

Acide sulfurique



par **Hervé CLÉMENT**
Ingénieur ESCOM
Responsable Procédé
Rhône-Poulenc Chimie

1. Fabrication	J 6 095 - 2
1.1 Historique	— 2
1.2 Chambres de plomb	— 2
1.3 Évolution du procédé	— 2
1.4 Procédé de contact	— 2
2. Procédé de contact	— 2
2.1 Principe	— 2
2.2 Purification et séchage des gaz	— 2
2.2.1 À partir du soufre	— 2
2.2.2 À partir de sulfures métalliques	— 3
2.2.3 À partir d'acide sulfurique résiduaire	— 3
2.2.4 À partir de sulfure d'hydrogène	— 3
2.3 Production de l'acide sulfurique	— 3
2.3.1 Conversion de SO ₂ en SO ₃	— 4
2.3.2 Absorption de SO ₃	— 5
2.3.3 Dilution de l'acide	— 5
2.4 Matériaux	— 5
2.5 Énergie	— 7
2.6 Environnement	— 7
2.6.1 Ateliers nouveaux	— 7
2.6.2 Ateliers anciens	— 7
2.6.3 Brouillard sulfurique	— 7
2.7 Investissements	— 8
3. Fiche produit	— 8
Références bibliographiques	— 9

L'acide sulfurique a souvent été considéré comme un baromètre de l'activité industrielle. On trouve difficilement un article du commerce qui, à un moment ou à un autre de sa fabrication, n'ait été en contact avec de l'acide sulfurique.

1. Fabrication

1.1 Historique

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 établissait certaines de ses propriétés. Libavius présentait différentes méthodes de préparation en 1595. L'utilisation du salpêtre dans la fabrication fut considérée comme un progrès (1666). En 1740, Ward commençait une production à *grande échelle* en Angleterre en brûlant du soufre en présence de salpêtre.

1.2 Chambres de plomb

Introduites en 1746 pour fabriquer l'acide nécessaire au blanchiment du textile, les premières chambres 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.

Le principe des chambres de plomb est extrêmement compliqué et fait appel à un nombre important de réactions chimiques dont les mécanismes ne sont pas tous bien connus. On peut le décomposer en plusieurs étapes.

— Dissolution de l'anhydride sulfureux SO_2 dans l'acide sulfurique mouillant le garnissage des tours.

— Oxydation de l'anhydride sulfureux en solution sous l'action de l'acide nitreux qui le transforme en acide sulfurique et libère l'oxyde azotique NO qui se dégage du liquide.

— Oxydation de l'oxyde azotique par l'oxygène de l'air et transformation en anhydride azoteux en phase gazeuse.

— Absorption de l'anhydride azoteux par l'acide d'arrosage sous forme d'acide nitrosulfurique.

L'ensemble de ce cycle se décompose en :

- une réaction homogène en phase gazeuse ;
- deux réactions d'absorption ;
- une réaction en phase liquide.

1.3 Évolution du procédé

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 dans le procédé des chambres de plomb.

L'utilisation des chambres de plomb ne se rencontre plus maintenant que pour quelques petites installations, dans le traitement de gaz à très faible teneur en SO_2 .

1.4 Procédé de contact

Découvert en 1831 en Angleterre, il s'agissait de 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, début du développement du procédé de contact.

Le **catalyseur au pentoxyde de vanadium** apparaît en 1913 (BASF) et remplace progressivement le catalyseur au platine pour son insensibilité aux poisons.

C'est le procédé universellement utilisé de nos jours dans la production de l'acide sulfurique.

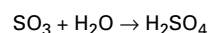
Ce qui suit est donc la description du procédé de contact utilisant comme catalyseur le pentoxyde de vanadium, pour l'obtention d'acide concentré.

Il ne traite pas les différents procédés de concentration consistant à éliminer l'eau d'un acide dilué.

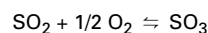
2. Procédé de contact

2.1 Principe

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

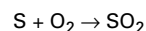


L'anhydride sulfurique est obtenu par oxydation de l'anhydride sulfureux SO_2 dans un convertisseur contenant un catalyseur dont le principe actif est le pentoxyde de vanadium (V_2O_5). La réaction correspondante est la suivante :

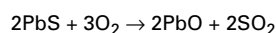
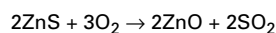
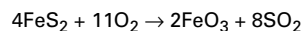


Quant à SO_2 , il peut provenir de différentes sources. Citons les principales :

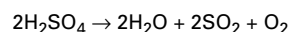
— la **combustion du soufre** :



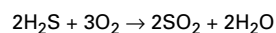
— le **grillage de sulfures métalliques** comme la pyrite (sulfure de fer), la blende (sulfure de zinc), la galène (sulfure de plomb) :



— la **décomposition d'acides résiduels** dans un four :



— la **combustion de sulfure d'hydrogène** (H_2S) :



Il faut noter que l'acide sulfurique produit lors du grillage de la blende ou de la galène est un coproduit dans la production du métal Zn ou Pb.

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 que la source de SO_2 est le soufre, un sulfure métallique ou H_2S .

2.2 Purification et séchage des gaz

2.2.1 À partir du soufre

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).

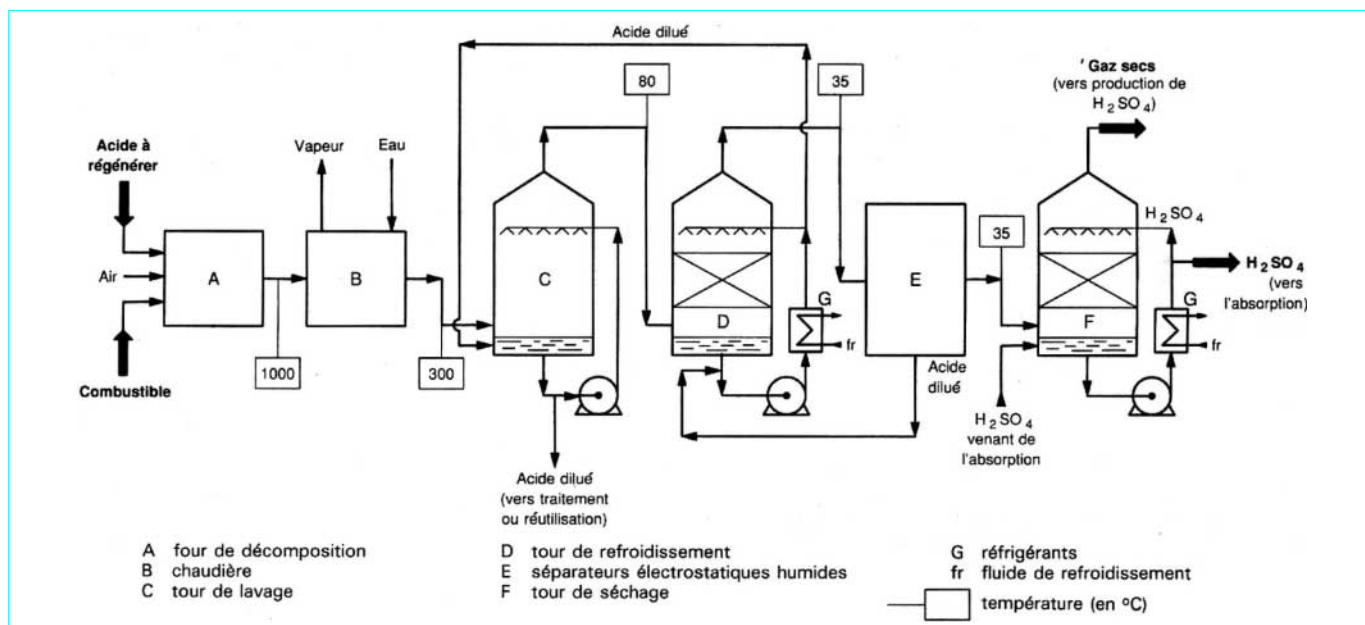


Figure 2 – Régénération d'acide sulfurique (se référer aux figures 5 ou 7 pour l'acide sulfurique vers l'absorption)

2.3.1 Conversion de SO₂ en SO₃

2.3.1.1 Catalyseur

Depuis plusieurs décennies, 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 (Kielselguhr, gel de silice...) possédant une surface très importante sur laquelle est déposé la phase active : du **pentoxyde de vanadium** (V₂O₅) dont la concentration varie de 5 à 10 % en masse.

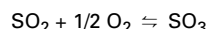
Au catalyseur est ajouté un promoteur qui en augmente l'activité : il s'agit de **sulfate de potassium**.

Les évolutions les plus récentes concernent l'utilisation de **césium** en remplacement partiel du potassium pour une activité plus importante à température moins élevée.

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 SO₂ et de l'oxygène à la surface du catalyseur ;
- cheminement dans les pores du catalyseur ;
- adsorption sur les centres actifs (chimisorption) ;
- réaction chimique de SO₂ absorbé avec O₂ ;
- cheminement en sens inverse à travers les pores ;
- désorption des produits de réaction ;
- diffusion dans le flux gazeux.

2.3.1.2 Théorie de la réaction de conversion

La constante d'équilibre de la réaction d'oxydation est :

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

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

À partir de ces deux relations, il est possible de tracer une courbe théorique d'équilibre de conversion en fonction de la température (article *Production de Trioxyde de soufre* [J 4 030] dans ce traité).

L'augmentation de la pression, la réduction de la concentration en SO₂ ainsi que l'élimination intermédiaire du SO₃ déjà formé sont des moyens permettant d'accroître le rendement de conversion.

2.3.1.3 Pratique industrielle

La courbe de la figure 3 correspond à un gaz issu de la combustion du soufre et contenant initialement 10 % de SO₂, 11 % d'O₂ et 79 % de N₂ (en volume). L'oxydation de SO₂ est effectuée dans un convertisseur équipé de 4 lits de catalyse.

Les gaz doivent arriver à 430 °C sur le 1^{er} lit, l'amorçage de la réaction exothermique entraînant une montée en température jusqu'à un équilibre à 600 °C correspondant à 60 % du SO₂ converti en SO₃.

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

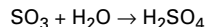
Cet exemple illustre une unité dite « **simple absorption** » (figures 4 et 5).

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 SO₃ déjà formé, généralement à la sortie du 3^e lit de conversion, de déplacer l'équilibre de conversion vers une plus grande oxydation du SO₂ restant (figure 3).

Le schéma de principe de telles unités qui minimisent les rejets de SO₂ dans l'atmosphère est donné sur les figures 6 et 7.

2.3.2 Absorption de SO₃

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 SO₃ 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 SO₃ pour former H₂SO₄ 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.

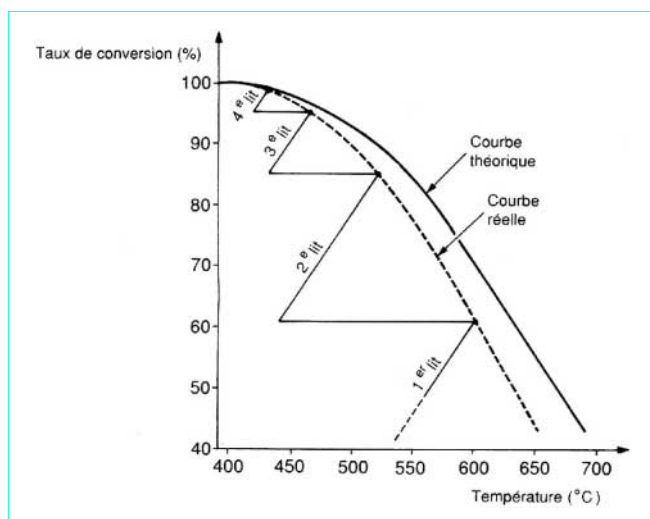


Figure 3 – Courbes d'équilibre de conversion de SO₂ issu de la combustion de soufre en SO₃ dans un convertisseur équipé de 4 lits de catalyse

En pratique, l'absorption de SO₃ 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 %.

2.3.3 Dilution de l'acide

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.

2.4 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).

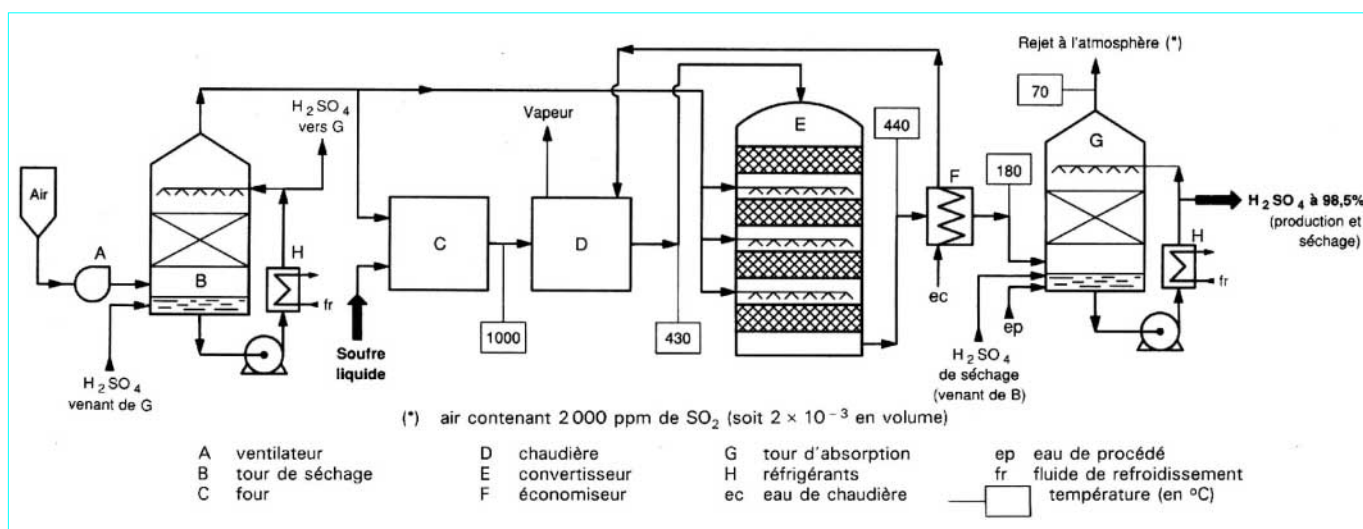


Figure 4 – Procédé « simple absorption » à partir de soufre

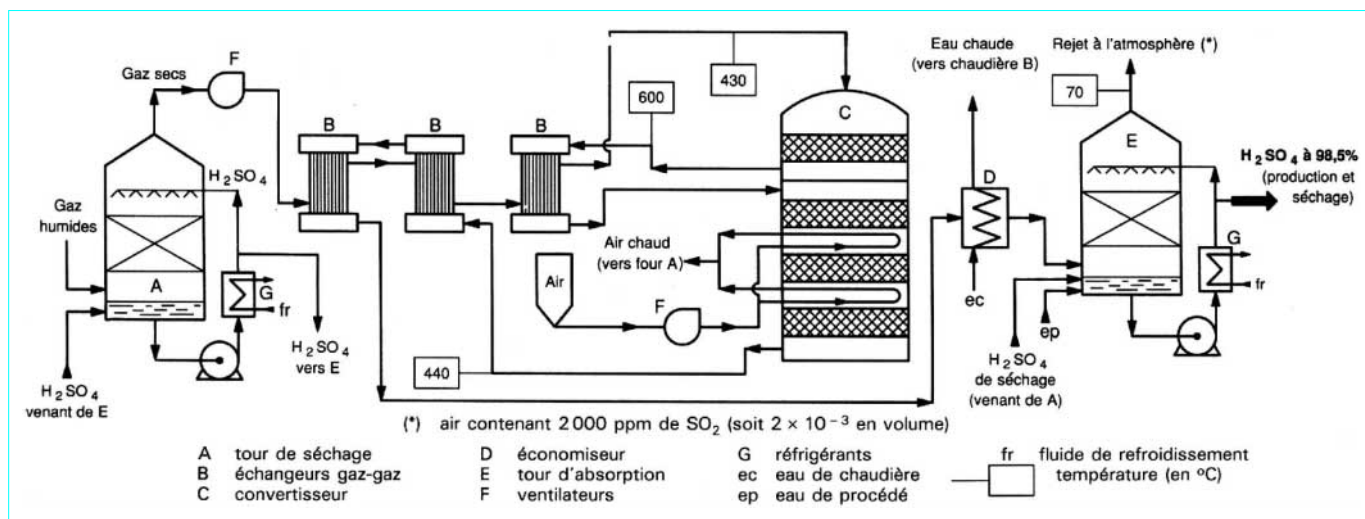


Figure 5 – Procédé « simple absorption » à partir de gaz issus du grillage d'un sulfure métallique ou de décomposition d'acide
 (se reporter aux figures 1 et 2 pour l'eau chaude vers la chaudière B et l'air chaud vers le four A)

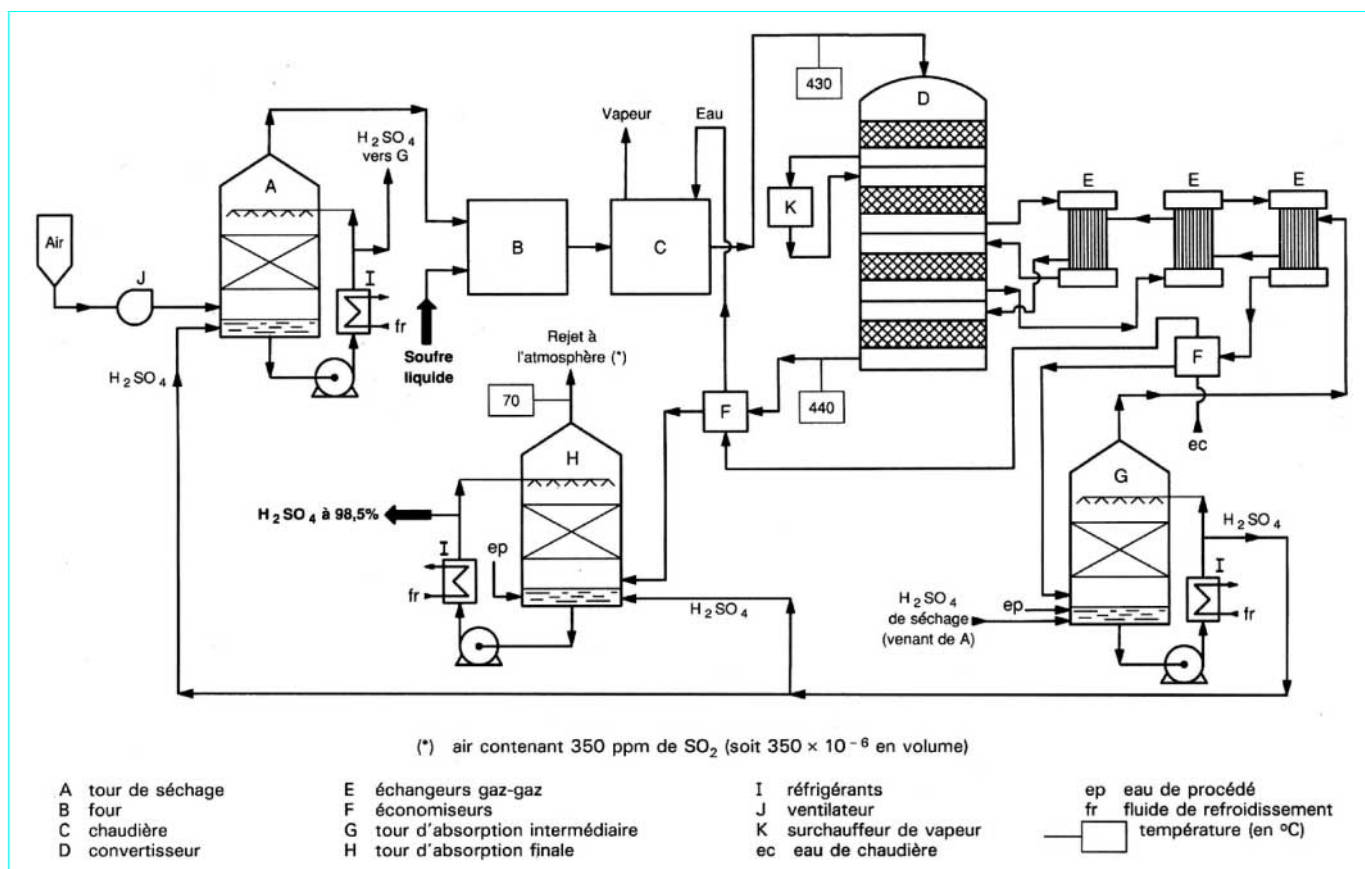


Figure 6 – Procédé « double absorption » à partir de soufre

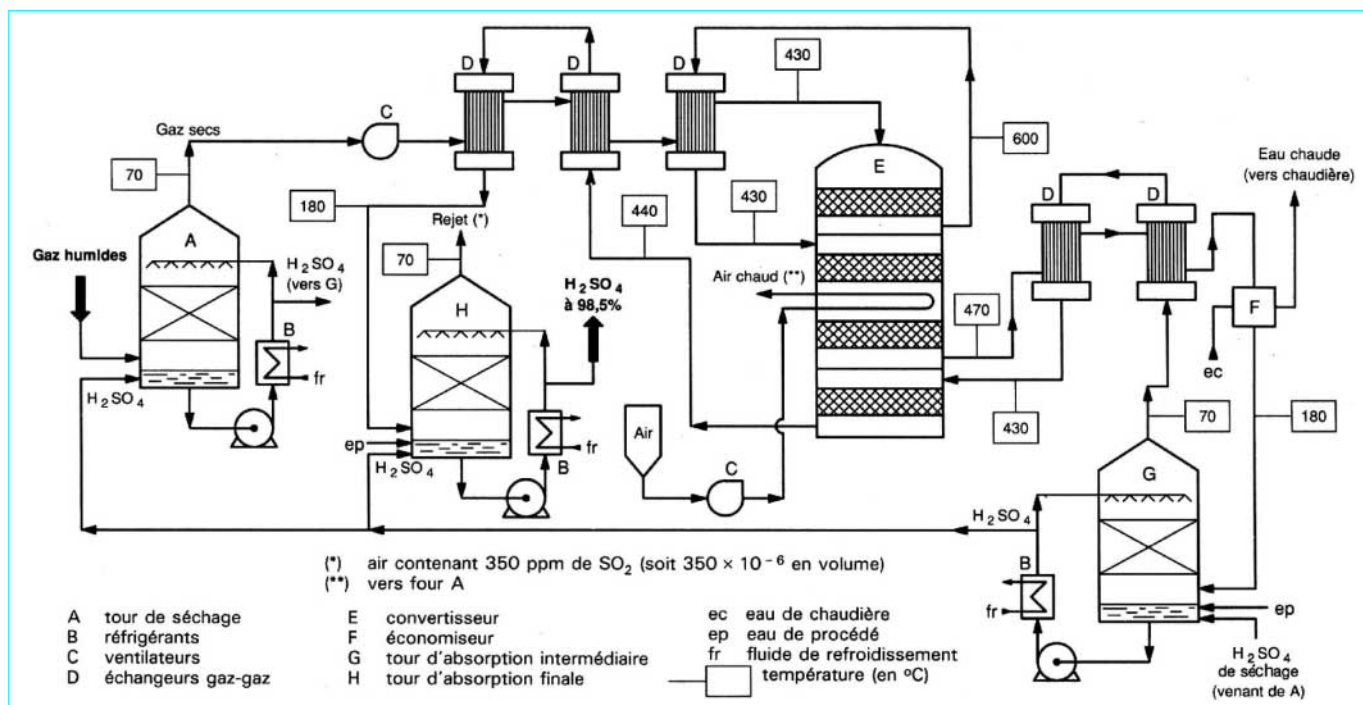


Figure 7 – Procédé « double absorption » à partir de gaz issus du grillage d'un sulfure métallique ou de décomposition d'acide (se reporter aux figures 1 ou 2 pour l'air chaud vers le four A et pour les gaz humides)

2.5 Énergie

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

Réaction considérée		$-\Delta H$ (en kJ par kg H ₂ SO ₄)
Combustion	$S + O_2 \rightarrow SO_2$	3 026
Conversion	$SO_2 + 1/2 O_2 \rightarrow SO_3$	1 004
Absorption	$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$	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).

2.6 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.

2.6.1 Ateliers nouveaux

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

2.6.2 Ateliers anciens

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.

2.6.3 Brouillard sulfurique

L'essentiel des rejets d'une unité sulfurique est constitué par SO₂. 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, dans le paragraphe 2.3.2, 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 ne sera 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.

De même, une mauvaise absorption de SO_3 se traduit, dès la sortie de celui-ci à la cheminée, par un panache résultant de la réaction de SO_3 avec l'humidité de l'air.

2.7 Investissements

Les ordres de grandeur estimés en 1992 sont les suivants :

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

3. Fiche produit

■ Propriétés physico-chimiques

Masse molaire : 98,08.
 Température de fusion : 10,49 °C.
 Température d'ébullition : 290 °C.
 Densité : $d_4^{15} = 1,836$ 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. À 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 : l'élévation de température augmente les effets du produit.

● **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 de 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**.

■ Risque d'incendie et d'explosion

L'acide sulfurique est ininflammable.

Cependant, la corrosion métallique par H_2SO_4 peut être la cause d'un **dégagement d'hydrogène inflammable est explosible**.

En cas d'incendie, le moyen d'extinction recommandé 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. À 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 mondiale

Production annuelle (en kt)		
	en 1980	en 1991
France	4 950	3 750
Europe de l'Ouest	27 300	23 100
États-Unis	39 100	37 600
Monde	142 400	155 700

Répartition (en %) de la consommation mondiale en 1990 en fonction des matières premières

	Soufre	Pyrites	Autres
France	85	0	15
Europe de l'Ouest	47	24	29
États-Unis	89	0	11
Monde	65	16	19

■ Prix de vente

En 1991, le prix départ usine était de 450 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

Elles varient en fonction du niveau d'industrialisation du pays et de l'importance de son agriculture.

En France, les usages étaient approximativement répartis en 1990 comme suit :

- engrais 38 % ;
- acide phosphorique non agricole 15 % ;
- oxyde de titane 10 % ;
- acide fluorhydrique 5 % ;
- textiles artificiels (rayonne) 3 % ;
- sidérurgie (décapage des métaux) 2 % ;
- traitement minerais (uranium, etc.) 2 % ;
- divers 25 %.

**Répartition de la consommation annuelle en 1990
par types d'utilisation**

	Engrais		Autres (kt)	Total (kt)
	(kt)	(%)		
France	1 350	38	2 200	3 550
Europe de l'Ouest	9 800	42	13 300	23 100
États-Unis	29 000	70	12 500	41 500
Monde	97 800	62	60 700	158 500

■ **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, Hydro-Azote ;
- les **fabricants d'oxyde de titane** : Thann et Mulhouse, Tioxyde ;
- les **métallurgistes** : Métaleurop, Vieille-Montagne ;
- les **chimistes** : Rhône-Poulenc, lui-même fortement intégré.

Références bibliographiques

- [1] *L'acide sulfurique*. Syndicat National Professionnel de la Chimie (1990).
- [2] PACQUIEZ (P.). – *Évolution de la fabrication de l'acide sulfurique pendant les trente dernières années*. L'Industrie chimique (extraits) (1960 à 1963).
- [3] DUECKER (W.W.) et WEST (J.R.). – *The manufacture of sulfuric acid*. Robert E. Krieger Publishing (1959).