

A la demande de professeurs de chimie, *L'Actualité Chimique* présentera régulièrement des informations récentes et utiles pour la mise à jour de leurs enseignements.

R. Hamelin

Acide sulfurique



La première référence à l'acide sulfurique peut être attribuée à Jabir Ibn Hayyan au VIII^e siècle, à propos de la distillation du vitriol vert. En 1570, Dornaeus établit certaines de ses propriétés. Libavius présente différentes méthodes de préparation en 1595. L'utilisation du salpêtre dans la fabrication fut considéré comme un progrès (1666). En 1740, Ward commence une production à grande échelle en Angleterre en brûlant du soufre en présence de salpêtre.

Introduites en 1746 pour fabriquer l'acide nécessaire au blanchiment du textile, les premières chambres de plomb avaient une capacité de production d'environ 50 kg d'acide titrant 33 % en masse.

La combustion du soufre en continu date de 1810.

En 1827, Gay Lussac introduisit une méthode d'absorption des oxydes d'azote, ce qui permit la mise en œuvre d'un procédé continu de fabrication dans les chambres de plomb.

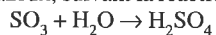
L'apparition des procédés dits de contact a peu à peu supplanté la production d'acide par les chambres de plomb, essentiellement parce que l'acide produit peut atteindre une concentration de 98,5 % alors que celle-ci était limitée à 75 % en masse avec les chambres.

Découvert en 1831 (Phillips en Angleterre et F. Kuhlmann en France), le procédé de contact consiste en l'oxydation de l'anhydride sulfureux (SO_2) en anhydride sulfurique (SO_3) sur un catalyseur au platine. Cette réaction n'a été adoptée par l'industrie qu'en 1872.

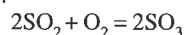
Le catalyseur au pentoxyde de vanadium est apparu en 1913 (BASF) et a remplacé progressivement le catalyseur au platine pour son insensibilité aux poisons.

PRINCIPE DU PROCÉDÉ DE CONTACT

La fabrication de l'acide sulfurique résulte de l'absorption de l'anhydride sulfurique SO_3 gazeux, suivant la réaction :



L'anhydride sulfurique est obtenu par oxydation de l'anhydride sulfureux SO_2 dans un convertisseur contenant un catalyseur dont le principe actif est le pentoxyde de vanadium (V_2O_5). La réaction correspondante est la suivante :



La production d'acide sulfurique est réalisée à partir de gaz propres et exempts d'humidité. La purification et le séchage des gaz sont très différents suivant la source de SO_2 .

a) A partir du soufre

La production des gaz riches en SO_2 (8 à 11 % en volume) est réalisée par la combustion du soufre avec l'oxygène de l'air dans un four briqueté. La chaleur dégagée est récupérée dans une chaudière.

Le traitement consiste essentiellement en la filtration et le séchage de l'air nécessaire à la combustion. Le séchage est réalisé dans une tour en acier briqueté avec garnissage arrosé à l'acide sulfurique concentré (92 à 98 % en masse).

Le soufre peut avoir plusieurs origines :

- une provenance minière avec extraction directe sous forme solide ou par le procédé Frasch (eau chaude sous pression) ;
- la récupération dans les procédés de désulfuration du gaz (de Lacq par exemple) ou des fuels.

Avant introduction dans l'unité de combustion, le soufre est fondu (135-140 °C) et éventuellement filtré.

b) A partir de sulfures métalliques

Les sulfures métalliques ont des teneurs en soufre variable : 50 % pour la pyrite (sulfure de fer), 30 % pour la blende (sulfure de zinc).

Le grillage s'effectue à une température voisine de 800-1000 °C, fonction du type de sulfure et de sa composition.

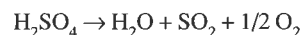
A la sortie du four, les gaz sont refroidis dans une chaudière.

Un système de séparateurs électrostatiques élimine la quasi-totalité des poussières entraînées dans les gaz.

Après lavage et épuration, les gaz sont refroidis à 35 °C environ et ensuite séchés dans une tour à garnissage arrosée à l'acide sulfurique concentré (92 à 98 % en masse).

c) A partir d'acide sulfurique résiduaire

Le traitement consiste à dissocier l'acide suivant la réaction endothermique suivante :



Cette opération est réalisée dans un four où la chaleur de décomposition nécessaire peut être apportée par du gaz, du fuel ou du soufre. La température y est maintenue à 1 000 °C et l'acide est pulvérisé en fines gouttelettes.

Les gaz sont ensuite refroidis dans une chaudière puis lavés et épurés. De telles installations sont utilisées pour la régénération de l'acide sulfurique ayant servi dans les opérations d'alkylation pour la production d'essence sans plomb ou pour la régénération d'acides usés non réutilisables tels quels.

c) A partir de sulfure d'hydrogène

La combustion de H_2S est réalisée dans un four où l'apport d'oxygène est assuré par l'air atmosphérique. La formation d'eau de réaction nécessite ensuite un traitement des gaz identique à celui des gaz de décomposition d'acide, pour obtenir des gaz secs ne contenant plus que SO_2 , N_2 et O_2 .

NDLR : Cette documentation a été préparée par la rédaction de *L'Actualité Chimique*. Elle résume un chapitre récent (déc. 92, J 6095) du *Traité Génie des Procédés*, rédigé par Hervé Clément (Rhône-Poulenc Chimie), édité par *Les Techniques de l'Ingénieur*, 21, rue Cassette, 75006 Paris. Tél. : (1) 42.22.35.50. Fax : (1) 45.49.35.32.

PRODUCTION DE L'ACIDE SULFURIQUE

A partir des gaz anhydres, la fabrication de l'acide sulfurique nécessite plusieurs étapes :

- la conversion de SO_2 en SO_3 ,
- l'absorption de SO_3 dans l'acide.

a) Conversion de SO_2 en SO_3

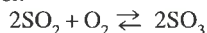
Cette opération est effectuée dans un appareil appelé convertisseur, équipé de plusieurs lits successifs de catalyseur. Le catalyseur est constitué d'un support de grande porosité (Kieselguhr, gel de silice...) possédant une surface très importante sur laquelle est déposée la phase active : du pentoxyde de vanadium (V_2O_5) dont la concentration varie de 5 à 10 % en masse.

Au catalyseur est ajouté un promoteur qui en augmente l'activité : il s'agit de sulfate de potassium (ou de césium maintenant).

La phase active est un mélange fondu constitué par des composés vanadium-soufre dissous dans le pyrosulfate de potassium formé à la surface des pores du support inerte.

Le catalyseur est utilisé soit sous forme extrudée (bâtonnets de 6 à 8 mm de diamètre pour 10 mm de longueur), soit en anneaux de 10 mm de diamètre extérieur, 5 mm de diamètre intérieur et 15 mm de longueur, pour une perte de charge plus faible du circuit gazeux.

La réaction de conversion



est une réaction équilibrée qui peut être décomposée de la façon suivante :

- diffusion de SO_2 et de l'oxygène à la surface du catalyseur,
- cheminement dans les pores du catalyseur,
- adsorption sur les centres actifs (chimisorption),
- réaction chimique de SO_2 absorbé avec O_2 ,
- cheminement en sens inverse à travers les pores,
- désorption des produits de réaction,
- diffusion dans le flux gazeux.

La constante d'équilibre de la réaction d'oxydation est telle que

$$K_p = \frac{(P_{\text{SO}_3})}{(P_{\text{SO}_2}) (P_{\text{O}_2})^{1/2}} \text{ en Pa}^{-1/2}$$

avec
$$\ln K_p = \frac{11\,373}{T} - 10,75$$

Il est possible de tracer une courbe théorique d'équilibre de conversion en fonction de la température.

L'augmentation de la pression, la réduction de la concentration en SO_2 ainsi que l'élimination intermédiaire du SO_3 déjà formé sont des moyens permettant d'accroître le rendement de conversion.

La courbe de la *figure 1* correspond à un gaz issu de la combustion du soufre et contenant initialement 10 % de SO_2 , 11 % d' O_2 et 79 % de N_2 (en volume). L'oxydation de SO_2 est effectuée dans un convertisseur équipé de 4 lits de catalyse.

Les gaz doivent arriver à 430 °C sur le 1er lit, l'amorçage de la réaction exothermique entraînant une montée en température jusqu'à un équilibre à 600 °C correspondant à 60 % du SO_2 converti en SO_3 .

La poursuite de la conversion nécessite un refroidissement à 430 °C avant introduction sur le 2e lit où l'on atteint 84 % de conversion. De même pour le 3e lit où la conversion atteint 94 % et le 4e où elle atteint 98 %.

Cet exemple illustre une unité dite "simple absorption".

Depuis les années 70, un rendement de 98 % n'est plus considéré comme suffisant et les nouvelles unités construites doivent atteindre des rendements de 99,6 %. Pour obtenir ce résultat, on utilise le procédé dit "double absorption" qui permet, par une absorption intermédiaire du SO_3 déjà formé, généralement à la sortie du 3e lit de conversion, de déplacer l'équilibre de conversion vers une plus grande oxydation du SO_2 restant (cf. *figure 1*)

Un schéma de principe de telles unités qui minimisent les rejets de SO_2 dans l'atmosphère est donné sur la *figure 2*.

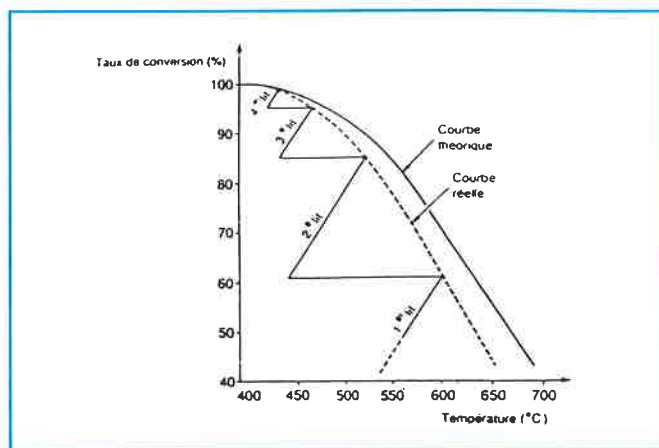
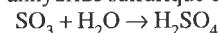


Figure 1 - Courbes d'équilibre de conversion de SO_2 issu de la combustion de soufre en SO_3 dans un convertisseur équipé de 4 lits de catalyse.

b) Absorption de SO_3

La transformation de l'anhydride sulfurique en acide sulfurique :



s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur (136 kJ/mol).

En théorie, l'absorption de SO_3 dans l'eau est très rapide et totale, mais, en réalité, elle n'est pas complète pour la raison suivante : le dégagement de chaleur provoque la vaporisation d'une partie de l'eau, qui se combine avec SO_3 pour former H_2SO_4 à l'état vapeur.

Cet acide, du fait de sa faible pression de vapeur, se condense sous forme de très fines gouttelettes qui restent en suspension dans le courant gazeux et ne sont pas piégées dans l'eau.

En pratique, l'absorption de SO_3 est réalisée dans l'acide sulfurique concentré (97,5 à 99 % en masse) à une température de 70 à 100 °C. Le débit d'acide d'absorption doit être suffisant pour que la concentration en pied de colonne d'absorption ne dépasse pas 99,5 %.

La qualité commerciale de l'acide est généralement comprise entre 92 et 98,5 % en masse. La mise à titre de l'acide est réalisée par injection d'eau suivie d'un refroidissement au-dessous de 40 °C avant stockage.

La capacité des ateliers sulfuriques est passée de quelques centaines de tonnes par jour avant 1970 à plus de 2 000 t/j pour les unités les plus importantes aujourd'hui.

Matériaux

Les progrès technologiques permettent d'employer aujourd'hui des alliages en remplacement de la fonte ou des équipements briquetés.

L'acier est utilisé pour des lignes de transfert et le stockage de l'acide concentré froid. Il faut toutefois éviter des vitesses supérieures à 1 m/s qui élimineraient la couche passivante de sulfate de fer qui protège l'acier de la corrosion.

L'acide concentré chaud (60 à 110 °C) est transféré dans des lignes en fonte ductile, en alliages à base de chrome et de nickel, ou en acier inoxydable standard (17 % Cr et 12 % Ni) protégé anodiquement.

Les colonnes de séchage et d'absorption sont en acier briqueté. Depuis quelques années, toutefois, des alliages riches en nickel, chrome et silicium sont utilisés en remplacement de l'acier briqueté. Les réfrigérants d'acide sont de type tubulaire ou à plaques en acier inoxydable protégé anodiquement ou en alliage de meilleure résistance à la corrosion sans protection anodique.

Pour les circuits de gaz, les gaines et les échangeurs gaz-gaz sont en acier, souvent aluminisé pour éviter la formation d'écailles.

Les convertisseurs sont construits en acier inoxydable, quelquefois avec des échangeurs gaz-gaz incorporés.

L'acide de concentration plus faible à basse température peut être transporté et stocké dans des équipements en plastique (PVC et polypropylène peuvent convenir).

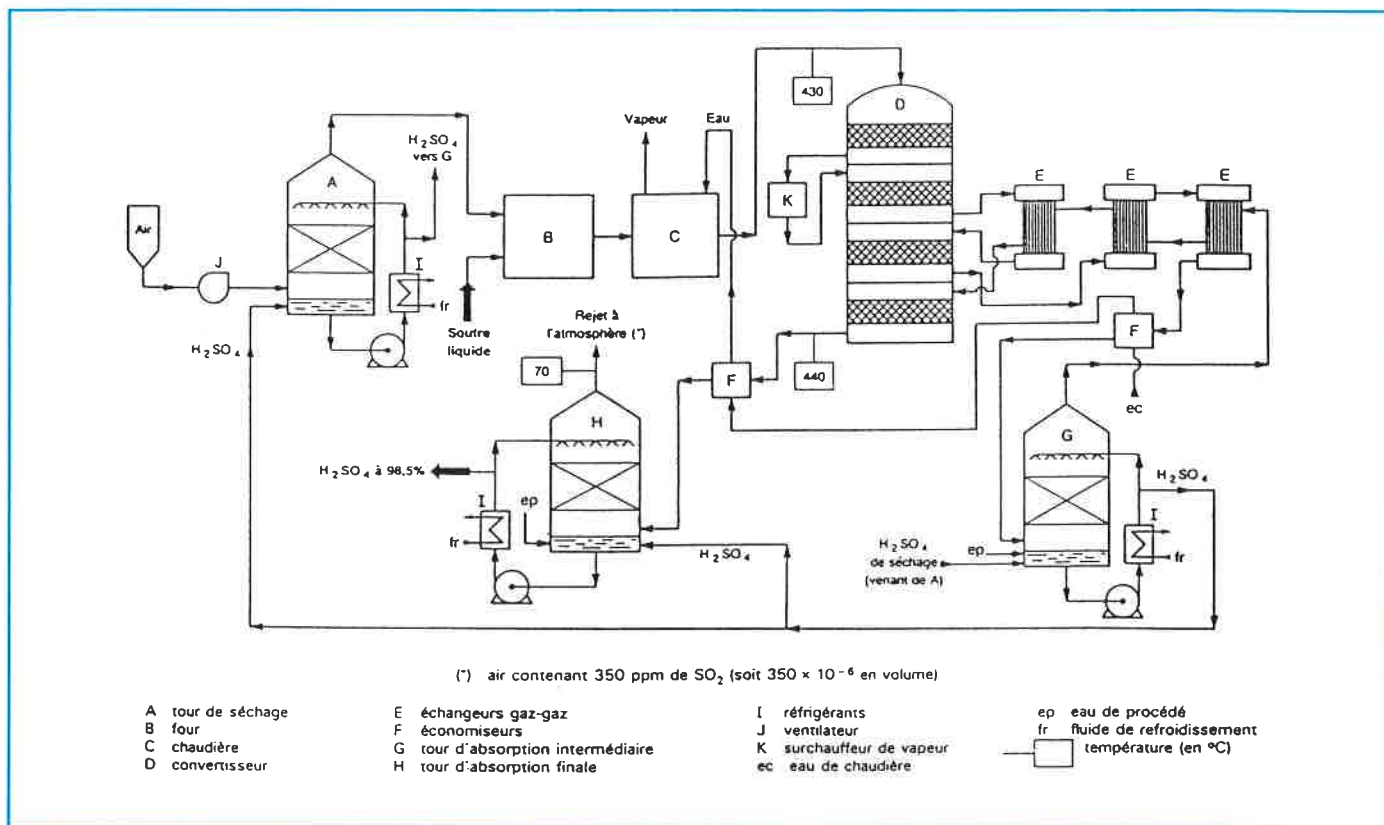


Figure 2 - Procédé "double absorption" à partir de soufre.

Energie

La fabrication de l'acide sulfurique est excédentaire en énergie. En considérant la production à partir du soufre, on peut décomposer l'énergie thermique dégagée par les réactions de la façon suivante :

Réaction considérée	-ΔH en kJ par kg H ₂ SO ₄
Combustion S + O ₂ → SO ₂	3 026
Conversion SO ₂ + 1/2 O ₂ → SO ₃	1 004
Absorption SO ₃ + H ₂ O → H ₂ SO ₄	1 390
Dilution de l'acide et séchage de l'air.....	251

soit une énergie totale dégagée de 5 671 kJ par kg H₂SO₄ produit. La majeure partie de cette énergie est récupérée sous forme de vapeur surchauffée utilisable pour l'entraînement de turbomachines (soufflantes, pompes d'alimentation des chaudières et alternateur). Le plus souvent, on ne récupère que les enthalpies de combustion et de conversion. Cependant, les progrès technologiques réalisés en matière de résistance des matériaux à l'acide sulfurique concentré chaud permettent de récupérer aussi la chaleur d'absorption directement dans une chaudière produisant de la vapeur à basse pression (3 à 10 bar).

Environnement

L'évolution vers une réduction de plus en plus sévère des rejets dans l'atmosphère a amené les producteurs d'acide à utiliser de plus en plus la double absorption dans les nouvelles unités et à transformer les anciennes unités fonctionnant en simple absorption.

Les problèmes d'environnement concernent les rejets dans l'atmosphère de gaz pouvant contenir des quantités trop importantes de SO₂ ou pouvant générer des brouillards sulfuriques.

Les unités construites après 1970, fondées sur la double absorption, ne posent pas de problèmes puisque leurs rejets en SO₂ sont faibles (350 ppm).

Pour les unités construites antérieurement à 1970, plusieurs solutions existent, permettant de réduire les rejets de SO₂ :

- la transformation en double absorption par addition des équipements correspondants ;
- l'abattage de SO₂ dans les gaz de queue avec de la chaux, de l'ammoniaque ou de la soude mais en générant un sous-produit liquide ou solide quelquefois valorisable ;
- l'oxydation directe de SO₂ en H₂SO₄ avec ou sans catalyseur.

Cependant, l'émission d'un brouillard sulfurique à la sortie de la cheminée est un phénomène connu qui peut avoir différentes origines. Nous avons vu que l'absorption de SO₃ ne pouvait pas se faire directement dans l'eau pour des raisons de formation de gouttelettes extrêmement fines qui restent dans le courant gazeux. Il en est de même si les gaz contiennent des quantités excessives d'humidité : leur refroidissement au-dessous du point de rosée entraîne la formation d'un brouillard qui n'est pas arrêté lors de l'étape d'absorption.

Un moyen d'éliminer ou de réduire très sensiblement l'émission du panache résultant de ce brouillard consiste à installer des dévésiculateurs de haute efficacité en sortie de la tour d'absorption.

Investissements

Les ordres de grandeur estimés en 1992 sont les suivant :

- . 150 MF pour une unité "double absorption" de 1 000 t/j à partir du soufre ;
- . 300 MF pour une unité "double absorption" de 1 000 t/j à partir d'acide à régénérer.

H₂SO₄

Propriétés physico-chimiques

Masse molaire : 98,08
 Température de fusion : 10,49 °C
 Température d'ébullition : 290 °C.
 Densité : d = 1,836 à 15 °C.

Concentrations commerciales : 92 à 98,5 % en masse.

L'acide sulfurique est un liquide incolore, inodore, visqueux. C'est un produit oxydant et déshydratant. Il réagit vivement avec de nombreuses matières organiques, les métaux en poudre, les carbures, les chlorates, les chromates, les nitrates, etc., en produisant une très grande quantité de chaleur. La réaction peut être explosive.

Si l'on verse de l'eau sur de l'acide sulfurique concentré, celui-ci "explose" littéralement ; cette réaction violente et dangereuse est accompagnée de projections de liquide.

Les principaux métaux usuels sont attaqués par l'acide sulfurique avec dégagement d'hydrogène. L'acide dilué attaque le zinc, le fer, certaines fontes et le cuivre, mais n'a pas d'action sur le plomb.

Concentré à froid, il n'a pas d'action sur le fer, l'acier, la fonte. A chaud, presque tous les métaux sont attaqués.

Toxicologie

L'acide sulfurique peut provoquer des lésions au niveau de la peau, des yeux, des voies respiratoires et des dents. En cas de projection sur la peau, procéder immédiatement à un lavage abondant et prolongé à l'eau (pour les yeux) ou mieux avec une solution neutralisante (par exemple, la triéthanolamine à 5-10 %).

En cas d'ingestion, faire boire des grandes quantités d'eau et hospitaliser d'urgence.

En cas de dégagement ou de déversement accidentel, abattre les vapeurs par pulvérisation d'eau ; diluer et neutraliser les flaques par un carbonate alcalin.

La valeur limite d'exposition (VLE) (pour 8 h/j) recommandée par l'INRS est de 1 mg/m³ d'air.

Risques d'incendie et d'explosion

L'acide sulfurique est ininflammable.

Cependant, la corrosion métallique par H₂SO₄ peut être la cause d'un dégagement d'hydrogène inflammable et explosible.

En cas d'incendie, le moyen d'extinction recommandée est l'extincteur à poudre ; ne pas utiliser d'eau.

Stockage et manipulation

Consignes applicables aux liquides corrosifs

Stockage : à l'extérieur, loin des sources de chaleur, en réservoirs bien fermés et citernes munis d'évents avec déshydrateur. A l'ouverture, ne pas fumer et prohiber les points d'ignition.

Matériau d'emballage : acier ordinaire ou acier inoxydable.

Précautions particulières de manipulation :

- port de gants obligatoire et, éventuellement, bottes, vêtements de protection antiacide et visière ;
- postes d'eau à proximité, douches et fontaines oculaires ;
- ventilation des locaux et aspiration des vapeurs d'acide sur les postes de travail ;
- interdiction de fumer.

Production*

	Production annuelle (en kt)	
	en 1980	en 1992
France	4 950	3 000
Europe de l'Ouest	27 300	19 000
États-Unis	39 100	40 000
Monde.....	142 400	150 000

	Répartition (en %) de la consommation mondiale en 1992 en fonction des matières premières		
	Soufre	Pyrites	Autres
France.....	82	0	18
Europe de l'Ouest	44	21	35
Etats-Unis	90	0	10
Monde.....	64	16	20

Prix de vente

En 1993, le prix départ usine était de 400 F/t. Des réductions peuvent être consenties pour des contrats de longue durée. Pour ce type de contrat, le prix de vente est étroitement lié au prix du soufre.

Principales utilisations*

En France, les usages étaient approximativement répartis, en 1992, comme suit :

engrais.....	50 %
acide phosphorique non agricole.....	6 %
oxyde de titane.....	11 %
acide fluorhydrique.....	5 %
textiles artificiels (rayonne).....	-
sidérurgie (décapage des métaux), traitement minerais (uranium, etc.).....	3 %
divers.....	25 %

Producteurs*

En France, les principaux producteurs sont les consommateurs d'acide sulfurique, c'est-à-dire :

- les producteurs d'engrais :
Elf Atochem, Société Chimique de la Grande Paroisse,
- les fabricants d'oxyde de titane :
Thann et Mulhouse, Tioxyde
- les métallurgistes :
Métaleurop, Union Minière
- les chimistes :
Rhône-Poulenc, lui-même fortement intégré.

* Source : Syndicat National Professionnel de la Chimie Minérale