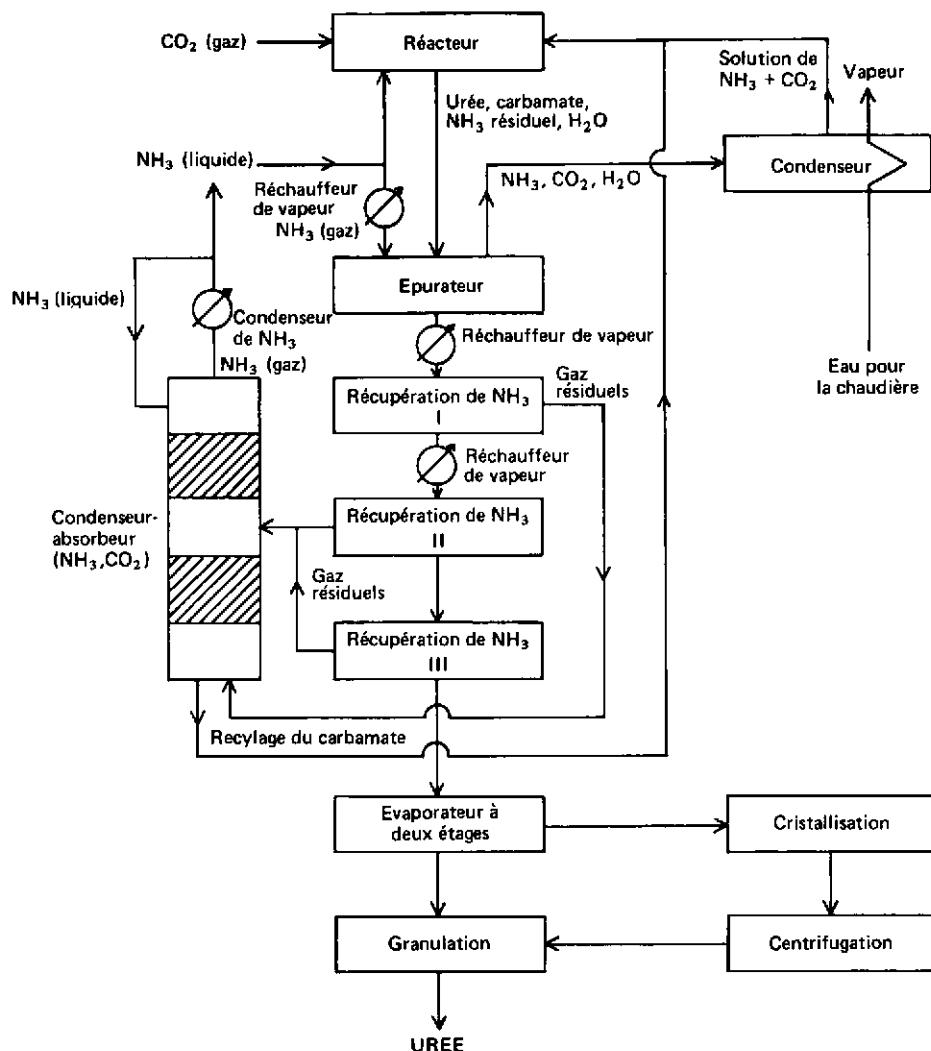
Dans ce procédé, l'ammoniac et l'anhydride carbonique se combinent à haute pression pour donner de l'urée et du carbamate. A la sortie du réacteur, le carbamate est décomposé à la pression du réacteur grâce à une réduction de sa tension partielle par injection d'ammoniac pur (au lieu d'anhydride carbonique, dans le procédé Stamicarbon). Le réacteur marche à 130-160 bar, avec un rapport molaire  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  de 3.

L'ammoniac liquide est pompé de son réservoir au réacteur à urée par une pompe à double sens. Une

partie de l'ammoniac est vaporisée pour servir dans l'épurateur à haute pression. L'anhydride carbonique est comprimé à la pression de réaction et injecté directement dans le réacteur.

Les produits de réaction entrent dans l'épurateur où, en se décomposant, le carbamate donne une solution d'urée. Les vapeurs surmontant le liquide passent directement du haut de l'épurateur dans le condenseur de carbamate à haute pression, où s'opère la récupération de l'ammoniac et de l'anhydride carbonique, qui sont alors recyclés au réacteur, par gravité. La chaleur libérée par la condensation du carbamate à haute température sert à produire de la vapeur.

La section de purification et de séparation consiste en trois étages d'évaporation à basse pression, accompagnés de la récupération de l'ammoniac et de l'anhydride carbonique résiduels. La pression de fonctionnement baisse d'un étage au suivant, avec



Production d'urée par le procédé Snam Progetti

apport de chaleur aux deux premiers étages. A la sortie de cette section, on a une solution d'urée à 75 %, pratiquement exempte d'ammoniac.

Les gaz résiduels dégagés à chaque étage sont condensés en deux temps – condensation et absorption d'ammoniac et d'anhydride carbonique; la solution concentrée ainsi obtenue est renvoyée au réacteur à travers le condensateur de carbamate à haute pression.

Le gaz à la sortie de l'absorbeur à haute pression de la section de séparation est de l'ammoniac relativement pur, qui est condensé et renvoyé à la cuve de stockage.

Les opérations de finissage sont les mêmes que dans les autres procédés.

#### *Avantages*

Le procédé présente tous les avantages d'un procédé d'épuration (voir plus haut).

Consommation d'énergie relativement faible.

Élimination de la plus grande partie des vannes de réglage utilisées normalement dans les usines classiques et représentant autant de points critiques.

#### *Inconvénients*

Le procédé de séparation de l'ammoniac à faible pression comprend un plus grand nombre d'étages fonctionnels que le procédé Stamicarbon.

#### *Titulaire du brevet*

Snam Progetti SpA.

#### *Constructeurs sous licence*

C. & I./Girdler, Inc.

Fluor Corporation.

Woodall-Duckham Ltd.

#### **Procédés de recyclage total**

##### *Procédé Chemico*

Dans le procédé Chemico à recyclage total, le réacteur est alimenté par un mélange d'anhydride carbonique gazeux, d'ammoniac liquide et de solution de carbamate recyclé, le rapport molaire  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  étant de 4. Le réacteur marche à 190-230 bar et à 175-200 °C, avec une conversion de  $\text{CO}_2$  en urée de 70 %.

Ce procédé exige deux étages de décomposition et de condensation, avec deux boucles de recyclage et un circuit de recyclage de l'ammoniac. L'effluent du réacteur, contenant l'urée, l'excès d'ammoniac et le carbamate non décomposé, est décomprimé à

20-25 bar et introduit successivement dans le premier séparateur à détente et dans le premier décomposeur, où la plus grande partie du carbamate se décompose en ammoniac et en anhydride carbonique, par chauffage à la vapeur. Aux stades de la décomposition du carbamate, on cherche à réduire au minimum la vapeur d'eau formée, la présence d'un excès d'eau dans le mélange recyclé nuisant à la marche du réacteur. Pour y parvenir, on opère une séparation par détente avant chaque temps de décomposition.

Les phases gazeuses sortant du premier évaporateur par détente et du premier décomposeur sont réunies et canalisées sur le côté enveloppe du second décomposeur, la chaleur nécessaire à la décomposition étant fournie par leur absorption partielle dans la solution diluée de carbamate soutirée du fond du second absorbeur. Le flux combiné venant de l'enveloppe du second décomposeur pénètre alors dans le premier absorbeur.

Le second séparateur par détente, qui travaille à la pression de 1-2 bar, détruit les gaz détendus de la solution venant du premier décomposeur, la plus grande partie de l'anhydride carbonique et de l'ammoniac encore présents étant éliminée dans le second décomposeur et dans son récupérateur. La concentration finale de la solution d'urée, à la fin du second temps de décomposition, est d'environ 76 %.

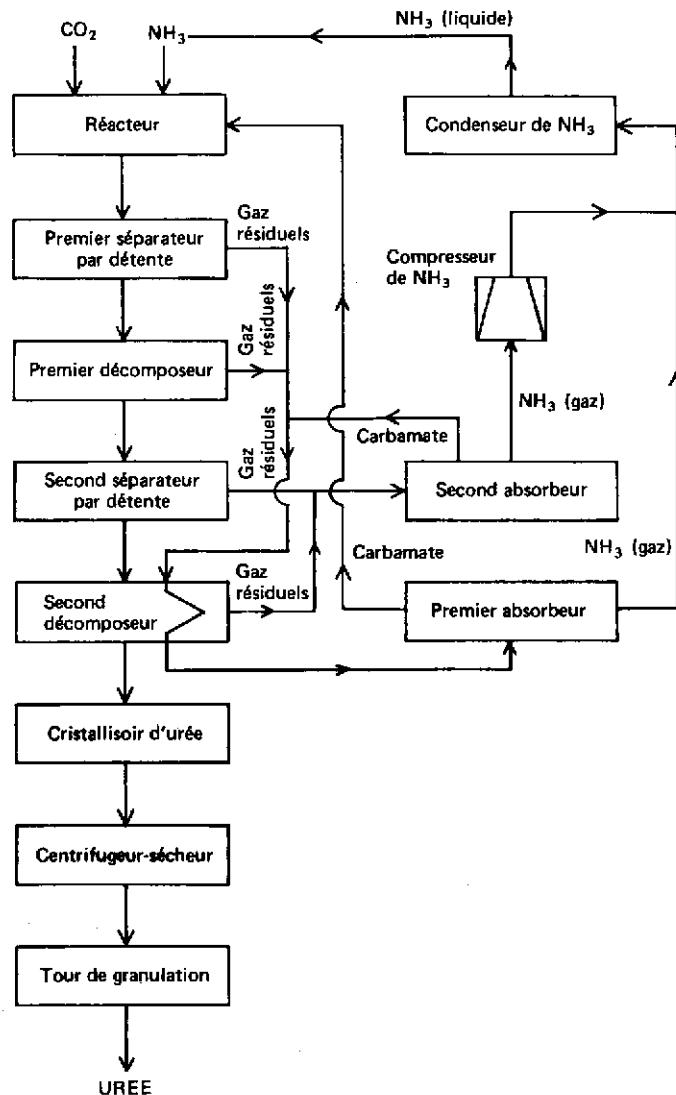
Le premier absorbeur, qui opère à la pression d'environ 17 bar, a la forme d'une haute colonne, composée d'une section inférieure, garnie, et d'une section supérieure à plateaux. La solution et les gaz venant du côté de l'enveloppe du second décomposeur entrent dans cette colonne au-dessous de la section garnie, où une solution de carbamate, coulant sur le garnissage, condense partiellement l'ammoniac, l'anhydride carbonique et l'eau. A la sortie de la section garnie de l'absorbeur, les gaz contiennent moins de 1 % de  $\text{CO}_2$ ; la concentration de ce dernier est enfin réduite à environ 5 ppm, par lavage dans un reflux d'ammoniac dans la section supérieure à plateaux. A la sortie de la colonne d'absorption, on a ainsi de l'ammoniac pur gazeux.

La solution de carbamate venant du premier absorbeur est soutirée et recyclée dans le réacteur.

Les gaz résiduels issus du second séparateur par détente et du second décomposeur sont absorbés dans le second absorbeur à la pression d'environ 1 bar, par la solution de carbamate recyclée dans l'absorbeur. Le second absorbeur comporte aussi un reflux d'ammoniac, dans la section à plateaux, qui réduit la teneur finale de l'ammoniac en  $\text{CO}_2$  à environ 5 ppm.

L'ammoniac gazeux sortant du sommet du second absorbeur est comprimé, mêlé à l'ammoniac venant du premier absorbeur et condensé par l'eau de refroidissement. Le condensat est envoyé dans le réservoir d'ammoniac en vue de sa réutilisation.

La section de finissage est la même que dans les autres procédés de production d'urée, à ceci près qu'on a la possibilité de chauffer à la vapeur une petite partie du flux de solution du cristallisoir.



Production d'urée par le procédé Chemico à recyclage total

### Avantages

Le système de récupération de la chaleur est profitable.

### Inconvénients

La conversion dans le réacteur n'est que d'environ 70 %.

Le matériel est plus important que dans les procédés par épuration.

La consommation d'énergie et d'eau est plus grande que dans les procédés par épuration.

Les pompes à haute pression utilisées pour le recyclage du carbamate exigent beaucoup d'entretien.

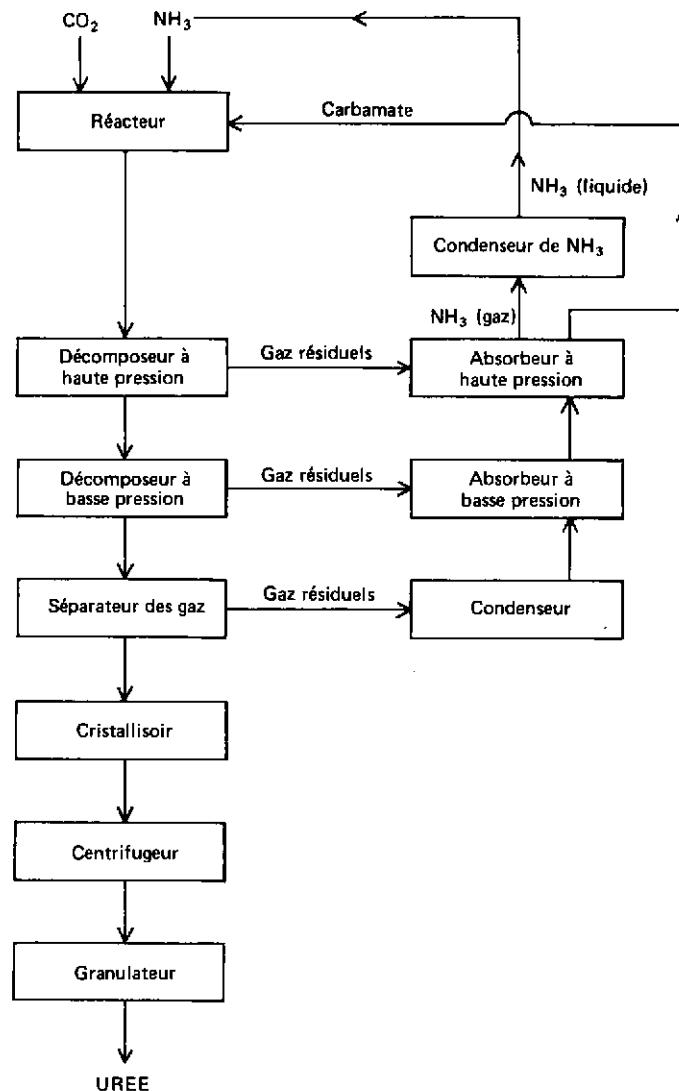
La section de cristallisation nécessite un surcroît de vapeur.

### Titulaire du brevet

Chemical Construction Corporation (Chemico).

### Procédé Mitsui Toatsu

Le procédé Mitsui Toatsu emploie, pour récupérer le carbamate, un décomposeur à trois étages. L'anhydride carbonique, la solution de carbamate récupérée et l'ammoniac liquide sont introduits dans un réacteur spécial doublé de titane, opérant entre 190 et 220 °C, sous 230-250 bar. Le



Synthèse de l'urée par le procédé Mitsui-Toatsu  
à recyclage intégral

rapport molaire  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  y est maintenu à 4. En faisant marcher le réacteur à une température et une pression aussi hautes que possible et en réduisant au minimum la teneur en eau du carbamate recyclé, on peut pousser le taux de conversion jusqu'à 72 %. Afin de réduire la quantité d'eau recyclée au réacteur, on maintient au minimum l'évaporation de l'eau aux stades de la décomposition.

La solution venant du réacteur traverse un décomposeur sous haute pression (18-20 bar), où le plus gros du carbamate résiduel se décompose pour laisser une solution d'urée contenant peu d'ammoniac et d'anhydride carbonique.

Pour enlever le reste d'ammoniac et d'anhydride carbonique, on fait passer successivement la solution dans un décomposeur à basse pression (1-2 bar) et

dans un séparateur de gaz fonctionnant sous une pression proche de celle de l'atmosphère. À la sortie de ce dernier, la solution contient environ 74 % d'urée.

Les gaz résiduels sortant du décomposeur à haute pression – c'est-à-dire l'excès d'ammoniac, ainsi que l'anhydride carbonique et l'ammoniac venant de la dissolution du carbamate qui n'a pas réagi – sont envoyés dans la section inférieure de l'absorbeur à haute pression, où ils se condensent partiellement dans un flux de solution absorbante venant de l'absorbeur à basse pression. La section supérieure, à plateaux, de l'absorbeur à haute pression comporte un reflux d'ammoniac liquide. Le gaz qui sort de l'absorbeur est du  $\text{NH}_3$  pur. Celui-ci est condensé au moyen de l'eau de refroidissement et recyclé sur le

réacteur. La grande quantité de chaleur libérée par l'absorption de  $\text{CO}_2$  dans la section inférieure de l'absorbeur à haute pression sert à concentrer la solution d'urée aux stades suivants de finissage.

Les gaz résiduels quittant le décomposeur à basse pression et le séparateur de gaz sont condensés dans l'absorbeur à basse pression et dans le condenseur de gaz, respectivement. La solution ainsi obtenue sert de liquide de dissolution dans l'absorbeur à haute pression.

Pour réduire la teneur en eau du carbamate, on augmente le rendement de la décomposition sous haute pression, on porte au minimum l'évaporation d'eau au stade de la décomposition et on évapore le résidu d'eau dans le cristallisoir, au moyen de la chaleur dégagée par l'absorption du carbamate.

Il convient d'utiliser un réacteur doublé de titane qui résiste aux dures conditions de pression et de température imposées par le procédé. Les autres parties de l'installation s'accommodeent d'un acier inoxydable de diverses qualités, selon que les conditions de marche sont plus ou moins rigoureuses. Le réacteur et le décomposeur à haute pression sont passivés par un rapport d'air.

Les opérations de finissage sont *grossièrement* les mêmes que dans les autres procédés de synthèse de l'urée. L'emploi d'un cristallisoir permet d'obtenir une urée ne contenant que de 0,25 à 0,30 % de biuret.

#### *Avantages*

Procédé simple à exploiter, bien que nécessitant plus de matériel que le procédé d'épuisement.

La conversion dans le réacteur peut atteindre 72 %.

L'installation est très souple et peut être exploitée, sans perte d'efficacité, à des taux d'à peine 40 %.

La consommation d'énergie est faible, pour un procédé à recyclage total.

On peut obtenir une urée à très faible teneur de biuret.

#### *Inconvénients*

Les coefficients de dilatation du titane et de l'acier étant fort différents, il faut éviter au réacteur les chocs thermiques ou de grandes différences de température entre l'enveloppe et la gaine, si l'on veut en assurer la longévité.

Ce procédé nécessite des pompes compliquées pour le carbamate et l'ammoniac, fonctionnant à haute pression et dans les deux sens, qui exigent beaucoup d'entretien (il est possible de les remplacer désormais par des pompes centrifuges, fonctionnant sans problèmes).

#### *Titulaire du brevet*

Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.

#### *Constructeurs sous licence*

Davy Powergas, Ltd.  
Fluor Corporation.  
H. K. Ferguson Company, Inc.  
J. F. Pritchard and Company.  
Lurgi Chemie und Hüttentechnik.  
The M. W. Kellogg Company.  
Toyo Engineering Corporation.

#### *Coût d'une installation type de production d'urée, à recyclage intégral*

Il s'agit du coût de l'installation elle-même (sans l'infrastructure) en fonction de la capacité journalière, pour une usine ne fabriquant que de l'urée, construite aux Etats-Unis d'Amérique, dans la région du golfe du Mexique. Le coût, extrapolié à partir des prix de 1967, est approximatif.

<i>Capacité journalière de production d'urée (en tonnes)</i>	<i>Coût (en millions de dollars)</i>
300	9
600	14
800	16
1 000	17

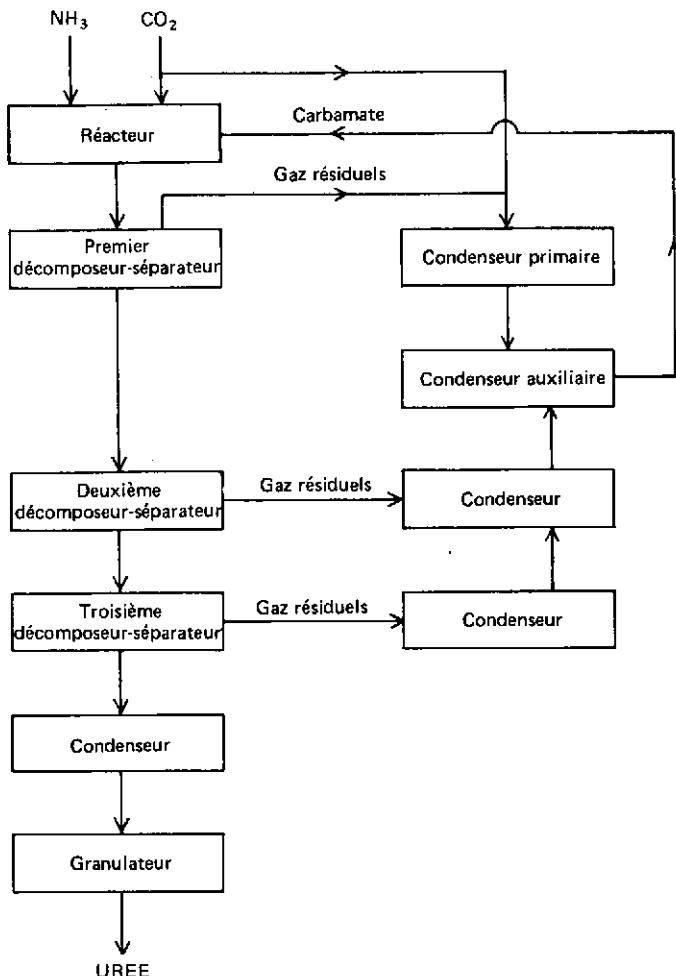
#### *Procédé Montedison*

Dans ce procédé, l'ammoniac, l'anhydride carbonique et la solution recyclée de carbamate sont préchauffés et introduits dans un réacteur fonctionnant à environ 200 bar et 195-200 °C. Le rapport molaire  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  est maintenu à 3,5. La conversion obtenue dans le réacteur est d'environ 60 %.

La dissociation du carbamate s'opère en trois temps. L'effluent du réacteur est transféré dans le premier dissociateur-séparateur, maintenu à environ 80 bar et 185-190 °C, où la plus grande partie de l'excès d'ammoniac s'évapore et où le plus gros du carbamate se dissocie en ammoniac gazeux et en anhydride carbonique, aux dépens de la vapeur. L'effluent gazeux ainsi obtenu et 20 à 30 % d'anhydride carbonique frais sont envoyés dans le condenseur primaire, fonctionnant à 80 bar et 145 °C, où l'excédent d'ammoniac se combine à l'anhydride carbonique pour donner du carbamate.

Les effluents du condenseur primaire sont transférés dans un condenseur auxiliaire, fonctionnant lui aussi sous 80 bar mais à une température inférieure (environ 115 °C). La condensation y est parachevée et les gaz inertes sont évacués. La solution de carbamate formée dans cette section est recyclée dans le réacteur au moyen de pompes à carbamate fonctionnant à haute pression.

La solution d'urée séparée dans le premier dissociateur-séparateur est envoyée successivement dans le deuxième dissociateur-séparateur, travaillant sous 12 bar, et dans le troisième dissociateur-séparateur maintenu à 2-3 bar.



Synthèse de l'urée par le procédé Montedison à recyclage intégral

Les gaz résiduels venant du deuxième dissociateur-séparateur sont condensés dans un condenseur et la solution aqueuse ainsi obtenue est recyclée au condenseur primaire. Les gaz résiduels du troisième dissociateur-séparateur sont recueillis dans un autre condenseur, d'où la solution aqueuse est recyclée au condenseur à pression moyenne recevant les gaz résiduels du deuxième dissociateur-séparateur.

La solution d'urée à 75 % sortant du troisième dissociateur-séparateur est concentrée dans des évaporateurs sous vide, et l'urée à 99,7 % ainsi obtenue, à l'état fondu, est pulvérisée dans la tour de granulation. Les procédés de finissage sont pratiquement les mêmes que dans les autres procédés de production d'urée.

#### Inconvénients

Le procédé de recyclage total nécessite une plus grande quantité de matériels que les procédés par épuration.

La consommation d'énergie et d'eau est plus forte que dans les procédés par épuration.

Les pompes de recyclage du carbamate nécessitent un entretien poussé.

Les opérations sont compliquées.

La première condensation s'opère à haute pression.

Il faut un plus grand nombre d'enceintes sous pression que dans les autres procédés de recyclage total.

La conversion dans le réacteur n'est que de 60 %.

#### Titulaire du brevet

Montedison SpA.

#### Constructeur sous licence

The Fertilizer Corporation of India Ltd.

## **Procédés de séparation et de recyclage des gaz**

### *Procédé CPI/Allied Chemical*

A la différence de ce qui se passe dans les procédés par épuration et par recyclage total, on recycle séparément l'ammoniac et l'anhydride carbonique résiduels purs, après extraction par solvant du CO<sub>2</sub> contenu dans les gaz sortant du décomposeur. On élimine ainsi complètement le recyclage des solutions de carbamate.

Le procédé se distingue aussi par l'emploi d'un réacteur doublé de zirconium, qui, grâce à sa résistance à la corrosion, permet de mener les réactions de synthèse à des températures plus élevées (jusqu'à environ 230 °C), ce qui améliore le taux de conversion.

L'ammoniac et l'anhydride carbonique sont introduits dans le réacteur à un rapport molaire de 4-4,5, à une pression d'environ 300 bar et à une température variant de 195 à 230 °C. La conversion de l'anhydride carbonique dans le réacteur peut atteindre 85 %, dans ces conditions.

L'effluent du réacteur (excédent d'ammoniac, urée et carbamate résiduel) est dirigé sur le décomposeur primaire, où l'ammoniac, l'anhydride

carbonique et l'eau sont libérés par détente et évacués. Environ 90 % du carbamate résiduel sont décomposés dans le décomposeur primaire; la solution d'urée, contenant de petites quantités de carbamate résiduel, est alors dirigée sur le second décomposeur, où la dissociation est parachevée.

Les gaz venant des décomposeurs traversent deux tours d'absorption, remplies de monoéthanolamine, qui吸tose sélectivement l'anhydride carbonique et l'eau, et laisse passer l'ammoniac purifié, prêt au recyclage. L'anhydride carbonique est régénéré par chauffage de la solution riche dans une colonne d'extraction, et ensuite recyclé.

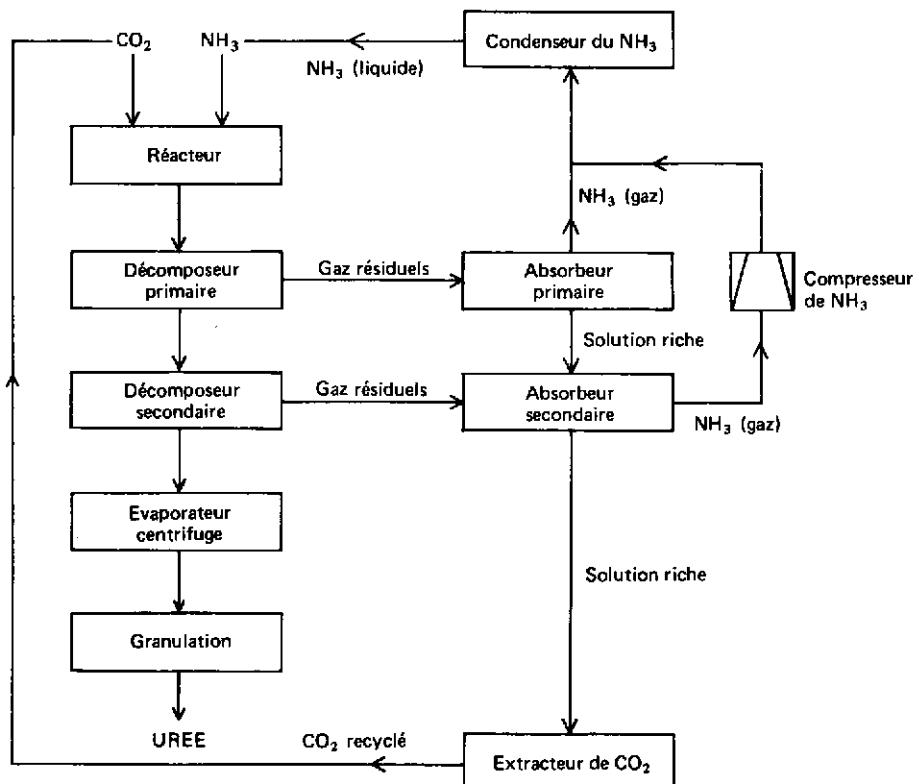
L'urée en solution venant du décomposeur secondaire subit une dernière concentration, dans un évaporateur centrifuge, avant d'être granulée. Les procédés de finition sont dans l'ensemble les mêmes que dans les autres procédés de production de l'urée.

### *Avantages*

#### **Elimination des problèmes de corrosion liés au recyclage du carbamate.**

Pas de matériel délicat pour le pompage du carbamate.

La conversion du CO<sub>2</sub> en urée dans le réacteur peut atteindre 85 % par passage.



## **Production d'urée par le procédé CPI/Allied Chemical de recyclage des gaz résiduels séparés**

# Sulfate d'ammonium

Pour fabriquer du sulfate d'ammonium,  $(NH_4)_2SO_4$ , on a le choix entre plusieurs méthodes, selon les matières premières dont on dispose et les considérations locales pertinentes. En voici les trois principales :

*Neutralisation directe (combinaison de l'ammoniac et de l'acide sulfurique);*

*Emploi du gypse (réaction du carbonate d'ammonium avec le sulfate de calcium, naturel ou obtenu comme sous-produit);*

*Traitement du gaz de cokerie (lavage de ce sous-produit de la sidérurgie par l'acide sulfurique).*

On ne trouvera ici qu'une description générale des diverses méthodes, les procédés brevetés, dont chacune fait l'objet, étant peu différents quant au fond.

Le coût d'une installation de neutralisation directe, ne produisant que du sulfate d'ammonium, d'une capacité journalière de 300 tonnes, construite dans la région du golfe du Mexique, aux Etats-Unis d'Amérique, est estimé à 4 millions de dollars (coût de l'usine elle-même, à l'exclusion de l'infrastructure, des ouvrages auxiliaires, etc.).

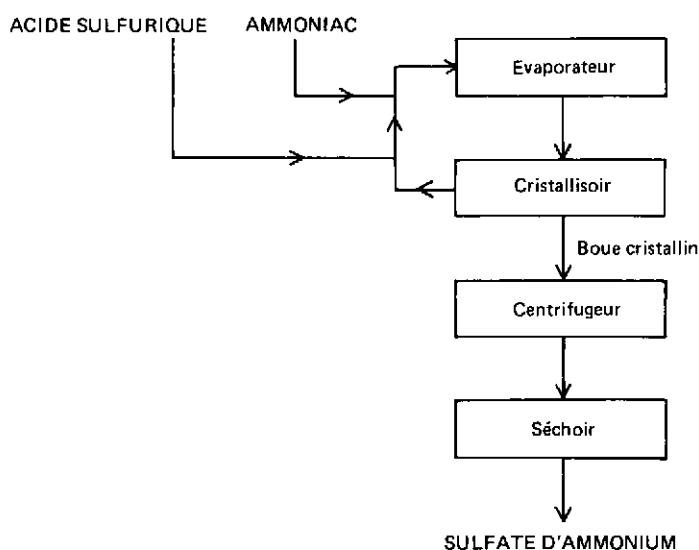
## Méthode de neutralisation directe

Le sulfate d'ammonium est produit par combinaison directe de l'ammoniac anhydre et de l'acide sulfurique concentré, au sein de saturateurs-cristallisoirs opérant sous vide ou à la pression atmosphérique.

L'ammoniac gazeux et l'acide sulfurique sont introduits dans un évaporateur-cristallisoir du type

"cristal" ou "Oslo". La chaleur de la réaction exothermique sert à surchauffer la solution, qui est ensuite évaporée par détente sous pression réduite (730-775 mbar, soit 55-58 mm Hg). Les vapeurs dégagées sont condensées, le vide étant maintenu au moyen d'un condenseur barométrique.

Le pH de la solution mère est réglé à 3,0-3,5. Un excès d'acidité favoriserait la surcroissance des



Production de sulfate d'ammonium par neutralisation directe

On assure aussi une meilleure conversion par passage en éliminant l'eau du flux recyclé, car la présence d'eau nuit au rendement du réacteur.

#### *Inconvénients*

La décomposition du carbamate s'effectuant à basse pression, les bilans thermiques ne sont pas favorables.

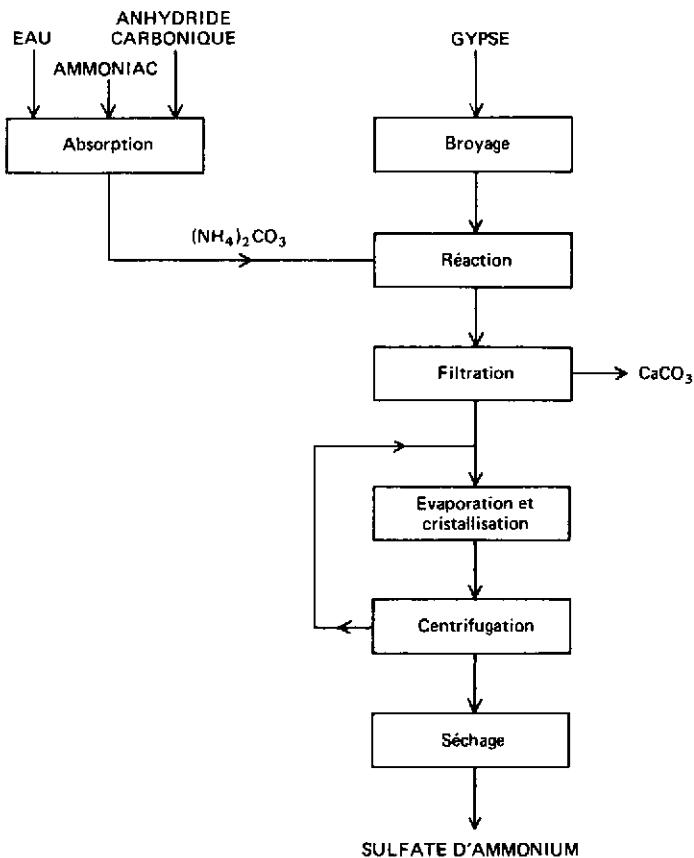
Pas de récupération de chaleur dans le flux principal de production, contrairement à ce qui se passe dans les autres procédés.

Le réacteur, fonctionnant à des pressions et à des températures plus élevées, nécessite un revêtement spécial.

La présence du système supplémentaire d'absorption et de régénération du CO<sub>2</sub> augmente la consommation d'eau de refroidissement et de vapeur.

#### *Titulaire du Brevet*

Allied Chemical Corporation.



Production du sulfate d'ammonium par le procédé au gypse

Quand c'est l'industrie de l'acide phosphorique qui fournit le gypse, comme sous-produit, celui-ci est purifié par mise en suspension dans l'eau. Passée sur des filtres rotatifs, la boue ainsi obtenue donne un gypse de bonne qualité, contenant le minimum d'humidité. La réaction, la filtration, l'évaporation et la cristallisation se font de la même manière que dans le procédé au gypse naturel.

#### *Avantages*

La méthode est intéressante lorsqu'on peut se procurer aisément du gypse obtenu comme sous-produit et qui, non utilisé, poserait des problèmes d'évacuation, ou quand son emploi est meilleur marché que celui du soufre.

#### *Inconvénients*

Comme il ne s'agit pas d'un procédé de neutralisation directe, la vapeur nécessaire pour concentrer la solution n'est pas produite au cours des opérations.

Les investissements sont plus élevés que dans le cas du procédé de neutralisation directe.

Les opérations sont moins simples que dans le procédé de neutralisation directe.

#### *Titulaires du brevet et constructeurs sous licence*

Emploi du gypse naturel

##### *Titulaires du brevet*

Chemie Linz AG

Fertilizer Corporation  
of India Ltd

Chemical Construction  
Corporation  
(Chemico)

Snam Progetti SpA

Stamicarbon BV

##### *Constructeurs sous licence*

Davy Powergas Ltd

—

Hitachi Zosen

Bamag Verfahrens-

technik GmbH

C. et I./Girdler, Inc.

Fluor Corporation

Woodall-Duckham Ltd

C. F. Braun and Company

Chiyoda Chemical

Engineering and  
Construction Company

Ltd

Coppée-Rust SA

Didier Engineering GmbH

Foster Wheeler Corporation

cristaux et la corrosion; une acidité insuffisante peut entraîner des pertes d'ammoniac.

Après la précipitation initiale des cristaux, la solution du cristallisoir est maintenue à l'état métastable de sursaturation, de manière telle que le sulfate d'ammonium se dépose sur le lit de cristaux en croissance présents dans la cuve à cristaux, incorporée au cristallisoir. Le meilleur rendement est obtenu quand la température du cristallisoir est maintenue à 63-66 °C.

La boue cristalline, déposée dans le cristallisoir et contenant environ 30 à 40 % de solides, est pompée dans des essoreuses centrifuges ou dans des filtres, qui séparent les cristaux. Ceux-ci traversent alors des séchoirs à courant d'air, qui réduisent leur teneur en eau à moins de 1 %. Les eaux mères sont renvoyées au cristallisoir, par l'intermédiaire d'une cuve de retenue. Pour inhiber la corrosion et modifier la taille des cristaux, on ajoute à la solution de sulfate de petites quantités d'acide phosphorique et d'anhydride arsénieux.

La solution de sulfate d'ammonium étant corrosive, toutes les parties du matériel qu'elle baigne sont en acier inoxydable ou en acier au carbone gainé de caoutchouc.

#### *Avantages*

Procédé plus simple que le procédé au gypse, d'où investissement moindre.

Le procédé est avantageux quand on dispose de soufre à bon marché.

Economie d'énergie (vapeur); la chaleur de la réaction exothermique sert à évaporer la solution.

#### *Titulaires de brevet et constructeurs sous licence*

<i>Titulaires de brevet</i>	<i>Constructeurs sous licence</i>
BASF Aktiengesellschaft	—
Fertilizer Corporation of India Ltd	—
Chemical Construction Corporation (Chemico)	Hitachi Zosen
Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.	Toyo Engineering Corporation
Montedison SpA	—
Showa Denko KK	—
Fisons Ltd	Davy Powergas Ltd Foster Wheeler Corporation Lurgi Chemie und Hüttentechnik GmbH
Kaltenbach et Cie SA	Davy Powergas Ltd ENSA, Entreprises Creusot-Loire

#### *Titulaires de brevet*

<i>Titulaires de brevet</i>	<i>Constructeurs sous licence</i>
Stamicarbon BV	SYBETRA SA (Syndicat belge d'entreprises à l'étranger) Toyo Engineering Corporation Woodall-Duckham Ltd
Chiyoda Chemical Engineering and Construction Company Ltd	Coppée-Rust SA Sim-Chem Division, Simon Carves Ltd

#### **Procédé au gypse**

Connu aussi sous le nom de procédé Mersiburg, ce procédé utilise le carbonate d'ammonium, préparé à partir de l'ammoniac et de l'anhydride carbonique. La réaction entre le carbonate d'ammonium et le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) donne une solution de sulfate d'ammonium et un précipité de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ).

Le carbonate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ), est obtenu par la réaction entre l'hydrosulfure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$ , préparé dans un premier temps, et l'anhydride carbonique. Les deux réactions étant exothermiques, il faut extraire la chaleur au moyen d'échangeurs refroidis à l'eau ou à l'ammoniac. L'absorption de l'ammoniac et du  $\text{CO}_2$  peut s'opérer soit dans des colonnes garnies, soit dans des absorbeurs à jets. La concentration optimale de la solution de carbonate d'ammonium est d'environ 170 g/l; celle des solutions d'ammoniac et de  $\text{CO}_2$  est de 225 g/l. Pour empêcher la formation de bicarbonate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ), le rapport  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  dans la solution est maintenu à 0,75-0,85.

Dans le procédé Mersiburg, le gypse est finement broyé (90 % traversant un tamis Tyler de 120). La réaction, menée sous agitation dans des cuves en bois ou en acier, n'est complète qu'au bout de 4 à 6 heures.

La masse boueuse obtenue est filtrée au moyen d'un filtre en continu, à courroie mobile, ou d'un filtre rotatif. Le filtrat est pompé dans la cuve de solution clarifiée de sulfate d'ammonium à travers des filtres à lames sous pression, qui enlèvent les dernières traces de carbonate de calcium troubant la liqueur.

Les opérations de concentration, de cristallisation, de centrifugation, de séchage, etc., de la solution sont les mêmes que pour le procédé de neutralisation directe, à la différence près qu'il faut de la vapeur pour chauffer la solution en circulation du cristallisoir, au moyen d'un échangeur de chaleur incorporé. Pour économiser la vapeur, on emploie dans ce procédé un évaporateur-cristallisoir à effet multiple.

# Chlorure d'ammonium

Bien que renfermant 26 % d'azote, le chlorure d'ammonium ( $NH_4Cl$ ) est rarement employé comme engrais, car il contient du chlore, il est difficile à stocker et il est corrosif. Néanmoins, plusieurs pays l'utilisent pour certaines cultures, avec de bons résultats. Produire du chlorure d'ammonium est aussi une bonne manière de mettre à profit les surplus de chlore provenant des usines de soude caustique. Les procédés de fabrication de chlorure d'ammonium les mieux connus sont les suivants :

*La neutralisation directe;*

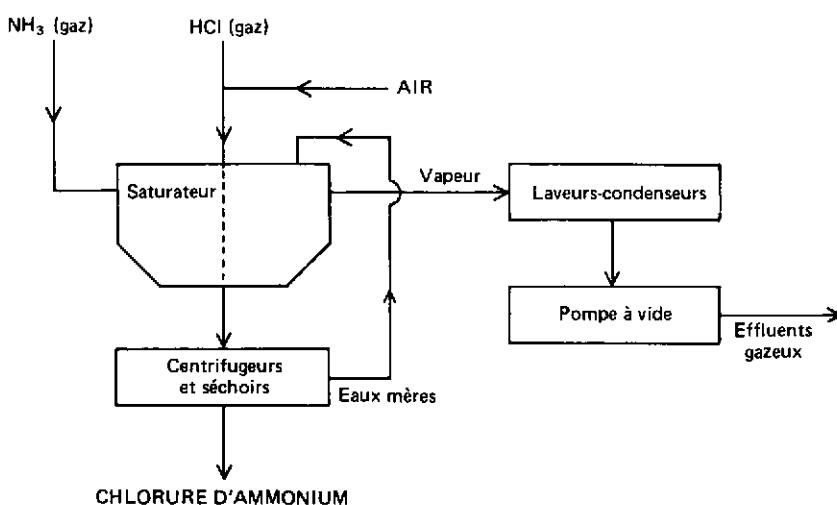
*Le procédé à cycle de carbonate de sodium (appelé également procédé aux deux sels).*

*Le coût de construction d'une usine de neutralisation directe ayant une capacité journalière de 272 tonnes dans la région du golfe du Mexique, aux Etats-Unis d'Amérique, est estimé à 4,5 millions de dollars (coût de l'usine elle-même, à l'exclusion de l'infrastructure, des ouvrages auxiliaires, etc.). Au moment de la rédaction du présent manuel, des données relatives au coût du second procédé n'étaient pas disponibles.*

## Procédé Ugine Kuhlmann de neutralisation directe

Ce procédé est basé sur la réaction directe, en phase gazeuse, entre l'ammoniac anhydre et l'acide chlorique (HCl), dans un saturateur gainé de caoutchouc, à fond conique revêtu de briques résistant

aux acides. On opère sous pression réduite (330-400 mbar, soit 25-30 cm de Hg), à 75-80 °C. Les cristaux obtenus sont soutirés de la base du saturateur sous forme d'une boue à 80 %, et transférés dans des centrifugeurs en continu, où ils sont séparés, lavés et séchés. En cas de besoin, on peut en parachever le



Production du chlorure d'ammonium par le procédé de neutralisation directe  
Ugine Kuhlmann

*Titulaires du brevet*

*Constructeurs sous licence*

Friedrich Uhde GmbH  
 Humphreys and  
 Glasgow Ltd  
 Krebs et Cie SA  
 M. W. Kellogg Company  
 Sim-Chem Division,  
 Simon-Carves Ltd  
 Stone and Webster  
 Engineering Ltd.

*Emploi de gypse obtenu comme sous-produit*

BASF Aktiengesellschaft —  
 Fertilizers and chemicals —  
 Travancore Ltd —

*Gaz de Cokerie*

L'ammoniac utilisable est un sous-produit des installations de carbonisation de combustibles solides à haute température (cokeries travaillant pour la sidérurgie). Le flux gazeux, qui contient environ 1 % de NH<sub>3</sub>, est d'abord refroidi dans sa totalité, pour

être débarrassé le plus possible du goudron qu'il charrie; il est ensuite envoyé dans un saturateur à barbotage ou dans un laveur à aspersion, où il est lavé à l'acide sulfurique.

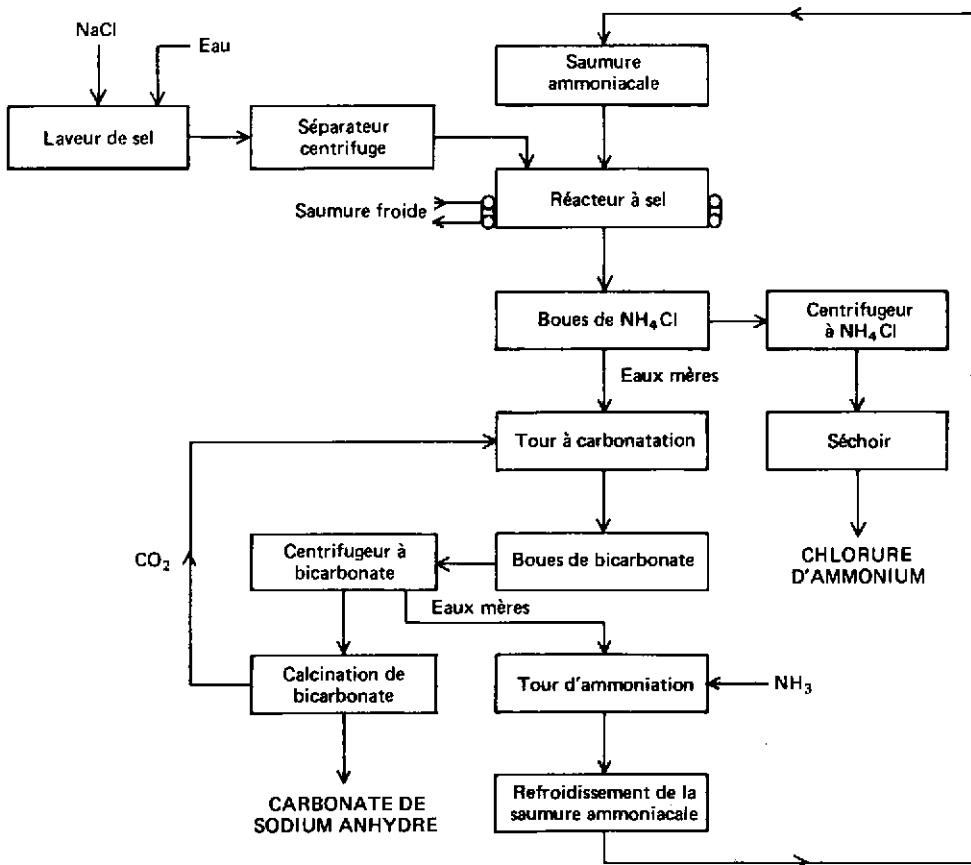
La solution de sulfate d'ammonium ainsi obtenue est concentrée et cristallisée dans des critallisoirs. Les autres opérations sont les mêmes que dans les méthodes de neutralisation directe ou d'emploi du gypse.

*Avantages*

Ce procédé est en fait une opération nécessaire dans toutes les cokeries qui fournissent du sulfate d'ammonium en tant que sous-produit.

*Titulaires de brevets et constructeurs sous licence*

Cette méthode ne faisant intervenir que des opérations simples, elle ne nécessite pas l'achat d'un brevet ou de connaissances spéciales. Les plans relatifs à ce procédé devraient pouvoir être obtenus auprès d'un quelconque des titulaires de brevet ou des constructeurs sous licence dont les noms sont indiqués pour les procédés de neutralisation directe et d'emploi du gypse.



Production du chlorure d'ammonium pour le procédé Asahi Glass à cycle de carbonate de sodium

( $\text{NaHCO}_3$ ) et du chlorure d'ammonium. Le bicarbonate est séparé par centrifugation et transformé par calcination en carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), le  $\text{CO}_2$  dégagé étant remis dans le cycle. Après séparation du bicarbonate, les eaux mères sont traitées à l'eau de chaux, pour libérer l'ammoniac résiduel, que l'on recycle. Bien que l'ammoniac ne soit pas une matière première dans ce procédé, il faut en rajouter de petites quantités pour compenser les pertes.

Dans le procédé Asahi Glass, l'ammoniac est dissous dans la solution de bicarbonate d'ammonium (solution B), qui reste après qu'on a séparé le bicarbonate de sodium des boues venant des tours de bicarbonatation — très semblables aux tours du procédé Solvay classique (voir le diagramme simplifié des opérations).

C'est à ce stade qu'on introduit la quantité totale d'ammoniac nécessaire pour l'ensemble des opérations; cette opération est la plus importante du procédé, car on empêche ainsi le bicarbonate de sodium de précipiter avec le chlorure d'ammonium au stade suivant.

La solution ammoniacale A, obtenue en injectant de l'ammoniac dans la solution B, est refroidie (entre 0 et 25 °C) et additionnée de sel commun, à l'état solide. Le sel entre en solution et précipite le chlorure d'ammonium, qui est alors filtré et séché. Les eaux mères obtenues après filtration (solution C) sont réchauffées par échange de chaleur avec la solution A et dirigées sur les tours de carbonatation, où elles sont traitées au  $\text{CO}_2$ .

Le bicarbonate de sodium séparé par filtration ou centrifugation est transformé par calcination en carbonate de sodium. L'anhydride carbonique dégagé est recyclé.

A la différence du procédé Solvay, le procédé Asahi Glass nécessite du matériel pour laver le sel solide et pour produire le chlorure d'ammonium : cristallisoirs, filtres, séchoirs, matériel de réfrigération, etc. Il faut en outre un apport d'ammoniac, éventuellement de la même source que le  $\text{CO}_2$  produit pour la bicarbonatation.

Etant donné que les eaux mères sont recyclées, il faut veiller particulièrement au bilan hydrique de l'ensemble du système. Entre autres, un contrôle

séchage dans un séchoir par détente. Les eaux mères sont repompées dans le saturateur, après être passées dans une cuve de stockage.

L'acide chlorhydrique gazeux, venant d'une usine de soude caustique, est dilué à 20 % avec de l'air et injecté dans le saturateur, au moyen d'un tube perforé vertical plongeant dans la solution contenue dans le saturateur. L'ammoniac gazeux est insufflé au fond conique du saturateur, au moyen de buses tangentialles latérales. L'air introduit avec l'acide chlorhydrique gazeux assure l'agitation nécessaire du liquide. Le pH de la solution contenue dans le saturateur est réglé à 7, ou légèrement au-dessus, pour empêcher la corrosion des éléments en acier inoxydable de l'installation. Un pH trop élevé provoquerait des pertes d'ammoniac.

La vapeur venant du saturateur traverse deux laveurs-condenseurs garnis, aspergés à l'eau, avant d'être évacuée par une pompe à vide (à gargouille). Il faut prendre garde à la présence, au sein du HCl gazeux, de traces de chlore libre, qui peut réagir avec l'ammoniac, particulièrement en milieu acide, pour donner du trichlorure d'azote, corps très explosif. Pour parer à ce risque et isoler en cas de besoin le flux de HCl, on soumet celui-ci à un contrôle continu, par barbotage d'échantillons dans une solution de potassium et d'amidon. L'apparition d'une couleur bleue révèle la présence de chlore libre.

Le chlorure d'ammonium ayant tendance à se prendre en blocs pendant son stockage, on le conserve généralement dans des sacs étanches à l'humidité. Si l'on use des précautions nécessaires, le chlorure d'ammonium fabriqué par ce procédé répondra aussi bien aux normes de l'industrie qu'à celles de la pharmacopée.

### Avantages

Le produit obtenu par ce procédé est très pur. C'est un bon moyen d'utiliser les surplus de chlore produits par les usines de soude caustique. Grande simplicité de mise en œuvre.

### Inconvénients

Les parties mouillées du cristallisoir doivent être revêtues de briques en caoutchouc, à l'épreuve des acides; l'acier inoxydable ne convient pas.

L'acide chlorhydrique doit être exempt de Cl<sub>2</sub>, qui forme des composés explosifs par réaction avec NH<sub>3</sub>.

### Titulaire de brevet

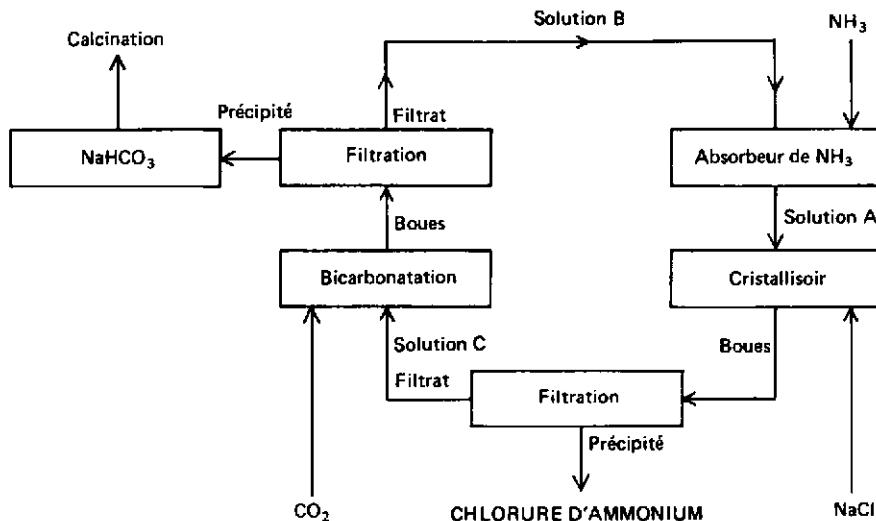
Ugine Kuhlmann SA.

### Constructeur sous licence

Krebs et Cie SA.

### Procédé Asahi Glass à cycle de carbonate de sodium

Le procédé Asahi Glass de production du chlorure d'ammonium est une modification du procédé Solvay de fabrication du carbonate de sodium. Dans le procédé Solvay, une solution ammoniacale de chlorure de sodium (NaCl), à environ 30 %, est traitée avec de l'anhydride carbonique dans des tours d'absorption où se forme le carbonate d'ammonium. Une carbonatation plus poussée aboutit au bicarbonate de sodium. L'addition de chlorure de sodium donne du bicarbonate de sodium



Production du chlorure d'ammonium par le procédé Asahi Glass à cycle de carbonate de sodium  
(schéma simplifié)

rigoureux est exercé sur l'eau de lavage entrant dans le cycle, en provenance des laveurs de chlorure d'ammonium et de bicarbonate de sodium.

Le chlorure d'ammonium étant corrosif, le matériel opératoire doit être en acier gainé de caoutchouc, en matière plastique spéciale ou en acier inoxydable.

#### *Avantages*

Economie de chlorure de sodium par rapport au procédé Solvay normal.

Fabrication simultanée de deux produits : un engrais et un produit chimique industriel.

Les problèmes de corrosion sont moindres que dans le procédé de neutralisation grâce à l'absence de HCl.

#### *Inconvénients*

Il faut une installation pouvant produire à la fois de l'ammoniac et du CO<sub>2</sub>.

#### *Titulaire du brevet*

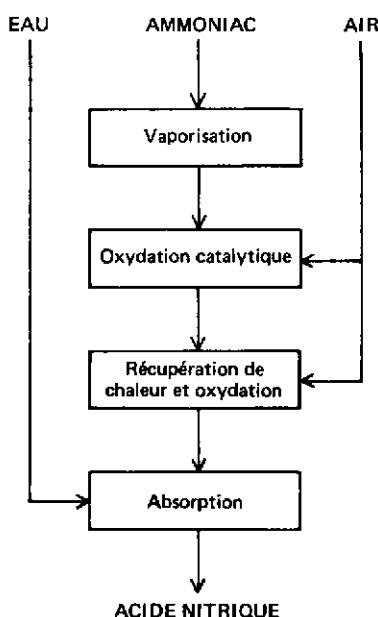
Asahi Glass Company Ltd.

# Acide nitrique

La principale méthode de fabrication de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) est l'oxydation catalytique. Dans cette méthode, on opère sur un mélange d'ammoniac surchauffé et d'air préchauffé, à 12-14 % de  $\text{NH}_3$ . L'ammoniac est oxydé en  $\text{NO}$  (oxyde azotique) par passage sur un catalyseur composé de plusieurs couches de toiles de platine-rhodium, à maille fine.  $\text{NO}$  réagit ensuite avec l'oxygène atmosphérique pour donner du peroxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ). L'apport d'un complément d'oxygène atmosphérique et d'eau transforme le peroxyde d'azote en acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ).

La pression et la température opératoires varient entre 1 et 11 bar et 800 et 900 °C respectivement, la valeur exacte dépendant du procédé utilisé.

Si la pression influe négativement sur le degré d'oxydation de l'ammoniac, elle accroît en revanche le taux d'absorption des oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) dans l'eau et dans l'acide nitrique dilué. Ce taux est fonction directe du cube de la pression.



Synthèse de l'acide nitrique

Les procédés de fabrication de l'acide nitrique se groupent en deux grandes catégories :

- Procédés à une seule pression (unipression), où l'oxydation de l'ammoniac et son absorption se produisent à la même pression;
- Procédés à pression mixte (multipression), où l'oxydation et l'absorption de l'ammoniac s'opèrent à des pressions différentes.

Le tableau ci-après donne le coût d'une usine construite dans la région du golfe du Mexique, aux Etats-Unis d'Amérique; il s'agit de l'usine elle-même, à l'exclusion de l'infrastructure, des voies d'accès, etc. Le coût, qui est extrapolé d'après les prix en vigueur en 1967, comprend la fourniture du matériel, la construction et les installations de stockage pour 750 tonnes de produit, mais ne couvre aucun des services. L'acide produit titre de 50 à 60 % de  $\text{HNO}_3$ .

Capacité journalière (en tonnes)	Coût estimatif (en millions de dollars)
275	6,9
550	9,2
730	10,2

### Procédé Uhde

Il existe trois variantes de ce procédé : oxydation à la pression atmosphérique; oxydation et absorption à la même pression; oxydation et absorption à pressions élevées et différentes.

#### 1) Oxydation à la pression atmosphérique (procédé à pression mixte)

L'ammoniac surchauffé, mélangé avec de l'air préchauffé, est injecté dans un convertisseur garni de toile d'alliage platine-rhodium, qui catalyse l'oxydation de l'ammoniac en un mélange de NO et  $\text{NO}_2$ . Pour améliorer le bilan thermique, les convertisseurs sont conçus de manière à assurer l'oxydation partielle de NO en  $\text{NO}_2$ . La chaleur de réaction sert à produire de la vapeur surchauffée et à chauffer le gaz épuisé sortant de la tour d'absorption. Selon le procédé utilisé, la vapeur et le gaz épuisé alimentent des turbines qui entraînent les compresseurs d'air ou de  $\text{NO}_x$ .

Après échange de chaleur, le gaz est refroidi et comprimé à 3-5 bar, avec un compresseur de  $\text{NO}_x$ . Il traverse ensuite une tour d'absorption arrosée à l'eau où les vapeurs nitriques sont hydratées en acide nitrique. Les tours, à plateaux perforés, comprennent à l'intérieur des serpentins de refroidissement.

A la sortie de la tour d'absorption, les gaz sont réchauffés par les produits d'oxydation chauds et utilisés, conjointement à la vapeur surchauffée produite dans le convertisseur, pour entraîner le compresseur de  $\text{NO}_x$ . La chaleur de réaction libérée dans le convertisseur sert à produire de la vapeur; l'eau circule sous pression dans des serpentins moulés à l'intérieur du convertisseur, en acier au carbone, au-dessous des toiles de catalyseur. Ce montage compact réduit l'encombrement de l'installation.

#### 2) Oxydation et absorption à la même pression (procédé unipression)

Dans ce procédé, l'oxydation et l'absorption sont opérées à la même pression (4-10 bar). Comme c'est l'air et non pas  $\text{NO}_x$  qui est comprimé, on évite le

risque de corrosion; ce risque apparaît dans les procédés à pressions différentes, où la compression de  $\text{NO}_x$  constitue une opération critique. Le compresseur d'air est entraîné par des turbines mues au gaz épuisé et à la vapeur (celle-ci étant un sous-produit du procédé). Ce procédé laisse 600 ppm de  $\text{NO}_x$  dans le gaz épuisé. Cette teneur peut être réduite à 200 ppm, par lavage alcalin.

A part ces caractéristiques, la marche des opérations dans le procédé d'oxydation et d'absorption unipression suit la même succession que dans le procédé d'oxydation atmosphérique.

#### 3) Oxydation et absorption à pressions élevées et différentes (procédé multipression)

Dans ce procédé, l'oxydation est opérée à la pression de 3-5 bar et l'absorption à 11 bar. Un compresseur de  $\text{NO}_x$  est nécessaire pour augmenter la pression après oxydation. Les compresseurs d'air et de  $\text{NO}_x$  sont entraînés par une turbine mue au gaz épuisé et par une turbine à vapeur (vapeur produite par les opérations), montées en tandem.

L'absorption ayant lieu à pression élevée, on arrive à réduire jusqu'à 200 ppm la concentration de  $\text{NO}_x$  dans les gaz épuisés.

A part ces différences, la marche et la succession des opérations sont plus ou moins les mêmes que dans les deux autres variantes.

### Comparaison des trois variantes

Le tableau ci-après présente quelques données relatives aux trois variantes. La consommation d'énergie et de catalyseur, ainsi que la production de vapeur, sont calculées par tonne d'acide à 100 %.

	Variante 1	Variante 2	Variante 3
Pression opératoire (bar)			
Oxydation	1	5	3
Absorption	5	5	10
Rendement en azote (%)	>97	96	96,5

	<i>Variante 1</i>	<i>Variante 2</i>	<i>Variante 3</i>
Concentration maximale de l'acide (%)	70	70	70
Consommation d'énergie électrique (kWh)	9	9	10
Vapeur produite pour l'usage extérieur (t à 40 bar et 400°C)	0,31	0,35	0,2
Perte nette de platine (mg)	15	80	40
Rendement de la conversion	Elevé	Moindre	Moindre
Mise de fonds	Forte	Faible	La plus faible
Compresseurs nécessaires			
Air	1	1	1
NO <sub>x</sub>	1	—	1
NO <sub>x</sub> dans le gaz épuisé (ppm)	> 600	600	200

*Titulaire du brevet*

Friedrich Uhde GmbH.

consommation de catalyseur plus forte que quand on opère à la pression atmosphérique. La consommation de catalyseur est d'environ 90 mg par tonne d'acide nitrique à 100 %.

Le recours à des pressions élevées et différentes impose l'emploi d'un compresseur de NO<sub>x</sub>.

*Titulaire du brevet*

Société chimique de la Grande Paroisse.

**Procédé Pintsch-Bamag**

Ce procédé use des deux régimes opératoires : unipression et multipression, mis en œuvre à pression basse, moyenne ou haute (1-3 bar, 3-5 bar et 7-11 bar, respectivement). La marche et la succession des opérations sont les mêmes que dans les procédés décrits plus haut. La principale différence réside dans la conception des convertisseurs et des tours d'absorption.

Le procédé Pintsch-Bamag emploie deux tours d'absorption à plateaux perforés. La plus grande partie de l'oxyde azotique injecté dans la première tour d'absorption est successivement oxydée en peroxyde, dans la partie inférieure de la tour, puis absorbée dans un ruisseaulement d'acide faible produit par l'introduction d'eau chimiquement pure dans la deuxième tour. Quand il arrive au dernier plateau d'absorption, à la base de la première tour d'absorption, l'acide nitrique, au maximum de sa concentration, est prêt à soutirer. Les plateaux sont munis de serpentins de refroidissement à l'eau pour évacuer la chaleur dégagée par l'absorption.

Le tableau ci-après présente quelques données sur les deux variantes, calculées par tonne d'acide à 100 % :

	<i>Pression moyenne</i>	<i>Haute pression</i>
Rendement global en azote (%)	96	96
Consommation d'électricité (kWh)	12	10
Perte de platine (mg)	130	300
Excédent de vapeur (t)	0,7	0,5
NO <sub>x</sub> dans le gaz épuisé (ppm)	800	500

Dans la variante à basse pression, la teneur du gaz épuisé en NO<sub>x</sub> atteint 1 200 ppm.

*Avantages*

Tous les avantages caractérisant généralement les procédés à pression basse, moyenne ou haute.

*Inconvénients*

Le procédé nécessite deux tours d'absorption.

La concentration résiduelle de NO<sub>x</sub> dans les gaz épuisés est élevée, quelle que soit la pression (voir le tableau).

*Avantages*

Investissements moindres que pour le procédé d'oxydation à la pression atmosphérique.

La concentration de NO<sub>x</sub> dans le gaz épuisé est d'environ 500 ppm, dans une installation normale.

*Inconvénients*

L'oxydation ayant lieu à pression moyenne, la conversion de l'ammoniac est moins poussée et la

Tous les inconvénients usuels des procédés à pression basse, moyenne ou haute.

Le procédé à pression mixte exige un compresseur de NO<sub>x</sub>.

#### *Titulaire du brevet*

Barmag Verfahrenstechnik GmbH.

#### *Constructeur sous licence*

Davy Powergas Ltd.

#### **Procédé Stamicarbon**

Il s'agit d'un procédé unipression, à pression moyenne (4-7 bar) ou à haute pression (7,5-10 bar). La marche et la succession des opérations sont plus ou moins les mêmes que dans les procédés décrits plus haut, mises à part certaines différences de matériel.

L'absorption s'opère dans une tour à plateaux munie de serpentins de refroidissement intérieurs (précédemment, Stamicarbon utilisait des colonnes garnies).

Le tableau ci-après présente quelques données sur les deux variantes, calculées par tonne d'acide à 100 %. Pour réduire les niveaux de NO<sub>x</sub> à 200 ppm, ou même moins, il faut soumettre le gaz résiduel à un traitement catalytique supplémentaire.

	<i>Pression moyenne</i>	<i>Haute pression</i>
NO <sub>x</sub> dans le gaz épuisé (ppm)	1 000	800
Concentration de l'acide produit (%)	55	65
Consommation de catalyseur avant récupération (mg)	95	170
Consommation d'électricité (kWh)	8	8
Excédent de vapeur (t)	0,55	0,2

#### *Avantages*

Le procédé ne nécessite pas de compresseur de NO<sub>x</sub>.

Une seule tour d'absorption suffit.

#### *Inconvénients*

La variante à haute pression a un moindre rendement de conversion de l'ammoniac; en outre, elle consomme plus de catalyseur que la variante à pression moyenne.

Les investissements sont moindres dans la variante à haute pression que dans la variante à pression moyenne.

#### *Titulaire du brevet*

Stamicarbon BV.

#### *Constructeurs sous licence*

Arthur McKee and Company.

C. F. Braun and Company.

Chiyoda Chemical Engineering and Construction Company Ltd.

Coppée-Rust SA.

Didier Engineering GmbH.

Foster Wheeler Corporation.

Friedrich Uhde GmbH.

Humphreys and Glasgow Ltd.

Krebs et Cie SA.

The M. W. Kellogg Company.

Sim-Chem Division, Simon-Carves Ltd.

Stone and Webster Engineering Corporation.

#### **Procédé Weatherly**

Le procédé Weatherly est un procédé unipression fonctionnant à environ 9 bar, aussi bien pour l'oxydation que pour l'absorption.

Le mélange ammoniac gazeux-air (ce dernier, préchauffé à environ 260 °C) traverse la toile de catalyseur contenue dans le convertisseur qui est chauffé à 900 °C. La chaleur récupérée à partir de ce gaz chaud sert à réchauffer le gaz épuisé, à préchauffer l'air, à dégager, en sous-produit, de la vapeur pour entraîner les turbines, pour des usages externes, etc.

Les échangeurs de chaleur, le convertisseur d'ammoniac et les toiles de platine sont serrés côté à côté et forment une unité compacte, permettant une excellente récupération de la chaleur et cependant peu encombrante. Grâce à cette disposition, on obtient aussi une oxydation partielle de l'oxyde azotique en peroxyde d'azote, avant la condensation du flux opératoire.

Le gaz partiellement refroidi venant de l'échangeur de chaleur traverse un refroidisseur-condenseur spécial, à calandre et tubes. A ce stade, il y a formation d'une certaine quantité d'acide dilué, à mesure que la vapeur d'eau produite par l'oxydation de l'ammoniac se condense et absorbe une partie du peroxyde d'azote. Cet acide est séparé et introduit sur le plateau médian de la tour d'absorption, alors que la fraction gazeuse est injectée à la base. Dans une haute tour d'absorption, le peroxyde d'azote forme de l'acide nitrique, par réaction avec l'eau. L'acide ainsi obtenu titre environ 58 %.

Le gaz épuisé traverse un brûleur catalytique, alimenté au gaz naturel ou avec les effluents gazeux d'une usine d'ammoniac. La combustion réduit la teneur résiduelle en oxydes d'azote et rend un gaz résiduel incolore, composé principalement d'azote, d'oxygène et d'anhydride carbonique. Le gaz épuisé ainsi purifié entraîne une turbine à gaz, qui, avant d'être évacué dans l'atmosphère par une cheminée, fournit une partie de la force motrice nécessaire au compresseur principal.

Le rendement global calculé en azote est de 95 %.

### *Avantages*

Pas besoin d'un compresseur de  $\text{NO}_x$ , toutes les opérations ayant lieu à la même pression.

Grâce à l'emploi d'une unité catalytique de réduction de la teneur en  $\text{NO}_x$ , le gaz épuisé à évacuer est incolore et non polluant.

Production d'un excédent de vapeur pouvant servir à l'extérieur.

### *Inconvénients*

Procédé unipression, à pression élevée. Les investissements et les coûts d'exploitation sont faibles, mais le rendement de conversion de l'ammoniac est moindre et la consommation de catalyseur plus élevée que dans le procédé d'oxydation à la pression atmosphérique.

### *Titulaire du brevet*

D. M. Weatherly Company.

### **Procédé Chemico**

Procédé unipression; régime de marche : 8 bar. A part quelques légères différences dans la méthode de récupération de la chaleur et dans le type de matériel utilisé, la marche et la succession des opérations sont plus ou moins les mêmes que dans les procédés examinés ci-dessus.

Pas de préchauffeur distinct pour l'air; celui-ci est porté à 230 °C à son admission dans le mélangeur, au moyen de la chaleur de compression, dosée par un réglage rigoureux du réfrigérant intermédiaire du compresseur.

Comme dans les autres procédés, la chaleur peut être récupérée par divers moyens, le choix étant fonction des conditions d'exploitation.

### *Avantages*

Comme dans toutes les autres opérations à pression égale et élevée, l'investissement et les frais d'exploitation sont faibles.

Le procédé n'exige pas de compresseur de  $\text{NO}_x$ .

### *Inconvénients*

Forte consommation de catalyseur et faible rendement de conversion de l'ammoniac (93 %).

### *Titulaire du brevet*

Chemical Construction Corporation (Chemico).

### **Procédé SBA**

Procédé à pression mixte, l'oxydation s'opérant à 3 bar et l'absorption à 7-9 bar. L'air filtré, comprimé à 3 bar, est mélangé avec l'ammoniac gazeux et

injecté dans le convertisseur. Celui-ci, garni de plusieurs toiles d'alliage platine-rhodium, fonctionne à 850 °C.

La chaleur de la réaction d'oxydation est récupérée sous forme de vapeur surchauffée. On se sert du gaz sortant du convertisseur pour produire de la vapeur et pour préchauffer l'eau d'alimentation de la chaudière. Après condensation de l'eau produite par la réaction, les oxydes d'azote sont comprimés à 7-9 bar dans le second étage du compresseur d'air centrifuge. Avant d'entrer dans la colonne d'absorption, le gaz traverse une série d'échangeurs de chaleur.

La colonne d'absorption est à plateaux perforés et comporte un circuit de refroidissement interne à haut rendement. L'eau nécessaire aux opérations est introduite au sommet de la tour d'absorption, l'acide brut étant soutiré en bas.

Le gaz est alors décomprimé à 4 bar et envoyé dans une colonne d'oxydation et de dénitration, avant d'être réchauffé à 440 °C dans un circuit de récupération de chaleur. Il est ensuite additionné d'une petite quantité d'hydrocarbure et mis en contact avec un catalyseur, qui provoque l'oxydation de l'hydrocarbure aux dépens de l'oxygène résiduel et réduit la plus grande partie du peroxyde d'azote en oxyde azotique. Ensuite, le gaz est porté à 600 °C et injecté dans une turbine de récupération, qui entraîne le compresseur d'air et d'oxydes d'azote, ainsi qu'une turbine à vapeur.

Environ deux tiers de la vapeur produite par la réaction d'oxydation de l'ammoniac, c'est-à-dire presque 750 kg par tonne d'acide nitrique à 100 % produit, restent disponibles pour tout emploi extérieur.

La concentration de l'acide formé est normalement de 60-62 %, mais on peut la porter à 70 % au moyen d'une nouvelle technique SBA et par la réfrigération de l'ammoniac.

### *Avantages*

Procédé à pression élevée et mixte; l'investissement est donc moindre que dans le procédé d'oxydation à la pression atmosphérique.

Simplicité de mise en œuvre.

Les gaz épuisés sont presque incolores à la sortie de la tour d'absorption.

### *Inconvénients*

La concentration de l'acide produit n'est normalement que de 60-62 %.

Le rendement de conversion de l'ammoniac est faible, alors que la consommation de catalyseur est plus élevée que dans le procédé d'oxydation à la pression atmosphérique.

Les opérations exigent un compresseur de  $\text{NO}_x$ .

### *Titulaire du brevet*

Société belge de l'azote et des produits chimiques du Marly (SBA).

### Procédé Ugine Kuhlmann

Procédé à pression mixte : l'oxydation se fait à la pression atmosphérique, l'absorption à 5,4 bar.

La réaction catalytique est menée à la pression atmosphérique, où la conversion de l'ammoniac est au maximum et les pertes de toile de platine au minimum. Le rendement global en azote est de 97 %. Le convertisseur marche à 810-820 °C. La distribution homogène des gaz et leur mélange se font directement dans le convertisseur au moyen d'un dispositif mélangeur spécial.

La chaudière de récupération de la chaleur est à circuit de convection. Les opérations livrent un excédent de vapeur que l'on peut vendre.

A la sortie de la tour d'absorption, à plateaux, la concentration de l'acide est de 69 %.

#### *Avantages*

L'oxydation ayant lieu à la pression atmosphérique, le rendement global de conversion de l'azote atteint 97 %.

L'emploi de plaques porteuses dans la tour d'absorption supprime le dégagement de NO<sub>x</sub> au démarrage.

#### *Inconvénients*

L'investissement initial est élevé, mais cet inconvénient est compensé dans une certaine mesure par la faible consommation de catalyseur et le haut rendement d'absorption.

Le procédé exige un compresseur de NO<sub>x</sub>.

#### *Titulaire du brevet*

Ugine Kuhlmann SA.

#### *Constructeur sous licence*

Bignier Schmid Laurent SA.

### Procédé Fauser-Montedison

Procédé unipression (5-6 bar). La marche et la succession des opérations sont les mêmes que dans tout autre procédé de production de l'acide nitrique, qu'il s'agisse de la compression de l'air, de l'oxydation catalytique de l'ammoniac, du refroidissement ou de l'absorption de NO<sub>x</sub>.

L'air est comprimé à 506 bar par un compresseur centrifuge ou axial. Celui-ci est généralement mû par une turbine à gaz (alimentée par le gaz épuisé et réchauffé) et par une turbine à vapeur qui utilise une partie de la vapeur produite au cours des opérations. L'air est ensuite mélangé avec l'ammoniac et injecté dans le convertisseur. La taille du convertisseur est calculée de manière à rendre uniforme la distribution

du mélange air-ammoniac sur le catalyseur. Une vitesse suffisante du flux gazeux évite le retour des gaz produits par la réaction sur la toile de catalyseur, qui garde ainsi plus longtemps son activité.

La chaleur de réaction dégagée dans le convertisseur est récupérée et sert à produire de la vapeur surchauffée et à réchauffer le gaz épuisé qui alimente ensuite une turbine. La pression et la température de la vapeur produite sont de 20 bar et de 350-400 °C, respectivement. Le gaz épuisé est chauffé à 400 °C.

La réaction de condensation avec l'eau, qui produit de l'acide nitrique à 30-35 %, a lieu dans un échangeur tubulaire vertical, de type classique, en acier inoxydable 304.

L'absorption de NO<sub>x</sub> par l'eau, avec formation d'acide nitrique, se produit dans deux tours à plateaux. La première partie des tours est équipée d'un circuit de refroidissement, assurant l'extraction continue de la chaleur des flux gazeux et liquides. Le flux gazeux pénétrant dans la tour d'absorption est mélangé dans des proportions définies avec un flux d'air. L'acide obtenu titre de 58 à 65 %. Le rendement global en azote est de 95-96 %. La concentration de NO<sub>x</sub> dans le gaz épuisé est d'environ 0,2 % en volume, à 30 °C.

#### *Avantages*

Procédé unipression, n'exigeant pas de compresseur de NO<sub>x</sub>.

#### *Inconvénients*

Il faut deux tours d'absorption.

La concentration de NO<sub>x</sub> dans le gaz épuisé est élevée : environ 0,2 %, en volume, à 30 °C.

#### *Titulaire du brevet*

Montedison SpA.

### Procédé C. et I./Girdler

Procédé à pression élevée mais égale; c'est une version adaptée du procédé Dupont à haute pression.

L'air et l'ammoniac sont mélangés dans un mélangeur de conception spéciale, muni de buses de distribution des gaz, qui assurent une distribution uniforme à la surface du catalyseur. Les gaz passent directement du mélangeur au convertisseur. Le mélange résultant d'oxydes d'azote, de vapeur d'eau, d'oxygène et d'azote, traverse, à la sortie du convertisseur, une série d'échangeurs de chaleur, qui récupèrent la chaleur des gaz tout en complétant l'oxydation de l'ammoniac en peroxyde d'azote. Ces échangeurs comprennent un réchauffeur (qui réchauffe le gaz épuisé, en vue de la récupération de chaleur par turbines entraînant le compresseur d'air), un surchauffeur, un échangeur de chaleur perdue, qui

produit de la vapeur et un refroidisseur/condenseur (qui utilise de l'eau pour condenser les gaz chauds et les refroidir à la température voulue avant leur admission dans la colonne d'absorption).

Les gaz non condensés entrent dans la tour d'absorption et montent à travers les plateaux, à contre-courant de l'eau servant à l'absorption. Le gaz épuisé sortant de la tour d'absorption traverse successivement un réchauffeur et une unité de réduction des fumées où il est décoloré par la combustion catalytique d'un carburant gazeux. Le gaz incolore est détendu dans la turbine entraînant le compresseur d'air. La concentration de NO<sub>x</sub> dans le gaz épuisé est inférieure à 0,2 % en volume.

#### *Avantages*

Procédé à pression égale, ne nécessitant pas de compresseur de NO<sub>x</sub>.

L'investissement est moindre que dans le procédé d'oxydation à la pression atmosphérique.

#### *Inconvénients*

Tous les inconvénients du procédé à haute pression.

#### *Titulaire du brevet*

C. et I./Girdler, Inc.

# Nitrate d'ammonium

*Il existe pour la fabrication du nitrate d'ammonium ( $NH_4NO_3$ ) plusieurs procédés brevetés, qui emploient diverses combinaisons de méthodes de neutralisation, d'évaporation, de séchage et de finissage. Le nitrate d'ammonium solide est produit sous forme de grains, de cristaux et de granules, pur ou mélangé avec d'autres engrains.*

*Le tableau ci-dessous donne le coût d'une usine de nitrate d'ammonium, construite dans la région du golfe du Mexique aux Etats-Unis d'Amérique. Il s'agit du coût de l'usine proprement dite, à l'exclusion, notamment, de la fabrique d'acide nitrique. Le coût, fondé sur les prix de 1967, n'est qu'approximatif.*

Capacité journalière (en tonnes)	Coût (en millions de dollars)
275	5,3
550	8,5
730	10,3
910	12,2

## Procédé Kaltenbach

Le procédé fournit, par neutralisation sous pression, des grains de nitrate d'ammonium contenant 34,5 % d'azote.

L'ammoniac anhydre vaporisé et l'acide nitrique à 55 % sont introduits, en quantités mesurées, dans un neutraliseur travaillant sous 4,4 bar, à 175 °C. On obtient une solution de nitrate d'ammonium à environ 80 %. La chaleur de la réaction exothermique sert à produire de la vapeur, qui sera utilisée pour l'évaporation. Avec de l'acide à 64 %, on peut avoir une tonne de vapeur par tonne d'ammoniac neutralisé. La consommation de vapeur est de 0,155 tonne par tonne de nitrate d'ammonium à 100 %.

La solution de nitrate d'ammonium passe du neutraliseur dans l'évaporateur primaire — à couche descendante et chauffé à la vapeur — qui porte sa concentration à 95 %. Elle est alors mélangée, dans une cuve chauffée, avec les fines recyclées (c'est-à-dire la poudre provenant du stade final du procédé) et pompée vers un second évaporateur à couche descendante, installé sur la tour de granulation, et d'où elle sort concentrée à 99,8 %.

C'est cette solution très concentrée qui est pulvérisée dans la tour de granulation. Pendant leur chute dans la tour, les gouttelettes se solidifient,

durcissent et se refroidissent dans un contre-courant d'air. Le refroidissement des granules est parachevé par l'air qui a servi à évaporer l'ammoniac. Le nitrate d'ammonium sec est stocké, après tamisage. La poussière produite par le tamisage est recyclée par mélange avec la solution de nitrate d'ammonium venant de l'évaporateur primaire.

## Avantages

La majeure partie de la vapeur nécessaire pour concentrer la solution de nitrate d'ammonium est produite par les calories dégagées dans le neutraliseur.

La consommation d'électricité par tonne de nitrate d'ammonium à 100 % est assez faible : environ 15,5 kWh.

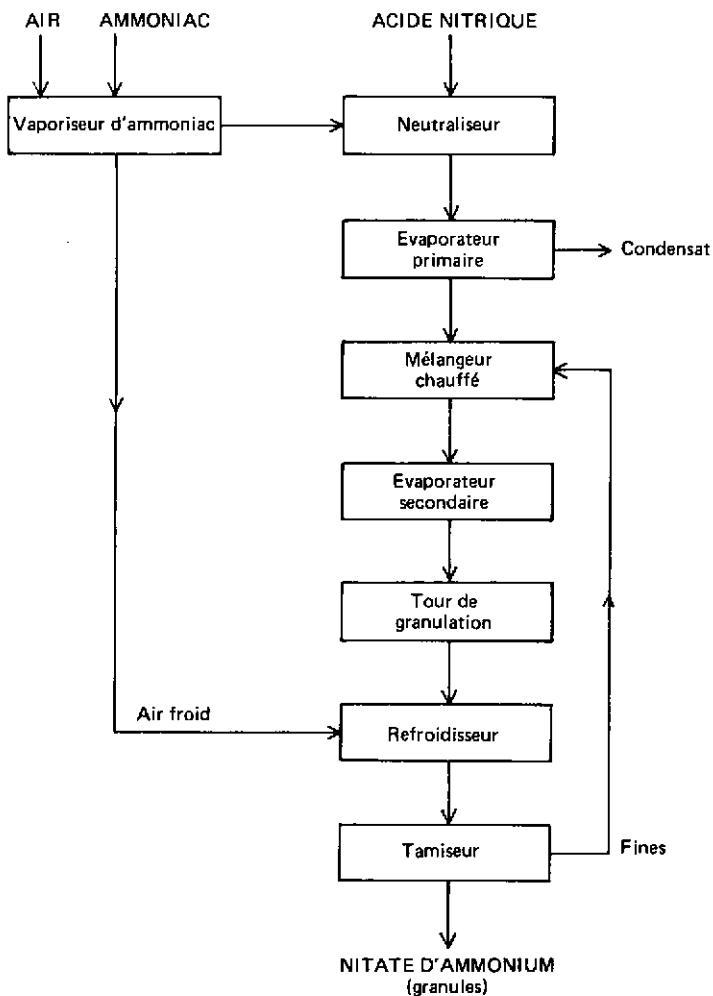
## Inconvénients

Il est moins simple de faire marcher un neutraliseur sous pression qu'à la pression atmosphérique.

Coûts d'investissement plus élevés que pour la neutralisation à la pression atmosphérique.

## Propriétaire du procédé

Kaltenbach et Cie S.A.



Production du nitrate d'ammonium par le procédé Kaltenbach

#### Exploitants sous licence

Davy Powergas Ltd.  
 ENSA, Creusot-Loire Entreprises.  
 SYBETRA S.A. (Syndicat belge d'entreprises à l'étranger).  
 Toyo Engineering Corporation.  
 Woodall-Duckham Ltd.

utilise la chaleur de la vapeur obtenue comme sous-produit et concentre la solution de nitrate d'ammonium à 94 %; le second stade livre un produit à 99,7 % à l'état fondu, qui est pompé au sommet de la tour de granulation. Les opérations de finissage à la sortie de celle-ci sont les mêmes qu'avec les autres procédés de fabrication du nitrate d'ammonium.

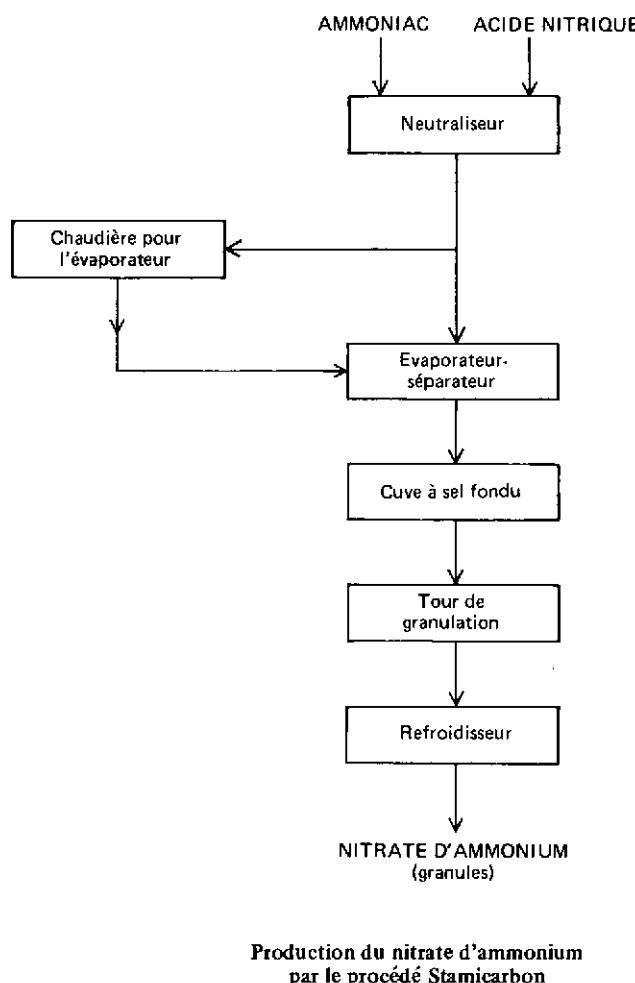
#### Inconvénients

Seul le premier stade d'évaporation emploie de la vapeur obtenue comme sous-produit.  
 La neutralisation se faisant sous pression, ce procédé est moins simple à mettre en œuvre que les procédés à la pression atmosphérique.  
 Le coût d'investissement est plus élevé que dans le cas d'un procédé à la pression atmosphérique.

#### Propriétaire du procédé

Stamicarbon BV.

Le procédé Stamicarbon produit des grains de nitrate d'ammonium, par neutralisation sous pression. L'acide nitrique à 53 % et l'ammoniac sont mélangés dans un neutraliseur qui fonctionne à environ 180 °C, sous 4 bar de pression. La solution de nitrate d'ammonium à 79 % sortant du neutraliseur subit deux évaporations avant d'être portée au sommet de la tour de granulation. Le premier stade d'évaporation



Production du nitrate d'ammonium  
par le procédé Stamicarbon

#### *Exploitants sous licence*

Arthur McKee and Company.  
C. F. Braun and Company.  
Chiyoda Chemical Engineering and Construction Company Ltd.  
Coppée-Rust S.A.  
Didier Engineering GmbH.  
Foster Wheeler Corporation.  
Friedrich Uhde GmbH.  
Humphreys and Glasgow Ltd.  
Krebs et Cie S.A.  
M. W. Kellogg Company.  
Sim-Chem Division, Simon-Carves Ltd.  
Stone and Webster Engineering Corporation.

#### **Procédé SBA**

La neutralisation s'effectue sous pression. On obtient des grains de nitrate d'ammonium contenant 33,5 % d'azote.

L'acide nitrique à 50 %, préchauffé, et l'ammoniac réagissent dans un neutraliseur à la pression

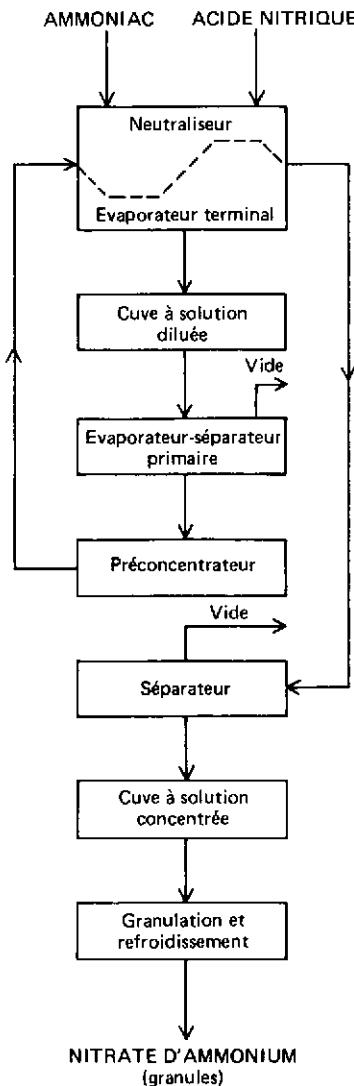
d'environ 5 bar. La solution de nitrate d'ammonium qui en résulte subit deux évaporation successives, portant sa concentration finale à 98 %, sans emploi de chaleur extérieure. Ce procédé utilise efficacement la chaleur de la réaction exothermique tant pour les deux stades d'évaporation, primaire et secondaire, de la solution de nitrate d'ammonium, que pour le préchauffage de l'acide nitrique. La chaleur utilisée pour l'évaporation secondaire est obtenue en faisant passer la solution préconcentrée dans un serpentin situé dans le neutraliseur.

La solution concentrée de nitrate d'ammonium passe dans une tour de granulation normale, qui livre un produit prêt à stocker.

La consommation d'électricité est d'environ 30 kWh par tonne de nitrate d'ammonium à 100 %.

#### *Avantages*

Excellent utilisation de la chaleur de la réaction exothermique pour les deux phases d'évaporation, et production de 0,205 t de vapeur à faible pression par tonne de nitrate d'ammonium à 100 %.



Production du nitrate d'ammonium  
par le procédé SBA

### Inconvénients

Procédé sous pression, donc coût d'investissement plus élevé et fonctionnement moins simple que dans le cas d'un procédé à la pression atmosphérique.

La consommation d'énergie électrique est assez élevée.

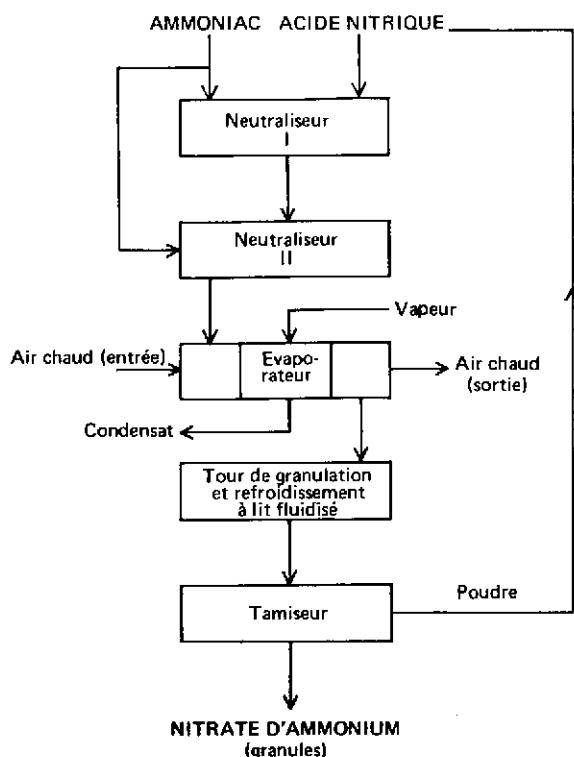
### Propriétaire du procédé

Société belge de l'azote et des produits chimiques du Marly (SBA).

### Procédé ICI (Nitram)

Le procédé ICI emploie deux neutraliseurs fonctionnant à la pression atmosphérique. On obtient du nitrate d'ammonium granulé, contenant 34,5 % d'azote.

L'ammoniac gazeux et l'acide nitrique à 57 % contenant en solution les fines recyclées se combinent dans le neutraliseur principal, qui fonctionne au point d'ébullition de la solution de nitrate d'ammonium, à la pression atmosphérique. Pour éviter les pertes d'ammoniac, l'acidité de la solution neutralisée est



Production du nitrate d'ammonium par le procédé ICI (Nitram)

maintenue à pH 3-4. La solution acide de nitrate d'ammonium ainsi obtenue se déverse dans le second neutraliseur, où son pH est ajusté à 7, par addition d'ammoniac.

La solution neutre de nitrate d'ammonium, qui titre 87 % à la sortie du second neutraliseur, passe alors dans un évaporateur à couche descendante, où sa concentration est portée à 99,5 %. Cette solution concentrée est pulvérisée du sommet d'une tour de granulation, dans un contre-courant d'air. Un refroidisseur à lit fluidisé, situé à la base de la tour de granulation, abaisse la température des grains à 40 °C. Le produit refroidi est tamisé : la fraction ayant la granulométrie voulue est stockée, alors que les fines et les grains trop gros sont recyclés par dissolution dans l'acide nitrique à 57 %, en amont du premier neutraliseur.

#### Avantages

Le procédé emploie deux neutraliseurs, mais ils sont de conception simple et d'emploi facile, puisqu'ils fonctionnent à la pression atmosphérique.

Le matériel est facile à fabriquer et le coût d'investissement est faible.

La consommation d'électricité est faible (17 kWh/t).

#### Inconvénients

La chaleur de réaction n'étant pas récupérée, la consommation de vapeur par tonne de nitrate d'ammonium à 100 % est élevée (0,5 t).

#### Propriétaire du procédé

Imperial Chemical Industries Ltd.

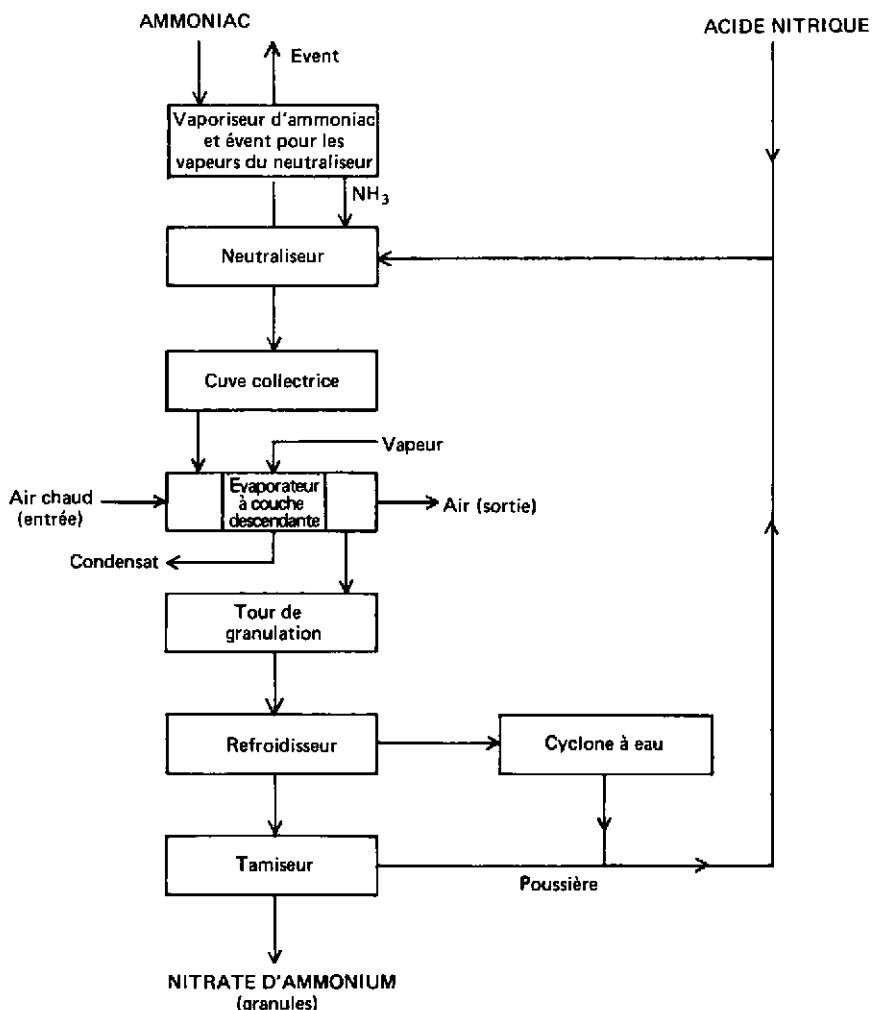
#### Exploitants sous licence

CJB (Projects) Ltd.  
Friedrich Uhde GmbH.

#### Procédé C. et L./Girdler

Le procédé Girdler emploie un neutraliseur pour produire des granules de nitrate d'ammonium à 33,5 % d'azote.

L'ammoniac vaporisé par la chaleur de récupération et l'acide nitrique dans lequel on a dissous les fines de nitrate d'ammonium sont injectés dans un neutraliseur. La chaleur de réaction suffit pour concentrer à 83 % la solution de nitrate ainsi obtenue et pour produire la vapeur qui sert à vaporiser l'ammoniac.



Production de nitrate d'ammonium par le procédé C. et I./Girdler

Du neutraliseur, la solution à 83 % passe dans une cuve collective, d'où elle est pompée dans un évaporateur à couche descendante, qui porte sa concentration à 99 %. Elle descend ensuite dans la tour de granulation, dans un contre-courant d'air, après avoir traversé des tuyères qui la pulvérisent.

Avant d'être stocké, le nitrate granulé recueilli à la base de la tour traverse un refroidisseur rotatif et un tambour d'enrobage. Les fines issues des tambours rotatifs sont captées dans des cyclones à eau et la solution obtenue est recyclée au neutraliseur. Après tamisage des grains refroidis, les particules trop grosses ou trop fines sont également recyclées.

#### Avantages

Procédé à la pression atmosphérique normale; les coûts d'investissement sont donc moindres et le fonctionnement plus simple qu'avec un procédé sous pression.

Matériel facile à construire.

#### Inconvénients

Forte consommation de vapeur, celle-ci n'étant pas entièrement récupérée.

La consommation d'énergie est aussi plus élevée que dans les procédés sous pression.

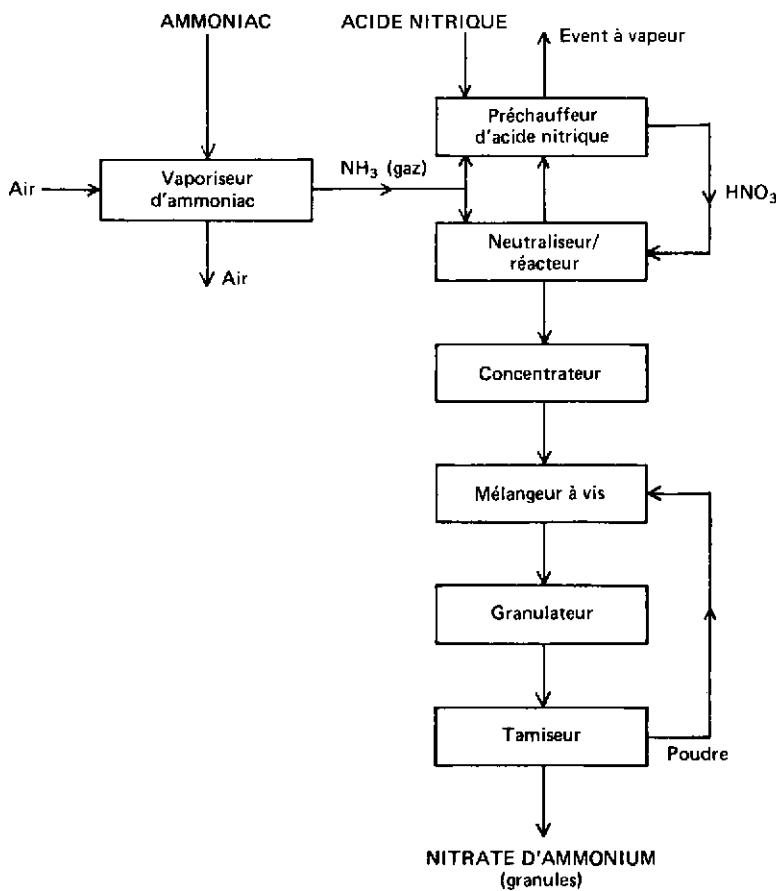
#### Propriétaire du procédé

C. et I./Girdler, Inc.

#### Procédé Montedison

Ce procédé fournit un nitrate d'ammonium granulé contenant 34,5 % d'azote, par neutralisation à la pression atmosphérique.

L'acide nitrique préchauffé et l'ammoniac vaporisé sont mis en contact dans un neutraliseur, à une température inférieure à 145 °C. La vapeur produite dans le neutraliseur sert à préchauffer l'acide nitrique. La solution de nitrate d'ammonium est enrichie à 93-97 % dans un concentrateur. La solution



Production du nitrate d'ammonium par le procédé Montedison

concentrée passe alors par un mélangeur à vis, où sont aussi amenées les fines à recycler, avant d'être déversée dans le tambour de granulation. Les granules de nitrate d'ammonium sont tamisés et les fines renvoyées au mélangeur à vis.

#### *Avantages*

Les opérations s'effectuent à la pression atmosphérique normale. Elles sont donc simples et exigent des investissements moindres que dans le cas des procédés sous pression.

Le matériel est facile à construire.

#### *Inconvénients*

Consommation de vapeur plus élevée qu'avec les procédés sous pression.

#### *Propriétaire du procédé*

Montedison SpA.

#### **Procédé Uhde**

Ce procédé emploie deux neutraliseurs fonctionnant à la pression atmosphérique. Les granules de

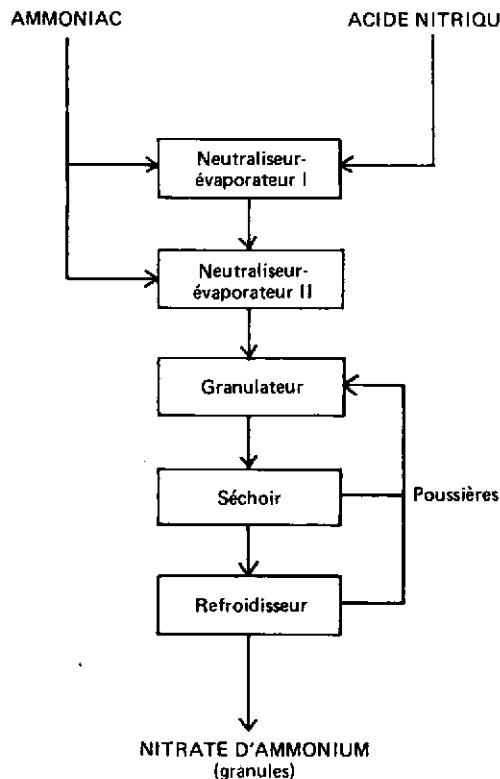
nitrate d'ammonium produit contiennent 33,5 % d'azote.

L'ammoniac gazeux et l'acide nitrique sont injectés dans le premier neutraliseur, où ils forment une solution diluée de nitrate d'ammonium. Celle-ci est concentrée à environ 95 % dans un évaporateur à couche descendante, au moyen de la chaleur de neutralisation. Elle passe ensuite dans le second neutraliseur, où son pH est ajusté par addition d'ammoniac. Elle subit une concentration finale dans un second évaporateur, avant d'entrer dans le granulateur.

Celui-ci reçoit la solution concentrée de nitrate d'ammonium à laquelle viennent s'ajouter les produits à recycler. Après séchage des granules chauds dans un tambour rotatif, le nitrate sec est tamisé et réparti selon sa granulométrie. Les fines provenant des cyclones sécheurs et les poussières provenant des tamis, ainsi que les granules surdimensionnés, préalablement concassés, sont recyclés par renvoi au granulateur.

#### *Avantages*

Procédé à la pression atmosphérique normale, donc investissement réduit et fonctionnement simple.



Production du nitrate d'ammonium par le procédé Uhde

Matériel facile à construire.

Le procédé convient aussi au traitement des gaz ammoniacaux, comme le carbamate d'ammonium venant d'une usine d'urée.

#### Inconvénients

Consommation de vapeur plus forte que dans le procédé sous pression.

#### Propriétaire du procédé

Friedrich Uhde GmbH.

#### Procédé Fisons

Ne diffère des autres procédés de fabrication du nitrate d'ammonium que par la méthode de granulation : ici, les gouttelettes de nitrate d'ammonium sont solidifiées dans un lit fluidisé de poussière fine et non pas dans un contre-courant d'air, comme c'est le cas général. On obtient ainsi des particules volumineuses, se prêtant au mélange en masse. Les masses fondues sont appelées "nitro-top".

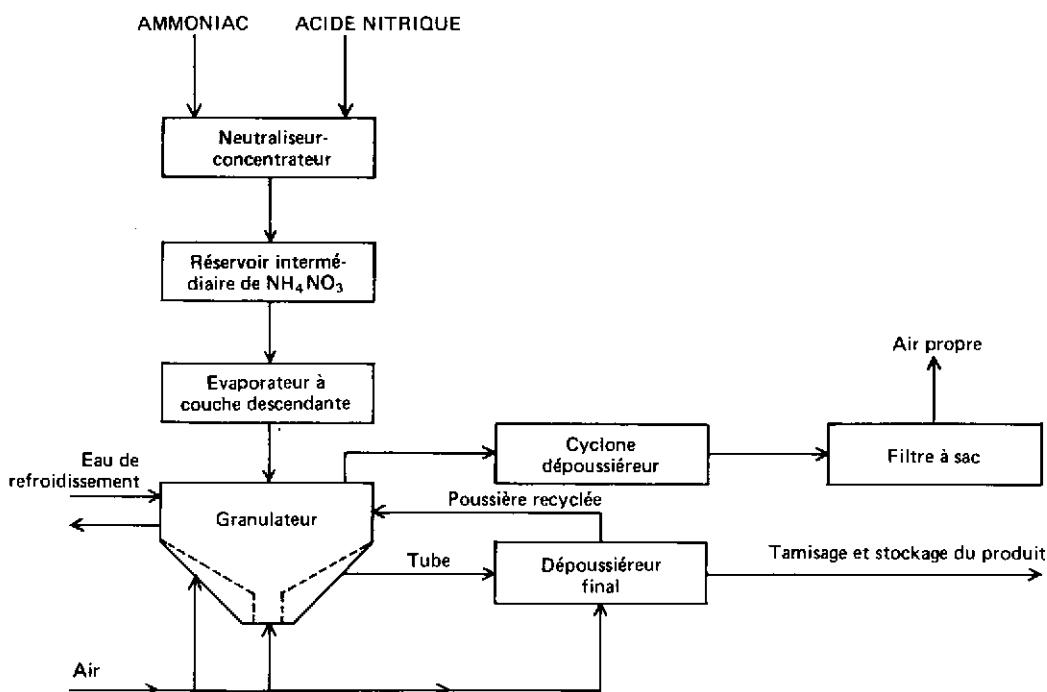
Le nitrate d'ammonium à 99,7 %, fondu, est pulvérisé au sommet d'une tour mesurant 7 m sur un

lit de poussières, épais d'environ 2 m. A mesure qu'elles sont absorbées par le processus de fluidisation, on réalimente le lit en poussières au moyen d'un convoyeur pneumatique. Le lit est agité par deux jets d'air, dont l'effet combiné assure la fluidisation et soulève un nuage de quelque 3 à 5 m au-dessus de la surface du lit. Pendant la demi-seconde que mettent approximativement les gouttelettes de nitrate d'ammonium pour traverser ce nuage, elles s'enrobent de poussière qui se solidifie en partie et forme une enveloppe dure.

Les particules de nitrate d'ammonium pénètrent ensuite dans la phase dense du lit fluidisé, où elles se refroidissent rapidement à environ 50 °C et se solidifient complètement.

L'échange de chaleur se produisant principalement à ce stade, le lit est muni de serpentins ou de plaques refroidies à l'eau. La majeure partie de la chaleur étant extraite au niveau du lit plutôt que par le moyen de l'air, il s'ensuit que le volume d'air et, par conséquent, la section de la tour, peuvent être réduits par rapport à ce qu'exige le procédé classique de granulation dans un contre-courant d'air.

La majeure partie des poussières adhérent aux granules est enlevée et renvoyée au lit par un contre-courant d'air que les granules traversent en descendant dans un tube qui les amène dans une



Production du nitrate d'ammonium par le procédé Fisons

petite cuve située immédiatement au-dessous de la tour de granulation. Les granules traversent ensuite un dé poussiéreux final, qui est un petit lit fluidisé balayé à l'air propre. Enfin, le produit est tamisé et stocké.

Avant de s'échapper de la tour de granulation, l'air et la poussière traversent un dé poussiéreux à cyclone et un filtre à sac. Les effluents sont donc propres et ne présentent aucun risque de pollution.

#### Avantages

Les gaz ou l'air qui s'échappent de la tour de granulation sont propres puisqu'ils ont passé par le filtre à sac.

La hauteur et le diamètre de la tour de granulation sont très faibles, comparés à ceux des tours classiques, à contre-courant d'air.

Les granules se refroidissent dans le lit, à la base de la tour, et non pas en l'air, comme c'est le cas dans les tours de granulation classiques.

Les granules se prêtent bien au mélange en masse.

#### Propriétaire du procédé

Fisons Ltd, Fertilizer Division.

#### Exploitants sous licence

Davy Powergas Ltd.  
Foster Wheeler Corporation.  
Lurgi Chemie und Hütten technik GmbH.

#### Procédé Stengel

Ce procédé permet de produire indifféremment du nitrate d'ammonium fondu ou granulé. L'acide nitrique (60 %) est soit chauffé à environ 170 °C, soit mélangé avec de la vapeur d'ammoniac surchauffée à environ 150 °C, dans un réacteur en acier inoxydable, fonctionnant à environ 240 °C sous 3,3 bar. Le nitrate d'ammonium fondu ainsi obtenu, la vapeur et les traces d'ammoniac sont séparées dans un cyclone; de l'air préchauffé à environ 200 °C est soufflé dans la masse de sel fondu, ce qui en réduit l'humidité de 2 % à 0,2 % environ. L'air qui sort du séparateur est réchauffé, débarrassé du nitrate d'ammonium résiduel dans un condenseur, et recyclé dans la masse fondue.

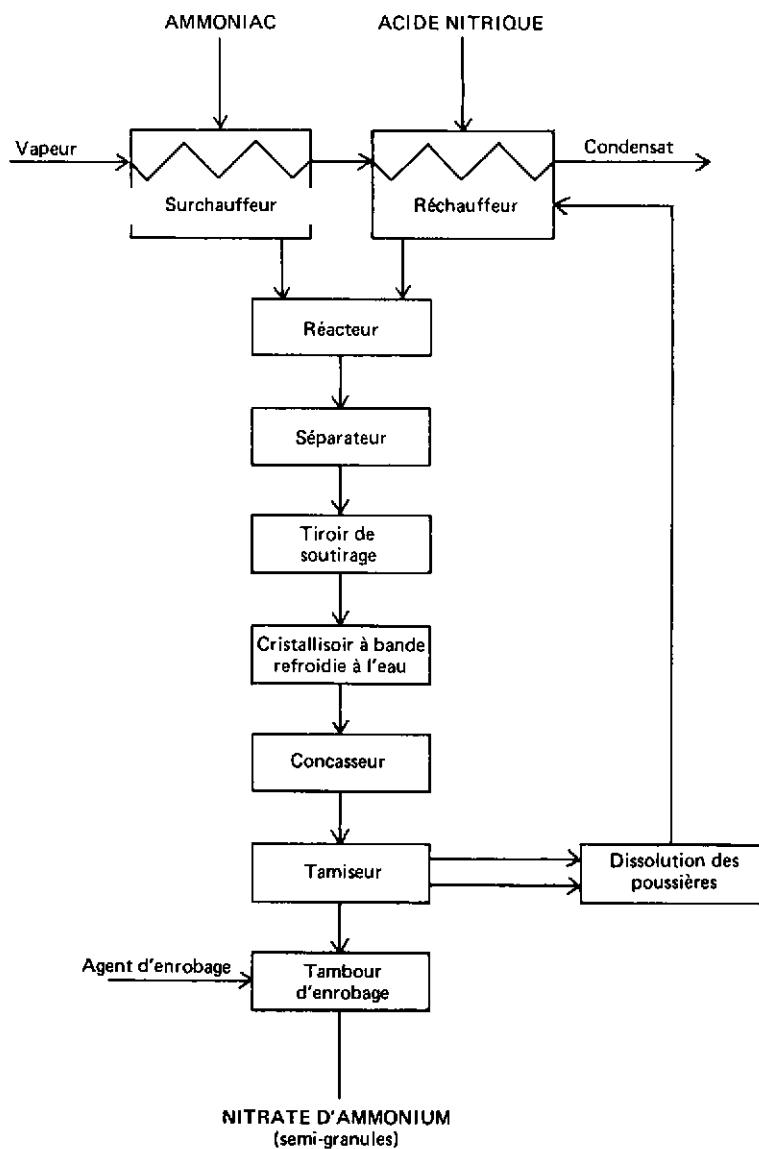
Le sel fondu s'écoule, par l'intermédiaire d'un tiroir de soutirage, sur une bande en acier inoxydable refroidie à l'eau. Le nitrate refroidi est concassé, moulu grossièrement, tamisé, enveloppé et ensaché sous forme d'un produit semi-granulé, contenant 33,5 % d'azote. Les fines sont recyclées.

#### Inconvénients

Il faut un apport extérieur de vapeur.

#### Propriétaire du procédé

C. et I./Girdler, Inc.



Production du nitrate d'ammonium par le procédé Stengel

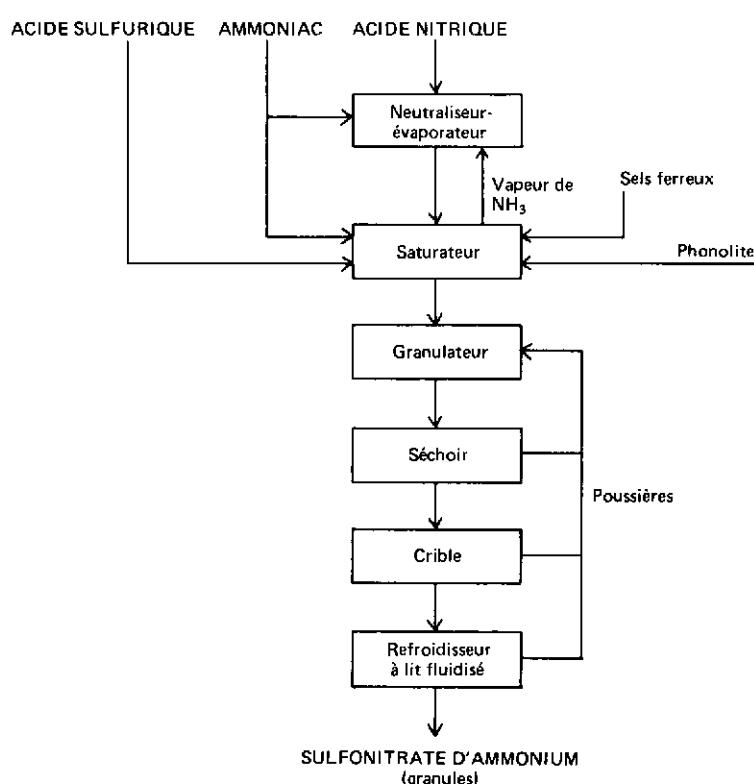
# Sulfonitrate d'ammonium

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$

*Le sulfonitrate d'ammonium, sel double, est un engrais direct contenant à la fois de l'azote ammoniacal et nitrique, dans le rapport de 3 à 1. Facile à produire, sous forme de granules ou de cristaux, il présente certains avantages pratiques sur les sels simples qui le composent, à savoir un pourcentage d'azote plus élevé que celui du sulfate (mais moindre que celui du nitrate), et de meilleures qualités de conservation que le nitrate ou les mélanges mécaniques de nitrate et de sulfate. L'addition de sels ferreux ajoute aux qualités de conservation, et les granules du produit final ne nécessitent pas d'enrobage protecteur.*

*Pour produire le sel double, on a le choix entre plusieurs procédés, qui ne diffèrent que par des points de détail. Nous ne décrivons ici que deux d'entre eux; pour les autres, on se reportera à la liste des propriétaires de procédés.*

*Le coût d'une installation pour la production de sel double, d'une capacité de 275 t/jour, construite aux Etats-Unis d'Amérique, dans la région côtière du golfe du Mexique, est d'environ 5,5 millions de dollars (pour l'usine proprement dite). Ce coût, extrapolé à partir des prix en vigueur en 1967, ne comprend pas le coût des installations pour la production de l'ammoniac et de l'acide nitrique.*



Production du sulfonitrate d'ammonium par le procédé Uhde-Hibernia

### Procédé Uhde-Hibernia

Ce procédé donne du sulfonitrate d'ammonium titrant 26 à 28 % d'azote.

On prépare d'abord une solution de nitrate d'ammonium, par réaction entre l'acide nitrique et l'ammoniac gazeux, dans un neutraliseur-évaporateur. La chaleur de la réaction exothermique sert à concentrer la solution. Celle-ci se déverse dans un saturateur, où elle est additionnée d'acide sulfurique et d'ammoniac, et, simultanément, de sels ferreux et de silicates spéciaux (par exemple, le phonolite), pour éviter la prise en masse et améliorer la tenue en stockage du produit. Le sulfate d'ammonium forme un sel double avec le nitrate d'ammonium.

La chaleur dégagée par la formation du sulfate d'ammonium entraîne la vaporisation de l'eau, dont la proportion finale dans la solution de sulfonitrate d'ammonium tombe à environ 3 %.

Pour réduire au minimum les pertes d'ammoniac, les vapeurs ammoniacales à la sortie du saturateur sont renvoyées au neutraliseur, où l'ammoniac se combine avec l'acide nitrique.

La masse fondue à la sortie du saturateur et les matières recyclées passent dans un granulateur, et les granules obtenus traversent un séchoir à gaz de

combustion chaud. Les granules secs sont passés au crible, après quoi la température des granules de taille commercialisable est abaissée au degré voulu dans un refroidisseur à air à lit fluidisé.

L'air sortant du séchoir et du refroidisseur traverse un dépoussiéreur à cyclone. Les fines, les granules surdimensionnés et la poussière venant des cyclones sont recyclés au granulateur.

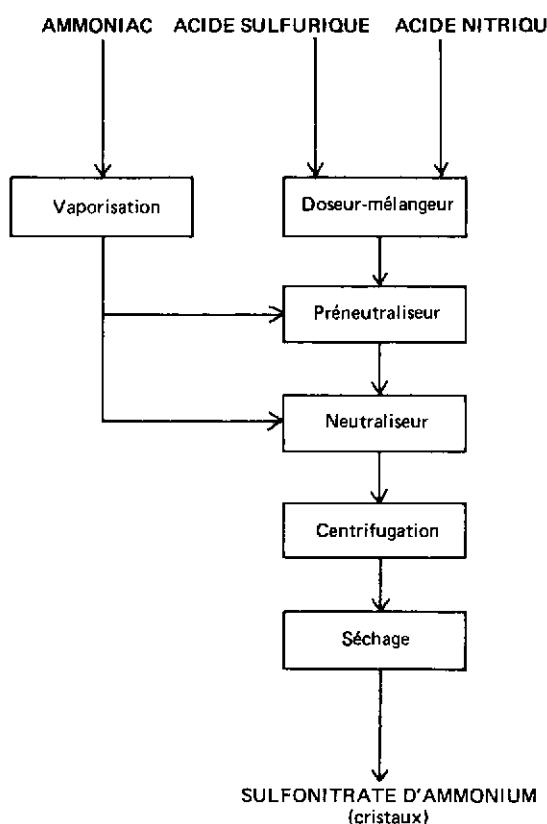
Les granules, dont la taille normale varie entre 2 et 4 mm, sont extrêmement durs et résistent bien au stockage. Ils ne nécessitent pas d'enrobage.

### Propriétaire du procédé

Friedrich Uhde GmbH.

### Procédé FCI

Ce procédé permet d'obtenir du sulfonitrate d'ammonium cristallisé titrant au minimum 26 % d'azote. Des quantités équimolaires d'acide nitrique et d'acide sulfurique sont d'abord traitées à l'ammoniac dans un préneutraliseur, puis concentrées et neutralisées avec un complément d'ammoniac. Les cristaux obtenus dans le neutraliseur sont centrifugés et séchés. Le produit final contient moins de 1 % d'eau.



Production du sulfonitrate d'ammonium par le procédé FCI

*Propriétaire du procédé*

The Fertilizer Corporation of India Ltd.

*Autres procédés*

Nous donnons ci-dessous la liste de divers autres propriétaires de procédés, et celle des exploitants sous licence qui produisent du sulfonitrate d'ammonium.

*Propriétaires de procédés Exploitants sous licence*

BASF Aktien-  
gesellschaft —  
Didier  
Engineering GmbH —

*Propriétaires de procédés Exploitants sous licence*

Fisons Ltd, Fertilizer Division	Davy Powergas Ltd Foster Wheeler Corporation Lurgi Chemie und Hüttentechnik GmbH
Kaltenbach et Cie SA	Davy Powergas Ltd ENSA Creusot-Loire Entreprises SYBETRA SA (Syndicat belge d'entreprises à l'étranger) Toyo Engineering Corporation Woodall Duckham Ltd
Société belge de l'azote et des produits chimiques du Marly (SBA)	—

# Nitrate d'ammonium calcique

*Le nitrate d'ammonium calcique (NAC), mélange de calcaire ( $CaCO_3$ ) ou de chaux ( $CaO$ ) et de nitrate d'ammonium, constitue un engrais azoté direct, titrant de 20 à 30 % d'azote, selon la quantité de composant calcique ajoutée. Ce produit est moins dangereux que le nitrate d'ammonium et se conserve bien, grâce à l'enrobage des particules en cours de production.*

*Les engrais NAC sont produits sous forme de granules ou de grains, au moyen de procédés simples. Le principal procédé comporte les opérations suivantes :*

*Production d'une masse fondu de nitrate d'ammonium par l'un quelconque des procédés courants;*

*Mélange du nitrate avec du calcaire pulvérisé ou avec de la chaux pulvérulente;*

*Granulation ou "prilling", selon le cas.*

*Les différences d'un procédé à l'autre sont insignifiantes.*

*Nous donnons ci-après la description de deux procédés de la société Friedrich Uhde, dont l'un fournit des grains (par pulvérisation-solidification) et l'autre des granules. On trouvera ensuite une liste des autres propriétaires de procédés et des exploitants sous licence.*

*Le tableau ci-après indique le coût d'une usine construite dans la région côtière du golfe du Mexique, aux Etats-Unis d'Amérique. Il s'agit du coût de l'usine proprement dite, non compris la production de l'acide nitrique. Prix obtenus par extrapolation de ceux de 1967.*

Production journalière (25 % de N; grains) (en tonnes)	Coût (en millions de dollars)
275	5,7
550	9,3
730	11,5
910	13,7

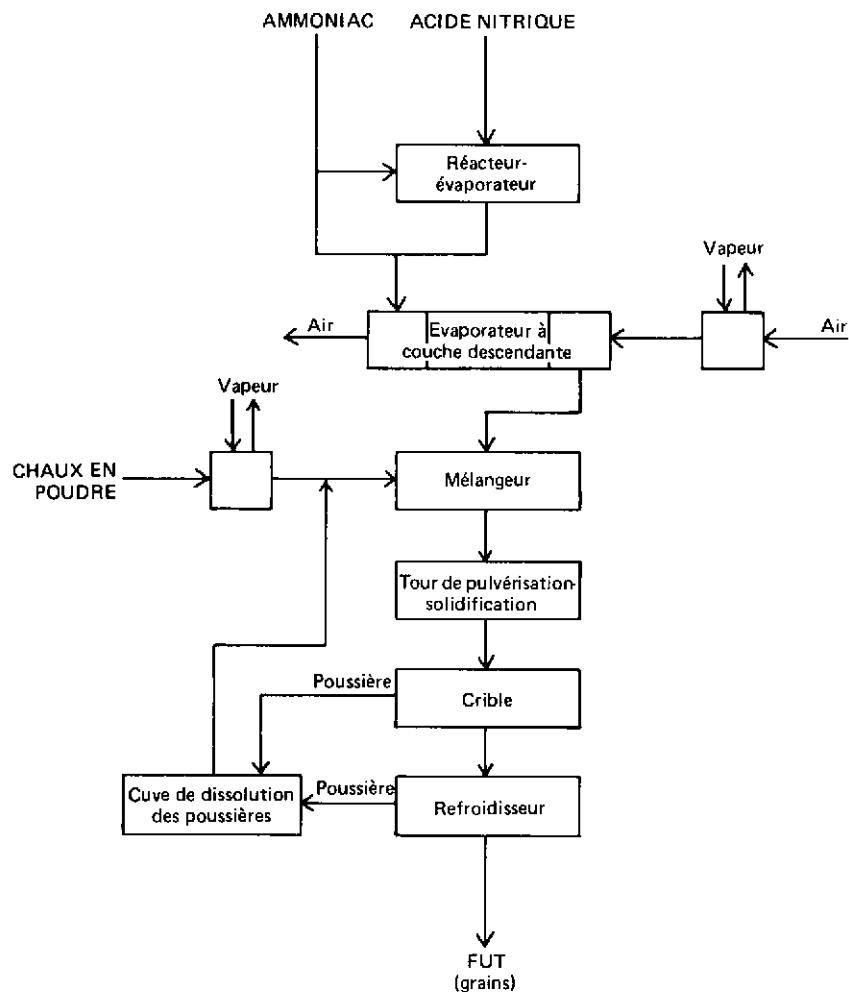
## Procédé Uhde de pulvérisation-solidification

On prépare d'abord une solution de nitrate d'ammonium, par réaction entre ammoniac gazeux et acide nitrique. Cette solution traverse le réacteur par circulation forcée. La réaction est exothermique et la chaleur dégagée sert à chasser, dans un évaporateur, une partie de l'eau introduite avec l'acide nitrique. La vapeur d'eau ainsi produite est ensuite condensée et le vide dans l'évaporateur est maintenu au niveau voulu. L'évaporateur sous vide contribue à maintenir la température dans des limites de sécurité calculées, même si l'on emploie de l'acide nitrique concentré.

La concentration de l'acide nitrique détermine le titrage du nitrate d'ammonium. Celui-ci devrait

atteindre environ 95 %. Pour maintenir le pH de la solution à une valeur supérieure à celle de l'évaporateur, on ajoute de l'ammoniac à la solution sortant du réacteur-évaporateur. Celle-ci subit une dernière concentration, qui la porte à 99,5 %, dans un évaporateur à couche descendante.

La solution très concentrée venant de l'évaporateur est envoyée dans un mélangeur muni d'agitateurs, où elle est soigneusement mélangée avec de la chaux pulvérulente et avec la poudre recyclée mise en solution venant des dépoussiéreurs. Le mélange ainsi obtenu est pulvérisé dans une tour au moyen d'un tambour rotatif pulvérisateur. Les gouttelettes se solidifient pendant leur chute dans la tour, au contact d'un contre-courant d'air. Les grains recueillis au fond



Production de grains de nitrate d'ammonium calcique par le procédé Uhde

de la tour sont criblés, refroidis et versés dans un tambour enrobeur. L'enrobage a pour but d'empêcher la prise en masse et d'améliorer les qualités de conservation.

#### Avantages

Bien que simple, le procédé produit des grains résistants, de bonne qualité.

#### Propriétaire du procédé

Friedrich Uhde GmbH.

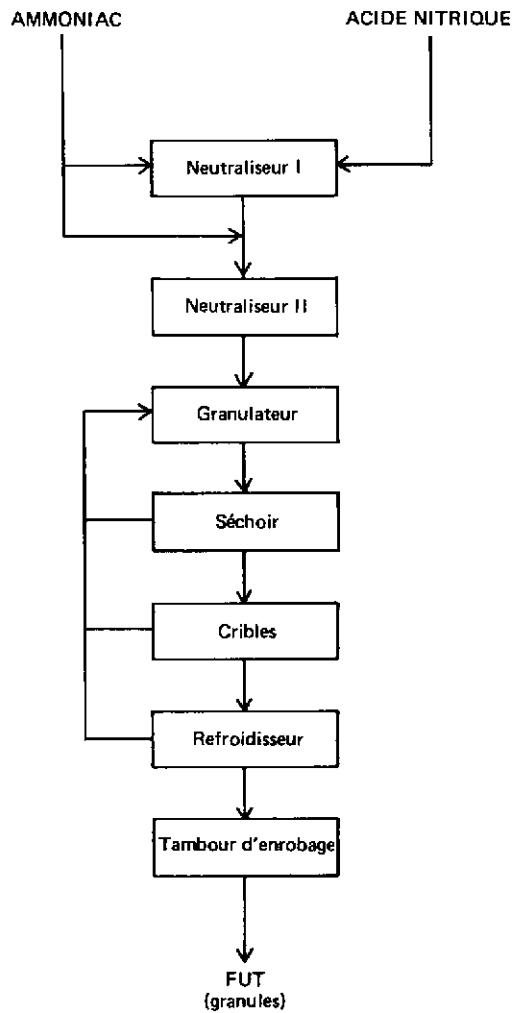
#### Procédé Uhde de granulation

On fait réagir l'ammoniac gazeux et l'acide nitrique dans un réacteur-évaporateur à circulation forcée. L'eau introduite avec l'acide nitrique s'évapore partiellement dans un évaporateur sous vide.

Sous l'effet de la chaleur dégagée par la réaction, la solution de nitrate d'ammonium atteint une concentration d'environ 95 % (la valeur exacte dépend du titre de l'acide utilisé).

La solution sortant du réacteur-évaporateur est additionnée d'ammoniac; la solution de nitrate d'ammonium subit une nouvelle concentration, qui la porte au degré final, dans un second neutraliseur, chauffé à la vapeur. Le pH de la solution est ajusté à la valeur voulue par addition d'ammoniac.

La solution concentrée de nitrate d'ammonium venant du second neutraliseur est introduite en quantités mesurées dans le granulateur, où elle est mélangée avec de la chaux pulvérulente (dont la proportion dépend de la teneur en azote que l'on veut donner au produit final) et de matières recyclées (grains surdimensionnés, préalablement concassés, rebut des cribles et poussières des cribles et des refroidisseurs). Les appareils de mesure utilisés permettent d'assurer une très grande stabilité à la teneur en azote du produit final.



Production de nitrate d'ammonium calcique granulé  
par le procédé Uhde

Les granules soutirés à la base du granulateur traversent d'abord un séchoir à gaz chaud, puis des cribles, et enfin un refroidisseur à lit fluidisé, à air froid. Les granules surdimensionnés sont recyclés et regranulés en même temps que les poussières venant du séchoir et des cribles.

Le produit refroidi est enrobé, afin d'en empêcher la prise en masse et d'améliorer la tenue au stockage.

#### *Avantages*

Le produit contient peu de nitrate de calcium, grâce à la rapidité du passage dans le granulateur et à la température peu élevée qui y règne.

Le procédé est très simple et ne nécessite que de faibles investissements.

#### *Propriétaire du procédé*

Friedrich Uhde GmbH.

#### *Autres procédés*

#### *Propriétaires du procédé Exploitants sous licence*

BASF Aktien-  
gesellschaft

—

Fisons Ltd,  
Fertilizer Division

—

Davy Powergas Ltd  
Foster Wheeler Corporation  
Lurgi Chemie und  
Hüttentechnik GmbH

Imperial Chemical  
Industries Ltd

—

<i>Propriétaires du procédé</i>	<i>Exploitants sous licence</i>	<i>Propriétaires du procédé</i>	<i>Exploitants sous licence</i>
Kaltenbach et Cie SA	—		Didier Engineering GmbH
Norsk Hydro AS	Davy Powergas Ltd Humphreys and Glasgow Ltd Lurgi Chemie und Hüttentechnik GmbH Toyo Engineering Corporation		Foster Wheeler Corporation
Stamicarbon BV	C. F. Braun and Company Chiyoda Chemical Engineering and Construction Company Ltd Coppée-Rust SA		Friedrich Uhde GmbH Humphreys and Glasgow Ltd Krebs et Cie SA The M. W. Kellogg Company Sim-Chem Division, Simon Carves Ltd Stone and Webster Engineering Corporation

# Nitrate de sodium

*L'industrie chimique produit aujourd'hui à bon marché l'ammoniac synthétique et ses dérivés. Auparavant, on utilisait le nitrate de sodium ( $NaNO_3$ ) comme engrais, pour le traitement superficiel des sols. Il servait aussi de matière première pour la fabrication de l'acide nitrique.*

*Le nitrate de sodium s'obtient surtout par extraction de gisements naturels, dont la plupart se trouvent au Chili. D'une manière générale, un gisement chilien à haute teneur en sel contient environ 18 % de  $NaNO_3$ , 30 % d'autres sels solubles, et 50 % de matière insoluble. L'extraction est le seul moyen de production massive de nitrate de sodium, mais elle n'est praticable que si l'on dispose de gisements importants. Nous donnons ci-après la description du procédé d'extraction Guggenheim, qui est bien connu.*

*Il existe aussi des méthodes de production par synthèse, mais elles sont rarement utilisées. Certaines usines d'acide nitrique obtiennent du nitrate de sodium en faisant barboter les queues gazeuses dans une solution de soude caustique. Le procédé de synthèse que nous décrirons après le procédé Guggenheim utilise l'ammoniac et le bicarbonate de sodium comme matières premières. Compte tenu de ce qui est déjà dit plus haut de ce dernier, nous omettons les renseignements sur les propriétaires des procédés et les coûts.*

## Procédé Guggenheim

Procédé de production du nitrate de sodium par exploitation des gisements naturels, mis au point par les frères Guggenheim en 1920. C'est un procédé de lixiviation à basse température, fondé sur deux principes importants: *a)* si la lixiviation a lieu à température suffisamment basse (environ 40 °C) seul le nitrate de sodium entre en solution, la plupart des impuretés, comme le sulfate et le chlorure de sodium, restant dans les boues; *b)* si la solution de lixiviation contient initialement certains sels protecteurs, tels que  $CaSO_4$ ,  $MgSO_4$  et  $K_2SO_4$ , le sel double peu soluble que renferme le minerai,  $NaNO_3 \cdot Na_2SO_4$ , est décomposé et le nitrate de sodium passe en solution.

Avec ce procédé, l'exploitation de gisements qui contiennent même moins de 10 % de nitrate devient rentable.

Les blocs de minerai venant de la mine sont concassés en fragments mesurant entre 1-2 cm et ensuite lixiés dans une série de cuves contenant chacune environ 10 000 t de minerai concassé. La solution de lixiviation est un mélange des eaux mères venant de l'installation de cristallisation et de la liqueur de lavage forte venant du cycle de lavage. La solution titre 350 g/l de nitrate. Pour maintenir la température à environ 40 °C pendant l'ensemble du

cycle, le liquide soutiré de chaque cuve est réchauffé avant d'être pompé dans la cuve suivante (la dissolution est endothermique).

Les fines des concasseurs sont transformées en pâte et filtrées. Le filtrat est mélangé avec la solution venant des bacs de lixiviation. A la sortie de la dernière cuve, la solution contient environ 450 g/l de sel, après un temps de contact d'environ 40 h. Elle est alors envoyée à l'installation de cristallisation, où elle est refroidie à une température inférieure à 10 °C, à laquelle se forment les cristaux de nitrate de sodium. La réfrigération de cette solution est assurée conjointement par une solution d'eau mère froide venant du centrifugeur et par l'ammoniac liquide. Les échangeurs de chaleur employés pour le refroidissement sont du type à gaines et tubes. La boue cristalline venant du refroidisseur est pompée dans des centrifugeurs discontinus à godets, où les cristaux sont séparés, rincés et séchés. Les cristaux obtenus sont parfaitement blancs et contiennent moins de 3 % d'eau. Leur granulométrie correspond sensiblement au tamis de 48.

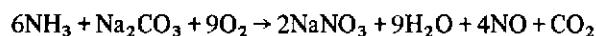
Pour obtenir un produit en grains, le sel centrifugé est fondu à environ 325 °C dans des fours à réverbère chauffés au mazout et ensuite pulvérisé dans de grandes tours de refroidissement. Les grains sont criblés et les fractions trop fines ou trop grosses sont recyclées à la fusion. Les grains de la dimension

voulue (tamis 8-10) sont refroidis au-dessous de 36 °C et déversés dans des silos. Le produit final titre environ 98,5 % de nitrate de sodium et ne contient que 0,2 à 0,3 % d'eau.

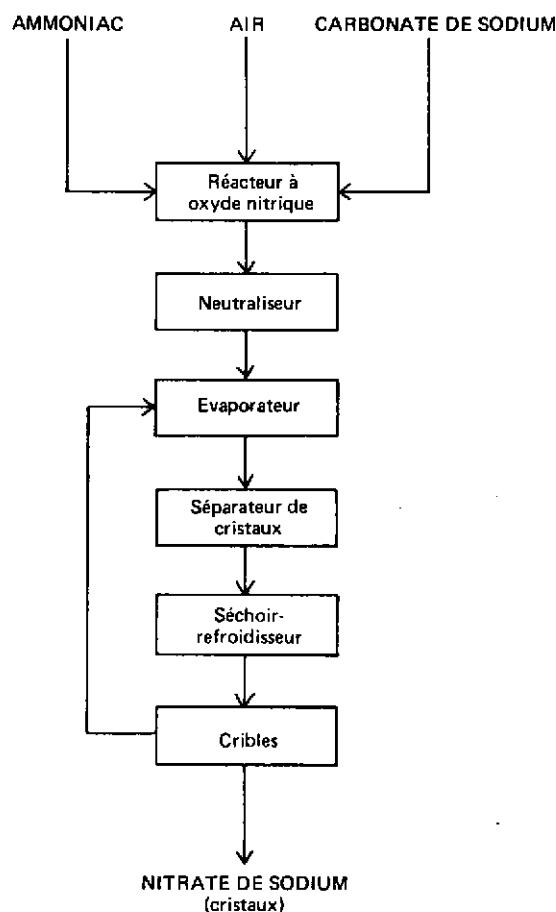
### Procédé à l'oxyde nitrique

Le nitrate de sodium synthétique est obtenu par le procédé à l'oxyde nitrique. On fait réagir des vapeurs d'ammoniac oxydé avec une solution alcaline

(carbonate de sodium par exemple) et l'on obtient un mélange de nitrate de sodium, d'oxyde nitrique, d'anhydride carbonique et d'eau, selon la réaction ci-après :



Le NO résiduel est recyclé et retraité. La solution diluée de nitrate de sodium est évaporée, cristallisée, centrifugée, portée à siccité et criblée. Les fines sont recyclées avec la solution diluée et retraitées.



Synthèse du nitrate de sodium par le procédé à l'oxyde nitrique

# Nitrate de potassium

*Bien qu'il soit relativement coûteux, le nitrate de potassium ( $KNO_3$ ) peut être utilisé dans la composition d'engrais solides ou liquides. Mais c'est un produit dangereux, en raison de son grand pouvoir oxydant.*

*Il existe deux ou trois méthodes de production de nitrate de potassium par voie chimique. C'est le procédé bien connu d'extraction par solvant de l'Industrie minière israélienne (IMI) que nous décrirons ci-après. Il est simple et donne comme sous-produit de l'acide chlorhydrique, qui peut servir à la fabrication d'acide phosphorique.*

Le procédé IMI se base sur l'emploi d'un solvant organique (pentanol commercial), qui favorise la réaction entre le chlorure de potassium (KCl) et l'acide nitrique à 60-65 %, sans apport de calories. L'acide chlorhydrique formé passe en solution et le nitrate de potassium solide est obtenu par simple séparation solide-liquide. Le solvant est lavé dans un extracteur par contact liquide-liquide et recyclé. L'acide chlorhydrique dilué est concentré et utilisé à

d'autres fins, telles que la fabrication d'acide phosphorique (également par un procédé IMI).

#### *Propriétaire du procédé*

Institut de recherche-développement IMI.

#### *Exploitants sous licence*

Davy Powergas Ltd.

Exportlife Engineering Company Ltd.

# Solutions d'azote

*Les solutions d'azote sont des solutions aqueuses d'ammoniac ( $NH_3$ ), de nitrate d'ammonium ( $NH_4NO_3$ ) ou d'urée ( $NH_2CONH_2$ ), seules ou en combinaison. A cette catégorie appartient l'ammoniaque, mais non l'ammoniac anhydre, ni les solutions d'engrais contenant du phosphore et de la potasse.*

*Selon qu'elles contiennent tel ou tel des trois composants, les solutions d'azote sont classées comme suit :*

*Ammoniaque seule (solution aqueuse de gaz ammoniac);*

*Ammoniaque + nitrate d'ammonium;*

*Ammoniaque + urée;*

*Ammoniaque + nitrate d'ammonium + urée;*

*Nitrate d'ammonium seul ou mélangé avec de l'urée.*

*Les solutions d'azote livrées par l'industrie sont désignées par un numéro indiquant les concentrations des composants, arrondies à l'unité de pourcentage la plus voisine. Ainsi, la solution désignée par le numéro 26-50-12 contient 26 % de  $NH_3$ , 50 % de  $NH_4NO_3$  et 12 % de  $NH_2CONH_2$ .*

*Aucun des procédés de solutions décrits ci-après n'est couvert par des droits de propriété.*

## Ammoniaque

L'ammoniaque est une bonne source d'azote pour l'épandage direct. Plusieurs procédés sont utilisés pour sa préparation. Ils reposent sur le même principe, qui consiste à mélanger des flux d'eau et d'ammoniac, à refroidir la liqueur ainsi préparée (la dissolution étant exothermique), et à mesurer la concentration de l'ammoniaque. La solution peut être préparée directement sur le terrain, par simple injection d'ammoniac anhydre dans l'eau d'irrigation.

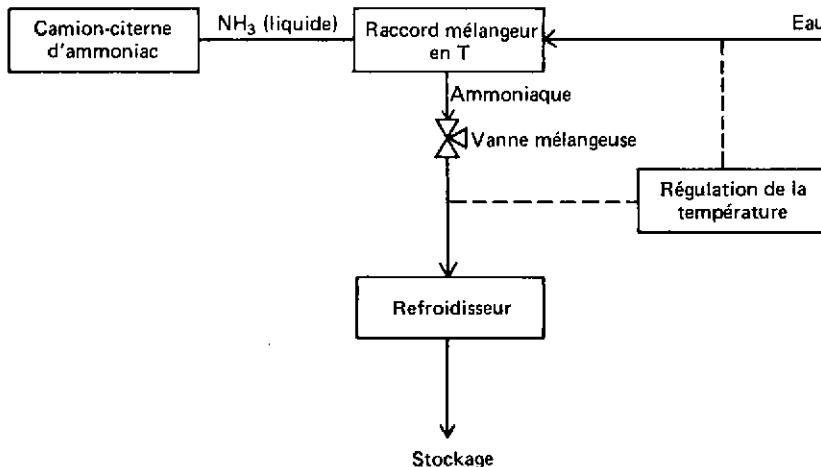
L'ammoniac liquide s'écoule d'un camion-citerne sous l'effet de sa propre pression et se mélange directement avec un flux réglé d'eau douce. Les débits relatifs de l'eau et de l'ammoniac anhydre peuvent être ajustés par la chaleur d'absorption. Le flux d'ammoniac n'est pas réglé et peut varier au cours de l'opération, au fur et à mesure que décroît la pression dans la citerne mobile. Les flux d'eau et d'ammoniac anhydre se mêlent dans une tubulure en T; la solution traverse ensuite une vanne sphérique, qui parachève le mélange. La chute de pression au cours de la traversée de la vanne sphérique est ajustée manuellement entre 0,7 et 1,4 bar. Un enregistreur-régulateur de la température mesure la température du mélange et la maintient automatiquement à une valeur prédéterminée par ajustement du débit d'eau.

Cette valeur prédéterminée est fixée en fonction de la température de l'eau d'alimentation, de la pression initiale dans la citerne et de la concentration souhaitée de l'ammoniaque. L'ammoniaque étant normalement utilisée à la concentration de 20 %, on trouvera dans le tableau ci-après les valeurs de la température de réglage pour la production d'une liqueur de cette concentration.

## TEMPERATURE DE REGULATION NECESSAIRE EN AVANT DE LA VANNE DE MELANGE (°C)

Température de l'eau d'alimentation (°C)	Pression initiale dans la citerne (bar)				
	4,1	5,5	6,9	8,2	9,6
10	43	45	46	47	48
13	46	47	48	49	50
15	48	49	50	52	53
18	50	52	53	54	55
21	52	54	55	56	57
24	54	56	57	58	59

Du fait des variations de température de l'ammoniac venant de la citerne, la concentration de l'ammoniaque produite subira de légères variations (inférieures à  $\pm 1\%$ ).



Préparation de l'ammoniaque

Une installation équipée d'un tube de 7,62 cm pour l'ammoniac liquide et de 10,16 cm pour l'eau et l'ammoniaque devrait pouvoir vider une citerne de 38 m<sup>3</sup> en six heures environ.

D'autres méthodes de réglage des débits relatifs de l'eau et de l'ammoniac sont basées sur la concentration d'un courant recyclé d'ammoniaque, mesurée par un densitomètre. L'évacuation de la chaleur dégagée par l'absorption exothermique est ici très importante. Le refroidissement est obtenu par diverses méthodes, dont la réfrigération, l'emploi d'échangeurs à gaine et tubes ou de tours de refroidissement à tubes d'aspersion et évaporation. Le dispositif de refroidissement constitue généralement la partie principale des convertisseurs d'ammoniaque.

#### Avantages

On peut utiliser des réservoirs en acier au carbone.

#### Inconvénients

Les réservoirs pour la solution à 20 % doivent résister à une pression de 7 bar.

#### Coût d'une usine type

Les prix de 1977 pour une unité fixe capable de convertir dans un laps de temps de 3 à 16 heures l'ammoniac liquide anhydre d'une citerne de 38 m<sup>3</sup> en ammoniaque à 20 % varient de 13 280 à 26 500 dollars. Une unité mobile de la même capacité, transportable sur remorque, coûterait de 17 000 à 37 460 dollars. Ces prix sont approximatifs, car ils ont été obtenus par extrapolation et ajustement approximatif des prix de 1967.

#### Ammoniaque + nitrate d'ammonium

Des solutions contenant de l'ammoniaque et du nitrate d'ammonium sont préparées par injection d'ammoniac dans une solution de nitrate d'ammonium. Bien que ces solutions soient généralement produites dans une usine d'ammoniac, elles peuvent aussi être préparées à partir d'ammoniac obtenu d'autres sources. Dans ce dernier cas, il faut disposer d'une unité de synthèse de l'acide nitrique par oxydation d'une partie de l'ammoniac. La neutralisation ammoniacale de l'acide donne une solution de nitrate d'ammonium, à laquelle on ajoute ensuite l'ammoniac restant pour obtenir le produit final. Cette méthode est rentable là où l'ammoniac anhydre revient moins cher que l'ammoniac produit sur place.

L'acide nitrique réagit tout d'abord avec l'ammoniac dans un neutraliseur. On obtient une solution de nitrate d'ammonium à 83 %, qui est ensuite concentrée à 92 % dans un évaporateur. La solution se déverse de l'évaporateur dans un mélangeur, où elle est additionnée des quantités voulues de gaz ammoniac et d'eau. La solution est ensuite refroidie, pesée et amenée dans le réservoir de stockage du produit prêt à l'emploi.

Le tableau ci-après donne la composition et les propriétés de quelques solutions commerciales d'ammoniaque et nitrate d'ammonium.

#### Avantages

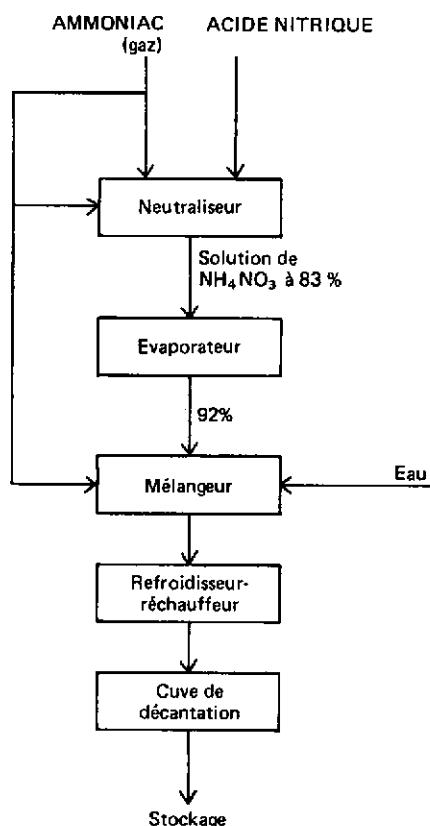
Ce procédé peut servir à produire des engrais mixtes.

#### Inconvénients

La température de relargage est critique, que ce soit en cours de fabrication ou pendant le stockage.

La solution corrode l'acier au carbone.

Désignation de la solution	Composition (%)				Température de relargage (°C)	Pression manométrique à 40°C (bar)	Température à laquelle la pression manométrique est égale à zéro (°C)
	N	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O			
17-67-0	37,0	16,6	66,8	16,6	9	0,07	38
22-65-0	41	22,2	65,0	12,6	-6	0,69	26
26-56-0	41	26,3	55,5	18,2	-32	1,17	20
19-74-0	41,4	19,0	74,0	7,6	18	0,55	26
24-70-0	44	23,8	69,8	6,4	-3	1,23	19
28-60-0	44	28	60,0	12,0	-38	1,72	14
25-69-0	44,8	25,0	69,0	6,0	-14	1,17	16
26-68-0	45,1	26,0	68,0	6,0	-21	1,65	16
30-64-0	47,1	30,0	64,0	6,0	-36	2,06	8
34-60-0	49,0	34,0	60,0	6,0	-46	3,43	4



Fabrication de la solution d'ammoniac et nitrate d'ammonium

#### Coût d'une usine de capacité courante

En 1977, le coût d'une usine d'une capacité de 225 t de solution de 34-60-0, fonctionnant 8 heures par jour, était d'environ 3 550 000 dollars. Ce prix inclut, entre autres, une installation de production de l'acide nitrique d'un débit de 135 t/jour et un neutraliseur d'une capacité de 165 t/jour. L'ammoniac utilisé n'est pas produit sur place. Il s'agit d'une extrapolation des coûts de 1967.

#### Ammoniac + urée

En général, les solutions d'ammoniac + urée sont utilisées plutôt pour la fabrication d engrais mixtes que pour l'épandage direct. Les solutions peuvent être préparées seulement dans les usines d'urée, par ajustement de la composition du flux liquide de production. Elles contiennent de petites quantités de carbamate, mais moins d'eau que les solutions de teneur égale exemptes de carbamate. L'anhydride

carbonique dégagé contribue à maintenir une atmosphère inerte, non oxydante, dans le mélangeur dans lequel la solution est préparée.

Le tableau ci-après donne la composition et les propriétés d'un certain nombre de solutions d'ammoniac + urée commercialisées.

#### Coût d'une usine de capacité courante

Le procédé est simple et peut être mis en œuvre dans une usine d'urée; le coût est donc peu élevé et son évaluation n'a pas été jugée nécessaire.

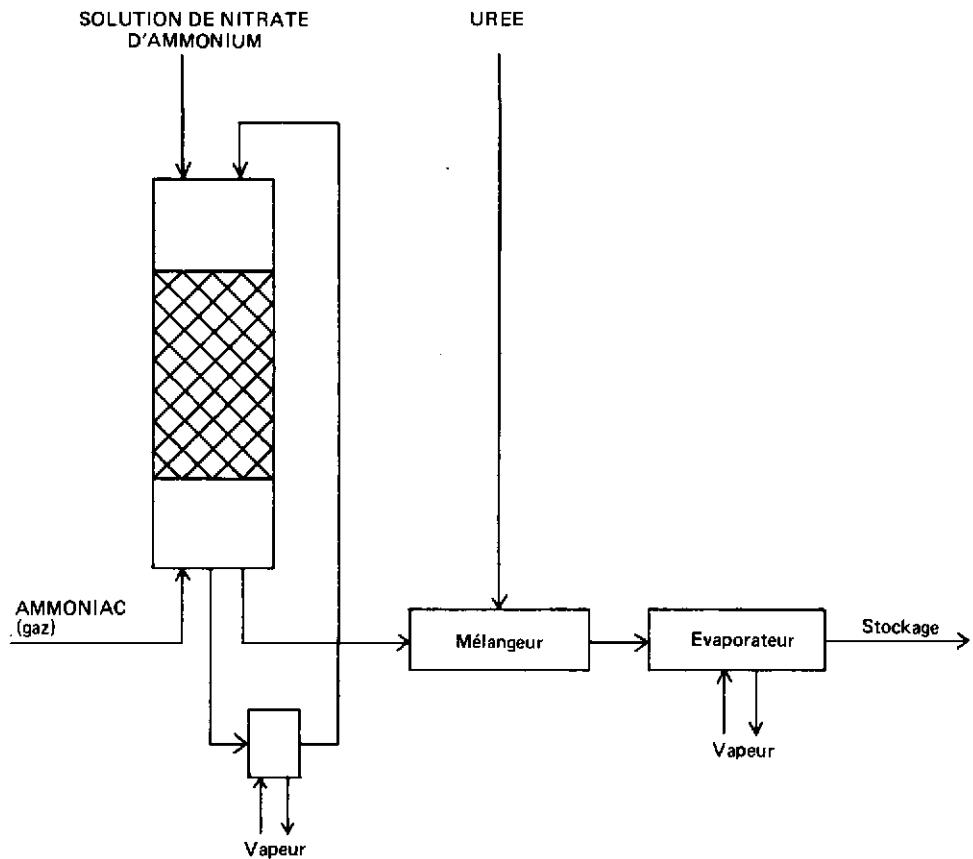
Désignation de la solution	Composition (%)				Température de relargage (°C)	Pression manométrique à 40°C (bar)	Température à laquelle la pression manométrique est égale à zéro (°C)
	N	NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O			
20-0-41	35	19,6	40,6	39,8	14	0,62	27
37-0-33	45,5	36,8	32,5	30,7	-9	3,91	-2
31-0-44	46,0	31,1	43,8	25,1	5	3,50	-1
37-0-33	46,0	37,3	32,9	29,8	-17	4,12	-6

#### Ammoniac + nitrate d'ammonium + urée

Les solutions d'azote contenant ces trois composants ne sont que rarement utilisées pour l'épandage direct; ils servent principalement à la production d'engrais mixtes. On les prépare de la même manière que les solutions d'ammoniac et

nitrate d'ammonium, l'urée étant ajoutée soit sous forme solide soit comme une solution exempte de carbamate.

Le tableau ci-après donne les compositions et les propriétés de quelques solutions ammoniac + nitrate d'ammonium + urée fournies par le commerce.



Fabrication des solutions ammoniac + nitrate d'ammonium + urée

Désignation de la solution	Composition (%)				Température de relargage (°C)	Pression manométrique à 40°C (bar)	Température à laquelle la pression manométrique est égale à zéro (°C)
	N	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>			
19-58-11	41,0	19,0	58,0	11,0	12,0	-14	0,69
28-40-15	44	28,0	40,0	15,0	17,0	-17	1,85
25-56-10	44,4	24,5	56,0	10,0	9,5	-26	1,51
25-55-10	44,4	25,0	55,0	10,0	10,0	-29	1,51
26-50-12	44,4	26,0	50,0	12,0	12,0	-22	1,65
33-45-13	49,0	33,0	45,0	13,0	8,8	-25	3,43
							2

### Avantages

L'addition d'une proportion relativement faible d'urée à une solution d'ammoniac + nitrate d'ammonium modifie et améliore la cristallisation de certains composés présents dans les engrains mixtes obtenus à partir des solutions, ce qui réduit la tendance à la prise en masse.

### Inconvénients

Les solutions corroivent l'acier au carbone.

### Coût d'une usine de capacité courante

Comme il s'agit d'un procédé simple, pouvant être mis en œuvre dans une usine de nitrate d'ammonium, une estimation des coûts n'a pas été jugée nécessaire.

### Solutions non ammoniacales de nitrate d'ammonium et urée

Les solutions d'azote à pression manométrique nulle contenant du nitrate d'ammonium seul ou

mélangé avec de l'urée sont souvent utilisées pour l'épandage superficiel, sans perte d'ammoniac. Ces solutions peuvent être préparées à peu de frais dans toute usine de nitrate d'ammonium.

Le tableau ci-après indique les compositions et les propriétés de quelques solutions fournies par le commerce.

### Avantages

Le réservoir de stockage n'a pas besoin d'être pressurisé.

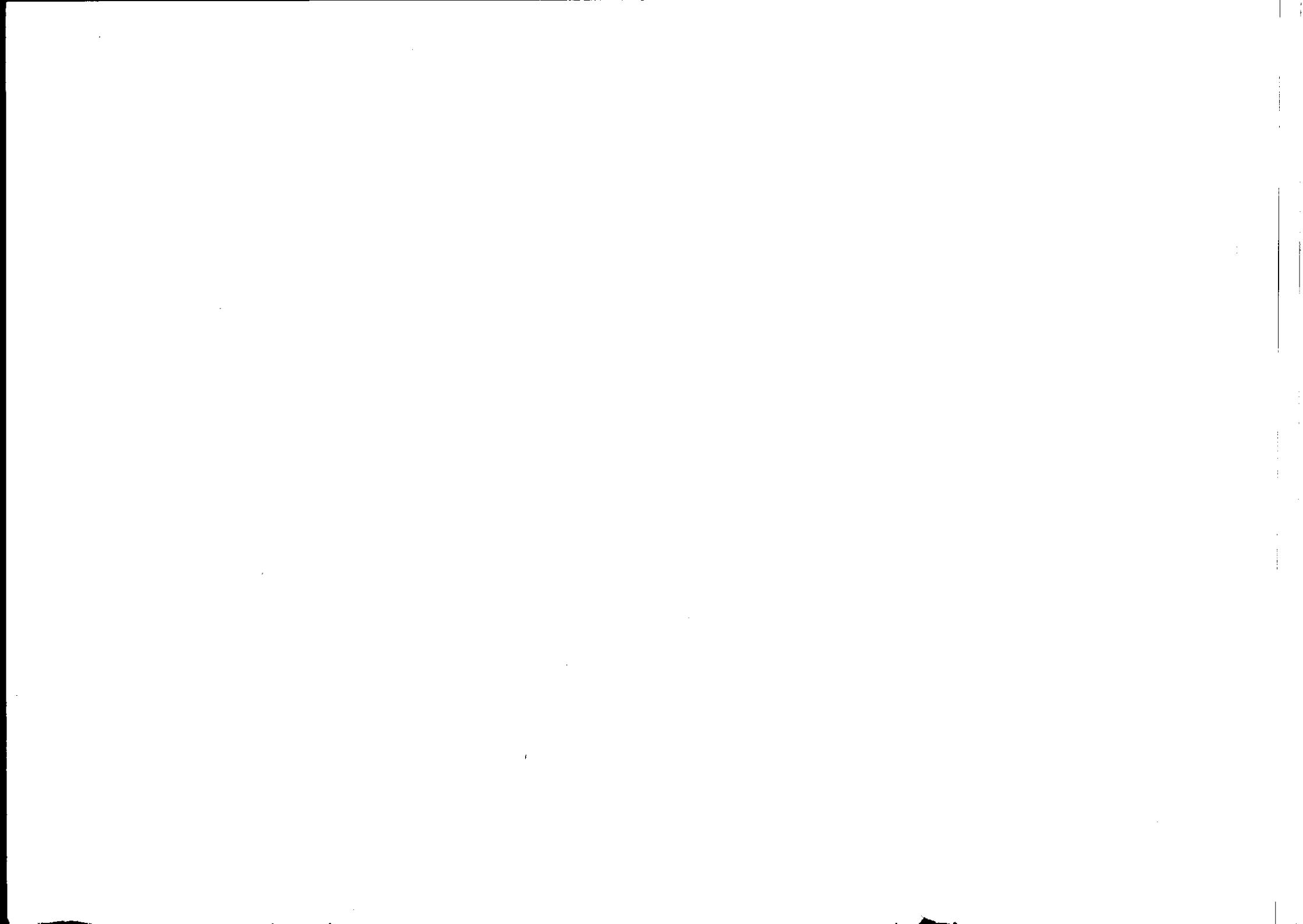
### Inconvénients

La solution corrode l'acier au carbone.

### Coût d'une usine de capacité courante

C'est un procédé simple pouvant être mis en œuvre dans une usine de nitrate d'ammonium; une évaluation des coûts n'a pas été jugée nécessaire.

Désignation de la solution	Composition (%)				Température de relargage (°C)
	N	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
0-46-0	16	45,7	—	54,3	-12
0-50-0	17,5	50,0	—	50,0	-6
0-54-0	19,6	54,3	—	45,7	1
0-57-0	20,0	57,3	—	42,7	6
0-40-30	28,0	39,5	30,5	30,6	-17
0-42-33	30,0	42,2	32,7	25,1	-9
0-44-35	32,0	44,3	35,4	20,3	0



*Annexe*

LISTE DE FABRICANTS

Allied Chemical Corporation  
40 Rector Street  
NEW YORK, New York 10006  
Etats-Unis d'Amérique

Arthur McKee and Company  
2300 Chester Avenue  
CLEVELAND, Ohio 44101  
Etats-Unis d'Amérique

Asahi Glass Company Ltd  
14, 2-chome Marunouchi  
Chiyoda-ku  
TOKYO  
Japon

Bamag Verfahrenstechnik GmbH  
Postfach 460  
Wetzlarerstrasse 136  
D-6308 BUTZBACH  
République fédérale d'Allemagne

BASF Aktiengesellschaft  
Carl Bosch-Strasse 38  
D-6700 LUDWIGSHAFEN/RHEIN  
République fédérale d'Allemagne

Bignier Schmid Laurent SA  
25, quai Marcel-Boyer  
IVRY-SUR-SEINE  
France

C. F. Braun and Company  
ALHAMBRA, Californie 91802  
Etats-Unis d'Amérique

Chemical Construction Corporation (Chemico)  
1 Penn Plaza  
NEW YORK, New York 10001  
Etats-Unis d'Amérique

Chemie Linz AG  
Postfach 296  
A-4021 LINZ  
Autriche

Chiyoda Chemical Engineering and Construction  
Company Ltd  
1850 Tsurumi-cho  
YOKOHAMA 230  
Japon

C. et I./Girdler, Inc.  
P.O. Box 174  
1721 South 7th Street  
LOUISVILLE, Kentucky 40201  
Etats-Unis d'Amérique

CJB (Projects) Ltd  
CJB House  
Eastbourne Terrace  
LONDRES W 2  
Royaume-Uni

Consolidated Mining and Smelting Company  
TRAIL, Colombie britannique  
Canada

Continental Engineering  
(Ingenieursbureau voor de Procesindustrie NV)  
Postbus 5294  
De Boelelaan 589  
AMSTERDAM  
Pays-Bas

Coppée-Rust SA  
251, avenue Louise  
B-1050 BRUXELLES  
Belgique

Davy Powergas Ltd  
8 Baker Street  
LONDRES W1 M 1DA  
Royaume-Uni

Didier Engineering GmbH  
Industrieanlagenbau  
P.O. Box 360  
Alfredstrasse 28  
D-4300 ESSEN  
République fédérale d'Allemagne

The D. M. Weatherly Company  
1800 Peachtree Road, N.W.  
ATLANTA, Géorgie 30309  
Etats-Unis d'Amérique

ENSA  
Creusot-Loire Entreprises  
5, rue de Montfessuy  
F-75325 PARIS Cedex 7  
France

Exportlife Engineering Company Ltd  
P.O. Box 1031  
HAIFA  
Israël

The Fertilizer Corporation of India Ltd  
F-43, South Extension Area, Part 1  
Ring Road  
NEW DELHI 3  
Inde

The Fertilizers and Chemicals Travancore Ltd  
UDYOGAMANDAL, Cochin  
Inde

Fisons Ltd Fertilizer Division Harvest House FELIXSTOWE, Suffolk IP11 7LP Royaume-Uni	Kakoki Kaisha Mitsubishi Building 5-2, 2-chome Marunouchi Chiyoda-ku TOKYO Japon
Fluor Corporation 2500 South Atlantic Boulevard LOS ANGELES, Californie 90040 Etats-Unis d'Amérique	Kaltenbach et Cie SA 192 Grand'rue F-92310 SEVRES France
Foster Wheeler Corporation 110 South Orange Avenue LIVINGSTON, New Jersey 07039 Etats-Unis d'Amérique	Krebs et Cie SA 61, rue Pouchet F-75017 PARIS France
Friedrich Uhde GmbH Deggingstrasse 10-12 D-4600 DORTMUND République fédérale d'Allemagne	The Lummus Company 1515 Broad Street BLOOMFIELD, New Jersey 07003 Etats-Unis d'Amérique
Haldor Topsøe A/S Telefonvej 6 DK-2860 SØBORG Danemark	Lurgi Chemie und Hüttentechnik GmbH Gervinusstrasse 17/19 D-6000 FRANKFURT/MAIN République fédérale d'Allemagne
Heinrich Koppers GmbH Postfach 8 Moltkestrasse 29 D-4300 ESSEN 1 République fédérale d'Allemagne	Lurgi Mineralöltechnik GmbH Gervinusstrasse 17/19 D-6000 FRANKFURT/MAIN République fédérale d'Allemagne
Hitachi Ltd 1 Takehira-cho Chiyoda-ku TOKYO Japon	Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. 3-2-5 Kasumigaseki Chiyoda-ku TOKYO Japon
Hitachi Zosen 1-1, 1-chome Hitotsubashi Chiyoda-ku TOKYO 100 Japon	Montedison SpA Largo Donegani 1-2 I-20134 MILAN Italie
H. K. Ferguson Company, Inc. 1 Erieview Plaza CLEVELAND, Ohio 44114 Etats-Unis d'Amérique	The M. W. Kellogg Company 1300 Three Greenway Plaza East HOUSTON, Texas 77046 Etats-Unis d'Amérique
Humphreys and Glasgow Ltd 22 Carlisle Place LONDRES S.W.1P 1JA Royaume-Uni	Norsk Hydro AS Bygdøy allé 2 OSLO 2 Norvège
Institut de Recherche-Développement-IMI P.O. Box 313 HAIFA Israël	Oronzio de Nora (Impianti Elettrochimici SaS) Via Bistolfi 35 I-20134 MILAN Italie
Imperial Chemical Industries Ltd Agricultural Division Catalyst and Licensing Department P.O. Box 1 BILLINGHAM, Teeside TS23 1LB Royaume-Uni	Ralph M. Parsons Company Ltd 25 George Street LONDRES W.1 Royaume-Uni
J. F. Pritchard and Company 4625 Roanoke Parkway KANSAS CITY, Missouri 64112 Etats-Unis d'Amérique	Selas Corporation of America P.O. Box 200 DRESHER, Pennsylvanie 19025 Etats-Unis d'Amérique
	Shell Development Company Division of Shell Oil Company Patents and Licensing Division P.O. Box 2463 1 Shell Plaza HOUSTON, Texas 77001 Etats-Unis d'Amérique

Showa Denko KK 34 Shiba Miyamoto-cho Minato-ku TOKYO Japon	Stone and Webster Engineering Corporation 90 Broad Street NEW YORK, New York 10004 Etats-Unis d'Amérique
Sim-Chem Division Simon-Carves Ltd STOCKPORT, Cheshire SK3 ORZ Royaume-Uni	Stone and Webster Engineering Ltd 20 Red Lion Street LONDRES W.C.1R 4PT Royaume-Uni
Snam Progetti SpA C.P. 4169 MILAN Italie	SYBETRA SA (Syndicat Belge d'Entreprises à l'Etranger) 66, boulevard de l'Impératrice B-1000 BRUXELLES Belgique
Société Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly (SBA) 21, rue de Renory RENORY-OUGREE Belgique	Texaco Development Corporation 135 East 42nd Street NEW YORK, New York 10017 Etats-Unis d'Amérique
Société chimique de la Grande Paroisse 9, rue Schumann F-75007 PARIS France	Toyo Engineering Corporation 2-5, 3-chome Kasumigaseki Chiyoda-ku TOKYO Japon
Stamicarbon BV P.O. Box 10 GELEEN Pays-Bas	Ugine Kuhlmann SA 25, boulevard de l'Amiral Bruix F-75016 PARIS France
	Woodall-Duckham Ltd CRAWLEY, Sussex RH10 1UX Royaume-Uni

### *Bibliographie*

British Sulphur Corporation. Techno-economic appraisal of fertilizer industry in Arab states. Londres, 1976.

\_\_\_\_ World guide to fertilizer processes and constructors. 5e éd., Londres, 1974.

Fertiliser Association of India. National Seminar on Technical and Economic Aspects of Production of Ammonia Based on Heavy Fractions of Petroleum as Feed Stock. 1973.

\_\_\_\_ Symposium on Coal as Feed Stock for Fertiliser Production. 1974.

Noyes, Robert. Ammonia and synthesis gas. Park Ridge, New Jersey, Noyes Development.

Slack, A. V. and G. Russel James, eds. Ammonia. New York, Dekker, 1973. 4 pts. (Fertilizer science and technology series, v. 2)

Organisation des Nations Unies pour le développement industriel. Manuel des engrais. 1969. (ST/CID/15).

Numéro de vente : 67.II.B.1.

\_\_\_\_ Production, technologie et utilisation des engrais. Mémoires présentés au Cycle d'études interrégional sur la production des engrais, tenu à Kiev du 24 août au 11 septembre 1965 (ID/2).

Numéro de vente : 68.II.B.1.

### **Série "Mise au point et transfert des techniques"**

- \*N° 1 Systèmes nationaux d'acquisition des techniques (ID/187), numéro de vente : F.78.II.B.7. Prix : 8 dollars des Etats-Unis.
- N° 2 UNIDO Abstracts on Technology Transfer (ID/189).
- \*N° 3 Fabrication de véhicules bon marché dans les pays en développement (ID/193), numéro de vente : F.78.II.B.8. Prix : 3 dollars des Etats-Unis.
- N° 4 Manuel sur l'instrumentation et le contrôle de la qualité dans l'industrie textile (ID/200).
- \*N° 5 Techniques d'utilisation de l'énergie solaire (ID/202), numéro de vente : F.78.II.B.6. Prix : 10 dollars des Etats-Unis.
- N° 6 Les techniques audiovisuelles au service de l'industrie (ID/203).
- N° 7 Techniques provenant des pays en développement (ID/208).
- N° 8 Process Technologies for Phosphate Fertilizers (ID/209).
- N° 9 Procédés de fabrication des engrains azotés (ID/211).
- \*N° 10 Briqueterie : profil d'une industrie (ID/212), numéro de vente : F.78.II.B.9. Prix : 4 dollars des Etats-Unis.
- N° 11 Profils techniques sur l'industrie sidérurgique (ID/218).

En Europe, en Amérique du Nord et au Japon, toutes les publications citées ci-dessus peuvent être obtenues gratuitement, à l'exception de celles qui sont marquées d'un astérisque et qui sont mises en vente, séparément, dans ces régions, au prix indiqué. Dans les autres régions, toutes les publications, sans exception, peuvent être obtenues gratuitement.

Pour obtenir des numéros gratuits, il suffit d'adresser une demande au Rédacteur en chef du *Bulletin d'information*, boîte postale 300, A-1400 Vienne (Autriche), en indiquant le titre et la cote du ou des documents souhaités.

Il est possible de commander les numéros mis en vente, en indiquant le titre et le numéro de vente, aux vendeurs autorisés des publications des Nations Unies ou à l'un des services suivants :

#### *Pour l'Europe*

Section des ventes  
Office des Nations Unies  
CH-1211 Genève 10  
(Suisse)

#### *Pour l'Amérique du Nord et le Japon*

Section des ventes  
Nations Unies  
New York, New York 10017  
(Etats-Unis d'Amérique)

