

## Enseignement

### Une synthèse industrielle au laboratoire : L'acide sulfurique par le procédé de contact

par Philippe Baudot

(Laboratoire de chimie minérale, Faculté de Pharmacie,  
Université de Nancy I, B.P. 403, 54001 Nancy Cedex)



*L'enseignement de la chimie minérale dans le premier cycle des études scientifiques revêt un intérêt primordial quelle que soit la carrière du futur diplômé, on y trouve une application la plus claire des grands principes de la chimie.*

*Mise au point pour un enseignement en Faculté de Pharmacie, nous présentons ici, dans la forme adaptée aux étudiants, la synthèse de l'acide sulfurique par le procédé de contact, pour illustrer la notion de catalyse hétérogène.*

#### Principe

L'oxydation par l'oxygène du dioxyde de soufre donne le trioxyde dont l'hydrolyse fournit l'acide sulfurique :



Au regard de la thermodynamique, ces deux réactions ayant une affinité moyenne positive sont possibles.

Pratiquement, la vitesse de la réaction I est quasi-nulle à 25 °C ; elle augmente en élevant la température, comme le prévoit la loi d'Arrhenius, mais en même temps le rendement diminue, selon le principe de modération, parce que la réaction est exothermique. En effet, dans cette réaction entre gaz se développant de gauche à droite avec diminution de volume, en chauffant, l'affinité moyenne devient nulle à une certaine température, puis négative au-dessus de cette température : cela signifie qu'un équilibre est atteint, puisque  $\text{SO}_3$  n'est plus stable et se décompose en  $\text{SO}_2$  et  $\text{O}_2$  au delà de cette température d'équilibre (environ 600 °C).

D'où la nécessité d'augmenter la vitesse de I avec un catalyseur tout en restant dans un domaine de température où le rendement en  $\text{SO}_3$  est satisfaisant.

La réaction II est difficile car en dessous de 100 °C,  $\text{SO}_3$  n'est plus gazeux et se dissout mal dans l'eau liquide : il est bien plus aisé de dissoudre  $\text{SO}_3$  dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.

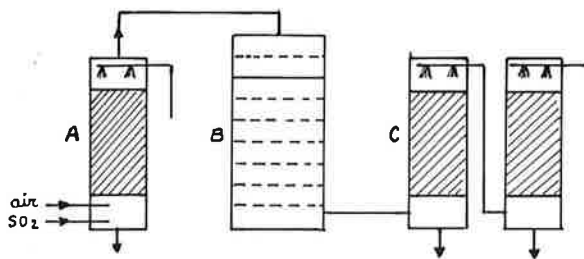


Figure 1.

Schéma d'une installation industrielle travaillant à la pression atmosphérique.

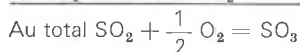
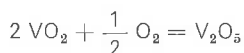
A. Unité de séchage, tour à remplissage poreux arrosé par de l'acide sulfurique concentré.

B. Caisse de catalyse : le catalyseur étant disposé sur des claies superposées et traversé par les gaz.

C.  $n$ -tours d'absorption : remplissage poreux arrosé par de l'acide sulfurique dilué.

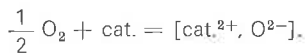
### Oxydation catalytique du dioxyde de soufre

Le catalyseur opère à 450 °C : c'est un mélange d'oxydes de vanadium. Ce métal de transition possède les degrés d'oxydation 2, 3, 4 et 5. La catalyse ferait intervenir le degré d'oxydation 4 avec l'oxyde  $\text{VO}_2$  et le cation complexe  $[\text{VO}]^{2+}$  et le degré d'oxydation 5 avec l'oxyde  $\text{V}_2\text{O}_5$ , selon le schéma :

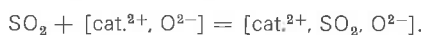


En réalité, le rôle des oxydes de vanadium n'est pas complètement élucidé et la réaction est représentée par le mécanisme suivant :

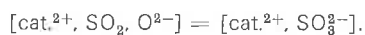
1. Diffusion des gaz vers le catalyseur solide.
2. Sorption de l'oxygène :



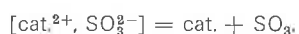
3. Sorption de  $\text{SO}_2$  et formation du complexe activé :



4. Oxydation du soufre :



5. Désorption de  $\text{SO}_3$  :



6. Diffusion de  $\text{SO}_3$  vers l'extérieur.

### Matières premières et matériel utile au montage

Siphon de dioxyde de soufre *Prolabo*.

Bouteille d'oxygène comprimé, *L'air liquide*.

Débitmètres *Elliott Automation*, Div. *Houdec*, gyromètres type 102.

Four tubulaire *Hermann-Moritz*, type J 7, longueur 30 cm, diamètre 4 cm, puissance 1 kW. Réglage par simmerstat. Contrôle par thermocouple chrome-alumel.

Tube réacteur en silice fondue *Quartz et Silice*, longueur 40 cm, diamètre 3,9 cm.

Flacons laveurs *Sovirel* de 250 cm<sup>3</sup>.

Réfrigérant : béccher en polyéthylène de 1 000 cm<sup>3</sup>, rempli de glycol éthylénique (qualité antigel), emboîté dans un autre béccher de 2 000 cm<sup>3</sup>; l'espace entre les deux bécchers est rempli de fragments de vermiculite servant d'isolant. Le tout est refroidi au congélateur à -30 °C et sorti au moment de la préparation de  $\text{SO}_3$ .

Catalyseur : une argile naturelle, le kaolin (silicoaluminat), pulvérisée, sert de support : elle est imprégnée d'une solution de vanadate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  et d'hydroxyde de potassium KOH et séchée. A chaud, il se forme l'oxyde de vanadium dispersé sur le support avec une teneur voisine de 7% poids :

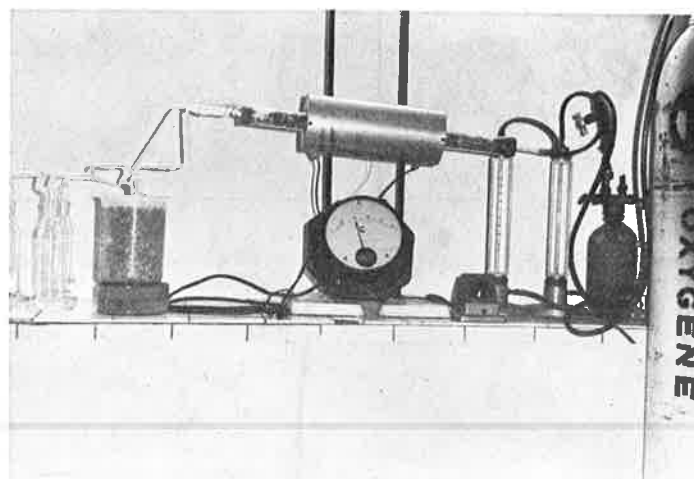
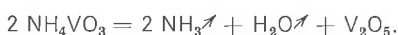


Figure 2.

Photo du montage de laboratoire.

L'hydroxyde de potassium sert de « promoteur structural » : il facilite la formation de sites actifs. En cours de réaction, il s'unit au trioxyde de soufre et forme le disulfate de potassium :



Le disulfate, fondu à 450 °C, dissout l'oxyde de vanadium et en augmente l'activité.

La forme du catalyseur et les conditions exactes de sa préparation jouent un rôle déterminant dans son activité. Les catalyseurs industriels sont protégés par brevet.

On utilise un catalyseur de type standard fourni par la Société Ugine-Kuhlmann à Paris, mais on peut aussi fabriquer soi-même un catalyseur fort satisfaisant. Pour obtenir un titre final de 7% (en masse) de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , avec un rapport  $\frac{\text{K}}{\text{V}} = 4$ , on dissout dans l'eau :

vanadate d'ammonium 17,5 g; hydroxyde de potassium 14 g; hydrogénosulfate de potassium 47 g. Le mélange est absorbé par 112 g de céélite et séché à 110 °C. La poudre est alors agglomérée en la malaxant au mortier avec une solution aqueuse de silicate de sodium à 10% en volume, quantité suffisante pour obtenir une pâte, étendue sur une plaque d'amiante en couche de 1 cm environ d'épaisseur, et découpée en bande de 1 cm de large. La pâte est chauffée à 300 °C au four ouvert : l'ammoniac est complètement éliminé et on obtient des bâtonnets que l'on fragmente facilement en tronçons de 1 cm de long prêts à l'emploi (on peut aussi préalablement chauffer la poudre à 300 °C pour éliminer d'abord l'ammoniac, puis l'agglomérer au silicate : le produit est plus friable cependant).

L'oxydation catalytique semble aussi efficace mais la résistance mécanique de cette préparation est bien inférieure à celle du catalyseur industriel.

### Produits à obtenir

#### Trioxysulfure de soufre $\text{SO}_3$

C'est un corps présentant plusieurs aspects.

Rigoureusement pur, la forme stable est un solide cristallisé en lamelles incolores; il fond à 63 °C sous une pression de 2,5 atmosphères; à la pression atmosphérique, il se sublime (passage direct de l'état solide à l'état vapeur) vers 53 °C.

En présence de traces d'eau, on obtient un solide en cristaux aciculaires incolores de 2 ou 3 cm de long ou un feutrage blanc, de très fines aiguilles fondant à 32 °C sous la pression atmosphérique en un liquide incolore qui bout à 45 °C.

La vapeur de  $\text{SO}_3$  forme un gaz blanc, dense, ayant l'aspect du brouillard. Dans les conditions opératoires, toute l'humidité n'étant pas exclue, on observera que le gaz blanc sortant du réacteur de catalyse se condense par refroidissement en solide formé de longues aiguilles.

#### Acide sulfurique

Solution aqueuse de  $\text{SO}_3$ , incolore, d'autant plus visqueuse qu'elle est plus riche en trioxyde de soufre.

A  
T  
T  
E  
N  
T  
I  
O  
N

L'acide sulfurique se dissout dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur pouvant amener l'ébullition du mélange et très souvent accompagné de projections de la solution.

Il faut opérer le mélange avec grande précaution et toujours verser l'acide sulfurique dans l'eau, en refroidissant le récipient si nécessaire.

La dissolution de  $\text{SO}_3$  solide dans l'eau est encore plus dangereuse : la projection de fragments solides dans l'eau s'accompagne d'explosion. Il faut mettre l'eau dans un erlen assez grand pour qu'il soit à moitié plein et ajouter le trioxyde solide par toute petite portion en dirigeant l'ouverture du récipient loin de soi.

La solution aqueuse diluée et froide montre les caractères d'un acide fort ainsi que les caractères de l'anion sulfate (précipitation avec le baryum).

La solution aqueuse concentrée et chaude est oxydante. Les deux fonctions acides peuvent y agir séparément (voir préparation de l'acide chlorhydrique par action d'acide sulfurique concentré sur le chlorure de sodium).

#### Mode opératoire

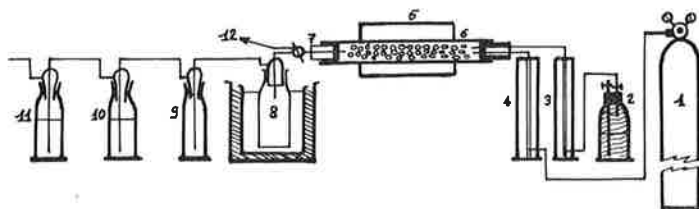


Figure 3.

Schéma du montage.

1. Bouteille d'oxygène comprimé : branchement sur le détendeur.
2. Siphon de dioxyde de soufre.
3. Débitmètre pour  $\text{SO}_2$ .
4. Débitmètre pour l'oxygène.
5. Four tubulaire réglé à  $450\text{ }^\circ\text{C}$  en température de marche, à  $550\text{ }^\circ\text{C}$  au démarrage de la réaction.
6. Tube réacteur en silice rempli de catalyseur.
7. Bouchons protégés par une rondelle d'amiante du côté interne.
8. Flacon de condensation, immergé dans le réfrigérant à  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ .
9. Flacon vide.
10. Flacon absorbeur rempli d'eau.
11. Flacon absorbeur rempli d'acide sulfurique, solution aqueuse commerciale :  $d = 1,84$  — titre = 98 % de  $\text{H}_2\text{O}$  : en poids.
12. Dérivation comprenant un flacon vide suivi d'un flacon absorbeur rempli d'acide sulfurique.

Faire d'abord circuler l'oxygène seul dans l'appareil. Ouvrir l'admission du dioxyde de soufre.

Les débits sont réglés pour obtenir le maximum de vapeurs blanches à la sortie du tube réacteur : oxygène  $0,45\text{ l/mn}$ , dioxyde de soufre  $0,2\text{ l/mn}$ .

On obtient une condensation partielle dans le flacon refroidi 8 : de grandes aiguilles incolores de trioxyde de soufre tapissent les parois du récipient.

Les vapeurs blanches traversent le flacon vide 9, s'absorbent partiellement dans l'eau en 10 et presque totalement dans l'acide sulfurique en 11.

Au cours de la réaction, observer les changements de coloration du catalyseur : la couleur jaune indique le vanadium à l'état d'oxydation V et la couleur verte les états d'oxydation inférieurs.

#### Précautions d'utilisation

Ce montage fonctionne sans problème au Laboratoire de travaux pratiques de Chimie minérale depuis plusieurs années en prenant les précautions habituelles d'utilisation d'un four chauffé à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  et d'un siphon de  $\text{SO}_2$  liquide.

Il est cependant nécessaire de ne fabriquer qu'une faible quantité de  $\text{SO}_3$  solide (quelques grammes) puisque nous avons vu que sa dissolution dans l'eau est explosive. Mais la dérivation des gaz en 12 permet d'arrêter l'obtention de  $\text{SO}_3$  solide.

De même pour arrêter la manipulation, on éteint le four, on coupe le débit de  $\text{SO}_2$  mais en continuant de balayer le catalyseur par le courant d'oxygène et en envoyant les gaz de sortie du réacteur sur cette dérivation en 12.

Si par hasard une trop grande quantité de  $\text{SO}_3$  solide est apparue dans le flacon 8, il suffit de laisser ce flacon ouvert sous hotte où l'humidité ambiante hydrolyse lentement  $\text{SO}_3$ .

#### Remerciements

A la Société Ugine-Kuhlmann qui nous a fourni gracieusement le catalyseur de type standard qu'elle utilise et nous a autorisé à faire état de son origine. Il se présente sous la forme de petits cylindres de  $10\text{ mm}$  de long et de  $6\text{ mm}$  de diamètre, dont la couleur varie du jaune au vert.

#### Bibliographie générale

- M. Bernard, Chimie minérale, Armand Colin, Paris, 1968, 2, 112.  
 C. Chaussin et G. Hilly, Cours de chimie, Dunod, Paris, 1966, p. 224.  
 L. Hackspill, J. Besson et A. Herold, Chimie minérale, P.U.F., Paris, 1964, 1, 454.  
 J. A. Martin, Ph. Baudot, J. L. Monal et M. F. Lejaille, *J. Chem. Educ.*, 1975, 52, 188.  
 I. P. Moukhlenov, D. A. Kouznetzov, A. J. Averbuch, E. C. Toumarkina et I. E. Fournier, Technologie chimique générale, Éd. École Supérieure, Moscou, 1969, p. 206.  
 Techniques de l'ingénieur, *Génie chimique*, 1965, 4, J.6020-321.  
 K. Winnacker et L. Kuchler, Technologie minérale, Ed. Eyrolles, Paris, 1964, 3, 68.

## Modalités pratiques d'obtention des documents d'enseignement cités dans l'Actualité Chimique n° 3, mars 1976, p. 3

### « 2<sup>e</sup> sujets » (Didactique de la chimie) de thèse d'État

Ces travaux de didactique comportent en particulier, des fiches, des diapositives programmées, un film super 8 :

#### Éléments de stéréochimie

80 pages ou fiches offset,  
72 diapositives.

#### Les réactions acido-basiques

80 pages ou fiches offset,  
52 diapositives,  
3 transparents,  
1 film super 8 mm, 15 m.

Les documents originaux donnent lieu actuellement à une duplication qui sera

achevée avant la fin septembre 1976 et la diffusion en sera aussitôt assurée sans but lucratif (cf. article cité, p. 4).

Ces documents seront donc adressés dès leur réalisation aux demandeurs (les demandes déjà formulées ont été notées et seront satisfaites en priorité).

Le nombre élevé de demandes parvenues et prévisibles nécessite une duplication en nombre élevé et exigera des expéditions multiples.

En conséquence, les documents seront adressés en priant les destinataires de bien vouloir rembourser au Centre Régional de Documentation Pédagogique de Poitiers (organisme chargé de la diffusion de ces

travaux) les frais d'envoi et de duplication. Montant prévisible : 150 F pour chaque 2<sup>e</sup> sujet.

Les modalités pratiques de ce remboursement seront précisées sur une note accompagnant l'expédition des documents demandés.

Les lettres de demande des documents (accompagnées le cas échéant d'un bon de commande établi à l'ordre du « Centre Régional de Documentation Pédagogique ») devront être adressées au : Laboratoire de physico-chimie des diélectriques, Bâtiment de chimie, Faculté des Sciences, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers Cedex.