

## CHAPITRE 2 : FABRICATION INDUSTRIELLE DE L'ACIDE SULFURIQUE

---

### I. INTRODUCTION

#### I.1. Définition

L'acide sulfurique de formule  $H_2SO_4$  est un produit industriel de première importance, qui trouve de très nombreuses applications dans les industries chimiques, sa préparation peut être considérée comme l'industrie de base de la chimie minérale.

Sa production dépassait déjà 10 Mt (millions de tonnes) au début du XX<sup>e</sup> siècle, atteignait 38 Mt en 1955, 160Mt en 1990 et 180Mt à nos jours.

L'acide sulfurique est produit principalement à partir du dioxyde de soufre, suivant deux procédés :

- procédé dit « de contact »
- procédé dit « des chambres de plomb ».

#### I.2. Dénomination

L'acide sulfurique peut également s'appeler :

- Trioxyde de soufre (sous sa forme solide)
- Oléum (acide sulfurique anhydre saturé en trioxyde de soufre)
- Acide sulfurique (sous sa forme liquide aqueuse)
- Vitriol ou huile de vitriol (en raison de son aspect vitreux)
- « Acide de batterie »
- Sulfate de dihydrogène

#### I.3. Utilisation

Les applications de l'acide sulfurique dans l'industrie sont nombreuses et diverses car le soufre intervient dans de nombreuses fabrications. Comme domaines, on peut citer :

- Production de l'acide phosphorique
- les engrais minéraux (superphosphate)
- la préparation des métaux

- le raffinage du pétrole
- les détergents, les insecticides et fongicides
- les colorants
- les tissus
- les matières plastiques
- les explosifs

L'acide sulfurique est vraiment l'acide le plus utilisé. Il est employé comme solvant, comme déshydratant, comme catalyseur, comme absorbant et bien sûr comme réactif. Il est utilisé en concentration diluée à fumante, le choix dépendant des applications. Il est souvent récupéré et réutilisé.

#### ***1.4. Propriétés***

L'acide sulfurique anhydre, liquide incolore, inodore et plus ou moins visqueux selon sa concentration, de poids spécifique 1,83 à + 15 °C, se solidifie à + 10,35 °C et forme plusieurs hydrates de formule générale  $H_2SO_4 \cdot nH_2O$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 6$ ). La température de solidification varie de façon importante avec le degré d'hydratation, bouillant à 320 °C, qui contient environ 98 % d'acide pur. C'est ce mélange qui constitue l'acide concentré du commerce ; de densité 1,84, il marque 66 °B.

Le degré Baumé français est défini par la formule :

$$^{\circ}Be = 144,3 - \frac{144,3}{\text{poids spécifique}}$$

L'addition d'eau à l'acide sulfurique produit un dégagement de chaleur considérable, en même temps qu'une contraction du volume total. Mis en contact avec la peau, l'acide pur occasionne de sérieuses brûlures. En conséquence, il faut avoir soin de verser lentement l'acide dans l'eau ; l'opération inverse provoque une réaction extrêmement violente avec projection d'acide.

Tableau N°2.1 : propriétés physique de l'acide sulfurique

<b>Masse molaire</b>	<b>98,08 g.mol<sup>-1</sup></b>
<b>Température d'ébullition</b>	337°C
<b>Température de fusion</b>	10,31°C
<b>Tension de vapeur</b>	0,0001 mbar à 20°C
<b>Densité (20°C)</b>	1,8305 g/cm <sup>3</sup> (100 %) 1,8361 g/cm <sup>3</sup> (98 %) 1,3028 g/cm <sup>3</sup> (40 %) 1,1398 g/cm <sup>3</sup> (20 %)

## II. PROCEDE DE FABRICATION PAR LE PROCEDE DE CONTACT

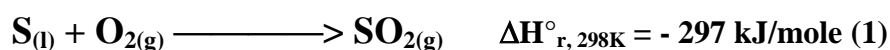
### II.1. Principe du procédé de fabrication

Aujourd'hui, la **production en grand** d'acide sulfurique est réalisée presque exclusivement selon le **procédé de contact** qui consiste à faire passer des gaz chargés d'anhydride sulfureux sur un catalyseur au vanadium.

Le processus de fabrication de l'acide sulfurique se résume principalement en trois phases, la combustion, l'oxydation et l'absorption :

- Première étape : fabrication de SO<sub>2</sub>.

Par combustion, entre 900 et 1100°C, de soufre liquide est pulvérisé en fines gouttelettes dans de l'air sec en excès :

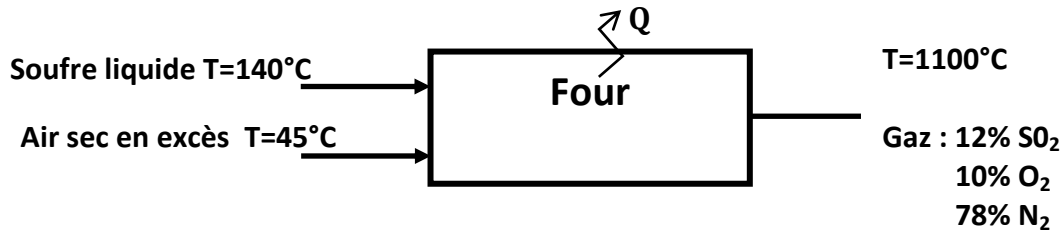


La combustion du soufre s'effectue sans imbrûlés grâce à un excès d'air préalablement séché.

La composition volumique des gaz à la sortie des fours est la suivante :

- 12 % de SO<sub>2</sub>
- 10% de O<sub>2</sub>
- 78% de N<sub>2</sub>

L'oxydation du soufre est une réaction très exothermique. La récupération de cette chaleur se fait à travers une chaudière.



- Deuxième étape : formation de SO<sub>3</sub> par le procédé de contact (ou procédé Bayer).

L'anhydride sulfurique est obtenu par oxydation de l'anhydride sulfureux SO<sub>2</sub> dans un convertisseur contenant un catalyseur dont le principe actif est le pentoxyde de vanadium (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). La réaction correspondante est la suivante :



L'oxydation est fortement exothermique, la réaction amorcée à environ 430°C atteint rapidement 600°C. Avant introduction dans le lit suivant, le gaz formé est refroidi à 430°C. Environ 60 % de cette énergie est utilisée pour produire de la vapeur d'eau.

La réaction étant équilibrée, le taux de conversion, exprimé en % mesure le rapport du nombre de molécule de SO<sub>3</sub> formées au nombre de molécule de SO<sub>2</sub> présentes le gaz d'alimentation de convertisseur. Il est défini comme suit :

$$\text{Taux de conversion } X = \frac{\text{SO}_2(\text{Entrée}) - \text{SO}_2(\text{Sortie})}{\text{SO}_2(\text{entrée})} \times 100 \quad (\%)$$

Tableau d'avancement de la réaction :

	SO <sub>2</sub>	+	1/2 O <sub>2</sub>	$\rightleftharpoons$	SO <sub>3</sub>	Totale
à t=0	n <sub>0</sub>		n <sub>0</sub> /2		0	3/2n <sub>0</sub>
∇ t	n <sub>0</sub> -ξ		n <sub>0</sub> /2-ξ/2		ξ	(3n <sub>0</sub> -ξ)/2
∇ t	n <sub>0</sub> (1-X)		(1-X).n <sub>0</sub> /2		n <sub>0</sub> .X	(3-X)n <sub>0</sub> /2

n<sub>0</sub> : nombre de mole initiale de SO<sub>2</sub>

X : taux de conversion

$$\xi = \frac{n_{i0} \cdot X}{\gamma_i} = n_0 \cdot X \quad \text{: Avancement de réaction}$$

γ<sub>i</sub> : coefficient stœchiométrique de constituant i

A pression constante P, l'équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre K<sub>p</sub>  
D'après la loi d'action de masse :

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_{SO_3}}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_{SO_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^{1/2}} = \frac{P_{SO_3} P^{0^{1/2}}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}$$

**Avec :**

$$P_{SO_2} = x_{SO_2} \cdot P = \frac{2X}{(3-X)} \cdot P$$

$$P_{SO_3} = x_{SO_3} \cdot P = \frac{2(1-X)}{(3-X)} \cdot P$$

$$P_{O_2} = x_{O_2} \cdot P = \frac{(1-X)}{(3-X)} \cdot P$$

**Et**

**P** : pression totale

**x<sub>i</sub>** : fraction molaire des constituants

D'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d(\text{Ln}K_p)}{dT} = + \frac{\Delta H_r^0}{RT^2}$$

D'où après intégration on a :  $\text{Ln}K_{p_2} - \text{Ln}K_{p_1} = - \frac{\Delta H_r^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

La loi du déplacement de l'équilibre d'un système homogène, donne, en appliquant la relation de Gibbs-Helmholtz :  $\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0 = -R.T.LnK_p$

$\Delta G_r^0$  Étant la variation d'enthalpie libre standard.

$\Delta H_r^0$  Étant la variation d'enthalpie standard de réaction.

$\Delta S_r^0$  Étant la variation d'entropie standard.

L'enthalpie standard de réaction peut se calculer à partir de l'enthalpie standard de formation:

$$\Delta H_{r,T}^0 = \sum \alpha_i \Delta H_f^0 (\text{produits}) - \sum \beta_i \Delta H_f^0 (\text{réactifs})$$

L'entropie standard de réaction peut se calculer à partir de l'entropie absolue standard :

$$\Delta S_{r,298K}^0 = \sum \alpha_i S_i^0 (\text{produits}) - \sum \beta_i S_i^0 (\text{réactifs})$$

➤ **D'après la loi de Kirchhoff :**

Pour une température donnée T,  $\Delta H_{r,T}^0 = \Delta H_{r,T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p \cdot dT$

Avec  $\Delta C_p = \sum \gamma_i \cdot C_p (\text{produits}) - \sum \beta_i \cdot C_p (\text{réactifs})$

Pour maximiser la formation de  $\text{SO}_3$ , deux considérations sont prises en compte (thermodynamiques et stœchiométriques), selon les méthodes suivantes :

- ✓ Puisque le processus est exothermique, une baisse de la température par retrait de la chaleur favorisera la formation de  $\text{SO}_3$ .
  - ✓ Une augmentation de la concentration d'oxygène (favorise la réaction dans le sens 1)
  - ✓ Un retrait du  $\text{SO}_3$  (comme dans le cas de double processus d'absorption) favorise la réaction dans le sens d'augmentation de  $\text{SO}_3$  c'est-à-dire dans le **sens 1**.
  - ✓ Une augmentation de la pression (selon la loi de modération une augmentation de la pression favorise la réaction dans le sens de diminution de nombre de mole gazeux) favorise la réaction dans le sens de conversion de  $\text{SO}_2$  c'est-à-dire dans le **sens 1**.
  - ✓ Une sélection du catalyseur, pour réduire la température de fonctionnement (équilibre)
  - ✓ Un temps de réaction plus long.
- Troisième étape : formation de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

La fabrication de l'acide sulfurique résulte de l'absorption de l'anhydride sulfurique  $\text{SO}_3$  gazeux suivant la réaction :



$\text{SO}_3$  se dissolvant difficilement dans  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est formé par augmentation de la concentration de solutions de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 98,5 % en donnant des oléums. L'acide commercial à 78, 96 ou 98 % est obtenu par dilution des oléums formés.

Les unités de production ont des capacités qui peuvent atteindre 2 500 t/jour.

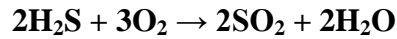
## II.2. Matières premières

La fabrication de l'acide sulfurique consomme environ 85% de la production mondiale de soufre élémentaire. D'une manière générale, les procédés actuels diffèrent dans les processus de conversion et d'absorption mais ils utilisent tous différentes voies pour obtenir le dioxyde de soufre. Ces voies dépendent tout naturellement des nombreuses possibilités pour obtenir des matières soufrées.

— *Soit de gisement sédimentaire* desquels il est extrait par fusion, notamment par le **procédé FRASH** qui consiste à l'extraire à l'état fondu par l'air comprimé après dissolution par injection de vapeur d'eau surchauffée à 160°C sous une pression de 17 bars.

— *Soit de l'épuration du gaz naturel* : **Procédé CLAUS**

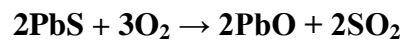
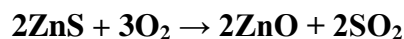
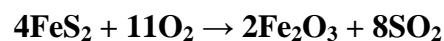
Par combustion de sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) :



La combustion de H<sub>2</sub>S, très exothermique, 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<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>.

— *Soit à partir de sulfures métalliques* :

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



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

Le grillage s'effectue à une température voisine de 800-1 000°C, fonction du type de sulfure et de sa composition.

### II.3. Description de l'unité de fabrication de l'acide sulfurique

#### II.3.1. Schéma de fabrication à simple absorption

Il s'agit d'un atelier d'acide sulfurique dans lequel l'absorption du  $\text{SO}_3$  dans l'acide sulfurique s'effectue dans un seul absorbeur.

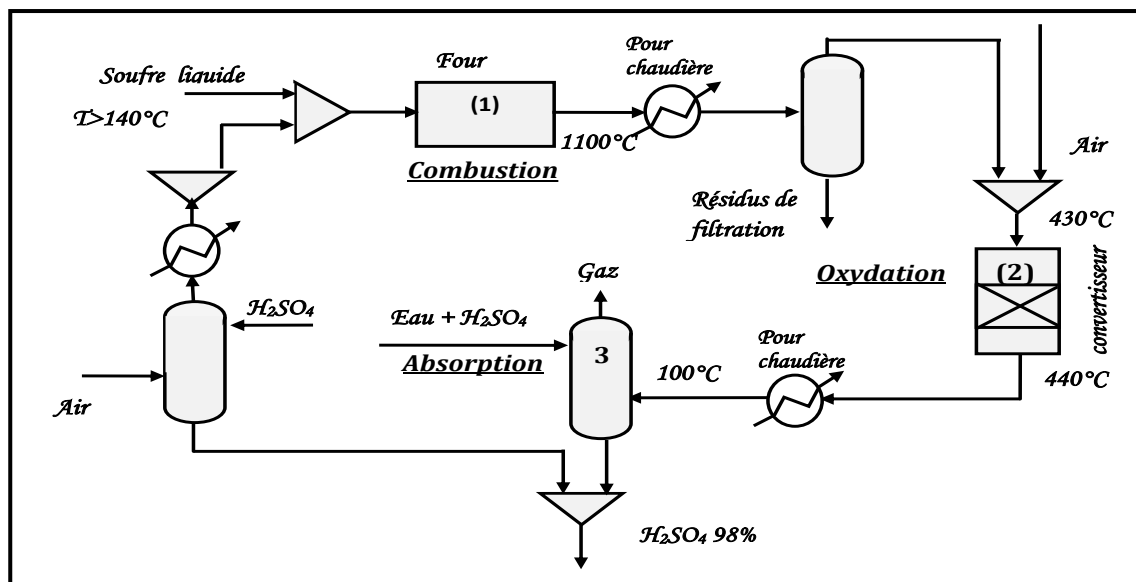


Figure N°2.1 : Procédé de fabrication de l'acide sulfurique à simple absorption

#### II.3.2. Section fusion- filtration du soufre :

Cette section comporte

- Alimentation du soufre solide par bande transporteuse à partir du stockage avec addition de chaux pulvérulente pour neutralisation de l'acide résiduelle.
- Fusion du soufre sous agitation à **140°C** avec purge périodique des impuretés solide décantées
- Filtration du soufre sur toiles
- Stockage du soufre fondu et filtré avec maintien de la température à **140°C**.

#### II.3.3. Section combustion et récupération de chaleur

- Une fois fondu et filtré, le soufre est pulvérisé dans une chambre de combustion dans laquelle est également introduit de l'air préalablement séché dans une colonne alimenté par l'acide sulfurique de l'unité. L'air est en excès d'une part pour limiter à **1100°C** la



température atteinte au cours de la réaction (1) très exothermique et d'autre part pour fournir l'oxygène nécessaire à l'oxydation ultérieure réalisée lors de la réaction (2).

A la sortie du four on obtient un gaz ayant une composition volumique de **12%** en **SO<sub>2</sub>** et **10%** en **O<sub>2</sub>**.

— L'ensemble de récupération de chaleur permettant la production de vapeur **43 bars**, surchauffée à **425°C** et comprenant :

- *Un économiseur* refroidissant les gaz du convertisseur de **430°C à 180°C** et réchauffant l'eau à 105°C prévenant du ballon de dégazage à **240°C**.
- *Une chaudière de récupération*, en bout de four, dont les tubes de vaporisation produisent une vapeur saturée à **260°C**.
- *Un surchauffeur primaire* refroidissant les gaz du 1<sup>er</sup> lit du convertisseur de **600°C à 430°C**.
- *Un surchauffeur secondaire*, logé dans la chaudière de récupération et produisant la vapeur **43 bars** à **425°C**.

#### II.3.4. Section catalyse à simple contact : conversion de SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub>

Le gaz issu de la combustion du soufre contenant initialement **12 % de SO<sub>2</sub>**, **10 % d'O<sub>2</sub>** et **78% de N<sub>2</sub>** (en volume).

Le digramme ci-après présente l'évolution du taux de conversion en fonction de la température et de la teneur en **SO<sub>2</sub>**.

Pour une température normale d'entrée au convertisseur de **430°C**, le diagramme montre que :

- Pour une réaction adiabatique (sans refroidissement), les taux de conversion théoriques maximale sont de l'ordre de **60 à 70%** pour les gaz ayant une teneur en **SO<sub>2</sub>** allant de **8 à 12%**.
- Pour une réaction isotherme (avec refroidissement interne du convertisseur le taux de conversion s'élève à **97-98%** pour les valeurs précédentes des teneurs en **SO<sub>2</sub>**.

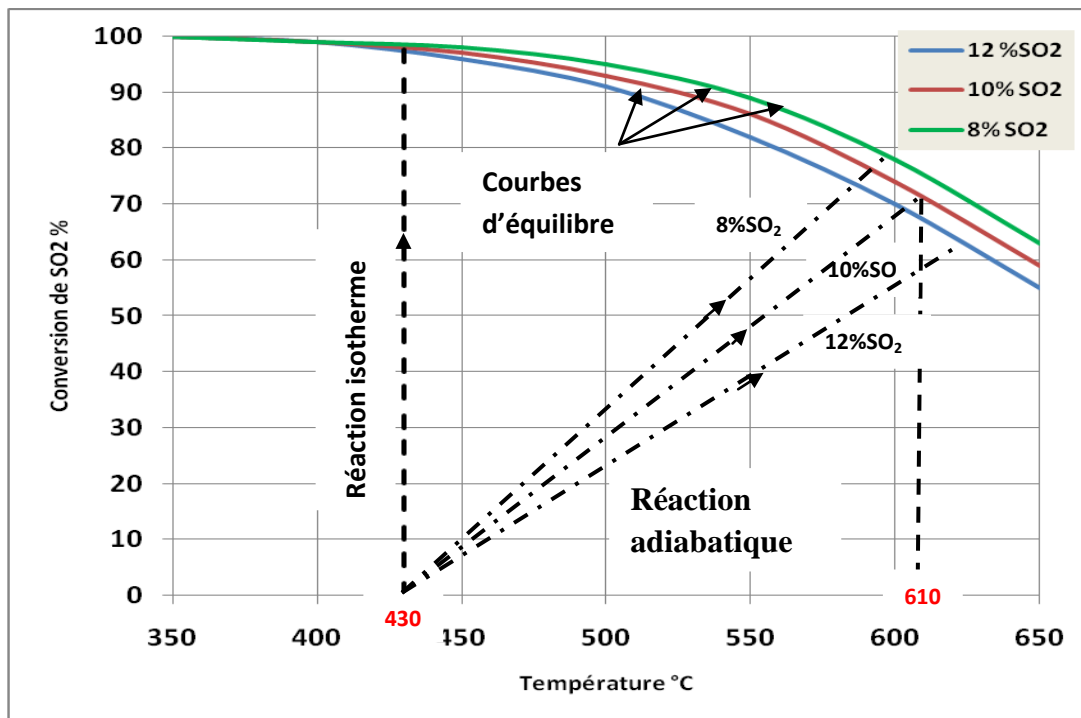


Figure N°2.2 : courbe d'équilibre

Donc pour obtenir un taux de conversion valable, il était impossible de réaliser un simple passage direct du gaz sur le catalyseur par suite de l'évolution de température. Il est donc nécessaire de concevoir le convertisseur avec 4 lits de catalyseur en général, entre lesquels le gaz en cours de réaction est sorti et refroidi.

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.

- Les gaz doivent arriver à **430°C** sur le 1<sup>er</sup> lit, l'amorçage de la réaction exothermique entraînant une montée en température jusqu'à un équilibre à **600°C** correspondant à **60%** du **SO<sub>2</sub>** converti en **SO<sub>3</sub>**.
- La poursuite de la conversion nécessite un refroidissement à **430°C** avant introduction sur le **2<sup>ème</sup> lit** où l'on atteint **84%** de conversion. De même pour le **3<sup>ème</sup> lit** où la conversion atteint **94 %** et le **4<sup>ème</sup>** où elle atteint **98 %**. Le gaz en sortie du quatrième lit est envoyé vers l'économiseur où il est refroidi par l'eau d'alimentation de la chaudière.

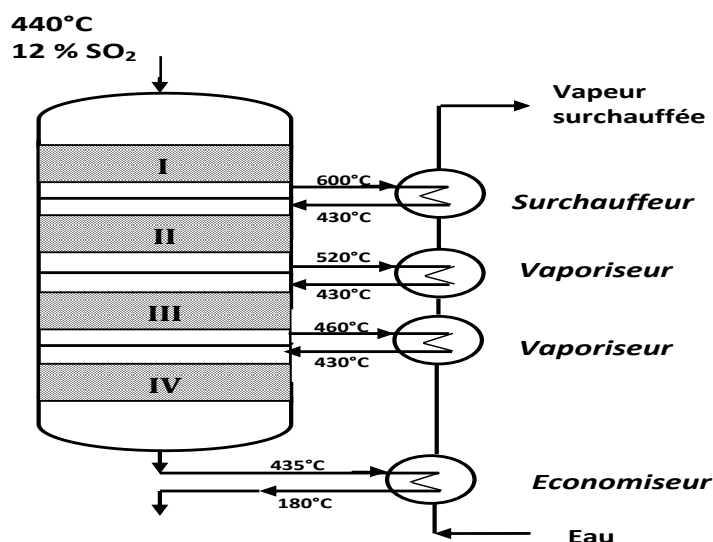


Figure N°2 .3 : convertisseur

Caractéristique du gaz au niveau du convertisseur avec plus ou moins 5 °C :

Couches	Gamme de température	
	Entrée °C	Sortie °C
1	430	621
2	430	520
3	430	460
4	430	435

Le diagramme ci-dessous illustre le fonctionnement d'un convertisseur à 4 lits avec refroidissement intermédiaires assurant la vaporisation et la surchauffe de la vapeur d'eau ; cette technologie permet d'atteindre un taux de conversion global de **98%** qui est généralement considéré comme insuffisant, car les **2%** de SO<sub>2</sub> non convertis seront évacués à la cheminée après absorption et constituent une teneur inacceptable vis-à-vis des normes de pollution.

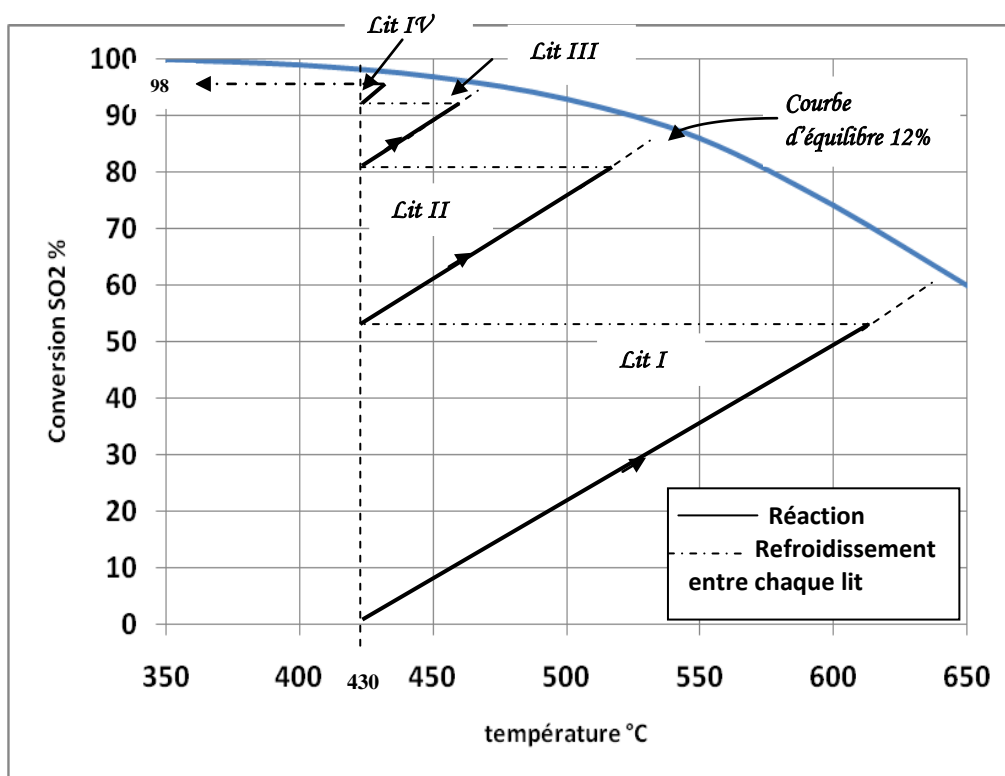
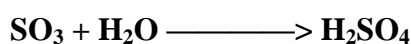


Figure N°2.4 : courbe d'équilibre de conversion de SO<sub>2</sub>

II.3.5. Section absorption, séchage et stockage

- Dans un tour d'absorption l'anhydride sulfurique est absorbé dans l'acide par combinaison avec 1,5% d'eau résiduelle, ainsi que par dissolution simple dans l'acide sulfurique selon la réaction suivante :



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

- Au sommet de l'absorbeur, sort le gaz résiduels SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> sont évacués à l'atmosphère par une cheminée
- A la base de l'absorbeur, sort un acide sulfurique concentré d'une pureté supérieur à 99,5% et à 100°C, qui est envoyé au stockage

En théorie, l'absorption de SO<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> pour former H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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.

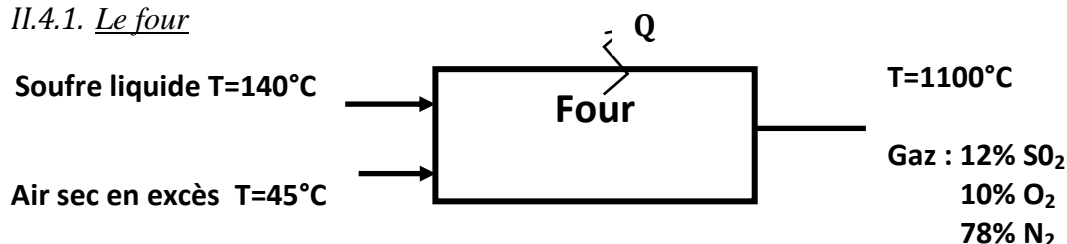
En pratique, l'absorption de  $\text{SO}_3$  est réalisée dans l'acide sulfurique concentré (97,5 à 99 % en masse), à une température de 70 à 100°C.

Le débit d'acide d'absorption doit être suffisant pour que la concentration en pied de colonne d'absorption ne dépasse pas 99,5 %.

- L'air atmosphérique est séché dans la tour de séchage par l'arrosage d'acide sulfurique fort. L'air sec est aspiré par une turbosoufflante pour être envoyé au four comme air de combustion.

## II.4. Bilan de matière

### II.4.1. Le four



### Application 1

On brûle dans un four, du soufre pur avec un excès d'air de 35%, calculé pour une transformation intégrale du soufre en dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$ .

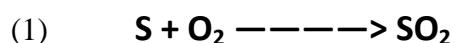
En réalité 98% du soufre est transformé en dioxyde de soufre et 2% en trioxyde de soufre  $\text{SO}_3$ .

Calculer la composition volumique du gaz sortant du four à soufre.

(Composition volumique de l'air :  $\text{O}_2=21\%$ ,  $\text{N}_2=79\%$ )

### Corrigé 1

Les réactions sont les suivantes :



On prend comme base de calcul 1 mole de soufre

- La quantité d'oxygène nécessaire pour la réaction (1)  $n_1=0,98 \text{ mol}$
- La quantité d'oxygène nécessaire pour la réaction (2)  $n_2=0,02 \cdot \frac{3}{2}=0,03 \text{ mol}$

Sachant que l'excès d'air, de 35%, est calculé en supposant la combustion complète du soufre en  $\text{SO}_2$ .

- La quantité d'oxygène restante après combustion :  $1,313-0,98-0,03=0,303 \text{ mol}$

L'azote de l'air n'a pas réagi et on calcule le nombre d'azote à partir de la composition de

$$l'air : n_{N_2} = \frac{1,313 \times 0,97}{0,21} = 4,939 \text{ mol}$$

Composés	au départ (mol)	en fin de combustion (mol)	en fin de combustion (%)
S	1,000	0,000	0
SO <sub>2</sub>	0,000	0,980	15,700
SO <sub>3</sub>	0,000	0,020	0,320
O <sub>2</sub>	1,313	0,303	4,854
N <sub>2</sub>	4,939	4,939	79,125
<b>Total</b>	<b>7,252</b>	<b>6,242</b>	<b>100</b>

Application 2 :

On veut obtenir un gaz contenant **12%** (volumique) de dioxyde de soufre, par mélange du gaz de combustion avec de l'air.

Combien de mol d'air faut-il ajouter à une mole de gaz de combustion, pour obtenir un mélange à **12%** de dioxyde de soufre ?

Quelle est la composition volumique du mélange.

Corrigé 2 :

Soit x le nombre de mole d'air à ajouter à **1 mole** de gaz de combustion dont la composition initial était **15,710 %** en SO<sub>2</sub>

On prend comme base de calcul 1 mole de gaz de mélange

$$\text{Nombre de mole de SO}_2 \text{ dans le mélange : } \frac{0,1570}{1+x} = 0,12$$

D'où **x=0,308** mol d'air/ mol du gaz de combustion

L'addition d'air a introduit : **0,21 × 0,308=0,06468 mol de O<sub>2</sub>**

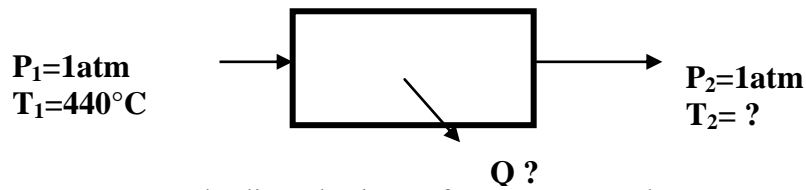
Et **0,79 × 0,308=0,24332 mol de N<sub>2</sub>**

La composition du mélange est donc :

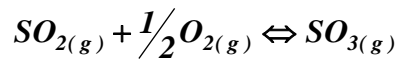
Composés	composition en (mol) avant dilution	composition en (mol) après dilution	composition en (%)
SO <sub>2</sub>	0,15700	0,15700	12
SO <sub>3</sub>	0,00320	0,00320	0,245
O <sub>2</sub>	0,04854	0,11322	8,656
N <sub>2</sub>	0,79125	1,03457	79,100
<b>Total</b>	<b>1</b>	<b>1,30800</b>	<b>100</b>

II.4.2. Bilan au niveau de convertisseur

Quelle quantité minimale d'air (en mol) faut-il ajouter à une mole de gaz de combustion pour que la conversion totale du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre soit possible ?



Le mélange gazeux à 12% de dioxyde de soufre est envoyé dans un réacteur d'oxydation fonctionnant à la pression 9 et contenant 4 couches de catalyseurs de pentoxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ).



× On prend comme base de calcul 1 mole de gaz de combustion contient 0,12 mol de  $SO_2$ .

La quantité de  $O_2$  nécessaire à la conversion est  $n_{O_2} = \frac{1}{2} n_{SO_2} = \frac{0,12}{2} = 0,06 \text{ mol}$

Il y a dans le mélange gazeux 0,08656 mol, il faut donc ajouter :

Soit  $x = 0,08656 - 0,06000 = 0,02656 \text{ mol}$

La quantité d'air qu'il faut ajouter est donc  $\frac{0,02656}{21} \times 100 = 0,1219 \text{ mol}$

La quantité de  $N_2 = 0,1219 \times 0,79 = 0,0963 \text{ mol}$

× On prend comme base de calcul 1 mole de  $SO_2$

Tableau de tableau d'avancement :

	$SO_2$	+	$\frac{1}{2} O_2$	$\rightleftharpoons$	$SO_3$	
<b>t=0</b>	$n_0$		$n_0/2$		0	$3/2n_0$
<b>T</b>	$n_0 - \xi$		$n_0/2 - \xi/2$		$\xi$	$(3n_0 - \xi)/2$
<b>T</b>	$n_0(1-x)$		$n_0/2(1-x)$		$n_0 \cdot x$	$(3-x)n_0/2$

A pression constante P, l'équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre  $K_p$

D'après la loi d'action de masse:

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_{SO_3}}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_{SO_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^{1/2}} = \frac{P_{SO_3} P^{0^{1/2}}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}} = \frac{\frac{2x}{(3-x)}}{\frac{2(1-x)}{(3-x)} \times \frac{(1-x)^{1/2}}{(3-x)^{1/2}}} \left(\frac{P^0}{P}\right)^{1/2}$$

On demande de trouver la température de sortie,  $T_2$ , ainsi que la puissance thermique,  $Q$ , que l'on doit évacuer du réacteur en régime permanent. On supposera que le taux de conversion de la réaction est de **95%** et que les réactifs et produits sont à l'équilibre thermodynamique à la sortie du réacteur. L'équilibre est régi par la constante d'équilibre définie par :

### II.5. Passage d'une simple absorption à double absorption

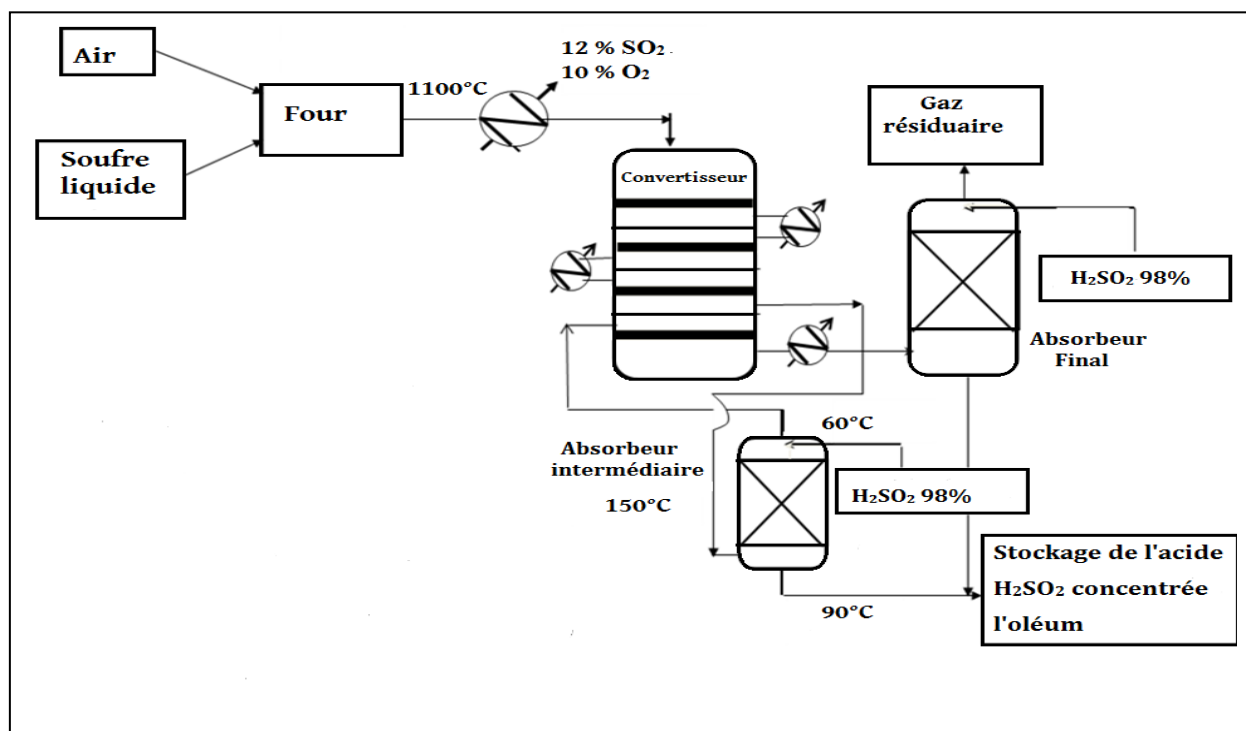
La figure N°1 illustre une unité dite « **simple absorption** ».

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 **3<sup>ème</sup> lit** de conversion, de déplacer l'équilibre de conversion vers une plus grande oxydation du  $SO_2$  restant (voir figure N°3).

Le schéma de fabrication ne diffère du précédent que par les équipements complémentaires suivants :

- Une colonne d'absorption intermédiaire recevant à sa base les gaz sortant du **3<sup>ème</sup> lit** et produisant en tête un gaz débarrassé du  $SO_3$  qui est réinjecté sur le **4<sup>ème</sup> lit**.
- Un échangeur refroidissant avant absorption le gaz en provenance du **3<sup>ème</sup> lit** et réchauffant ce même gaz après absorption
- Un échangeur complétant le réchauffage du gaz après absorption et refroidissant le gaz sortant du **1<sup>er</sup> lit**.
- Un stockage intermédiaire et dont la pompe immergée alimente la tour intermédiaire d'absorption ainsi que la colonne de séchage d'air





**Figure N°2.5 : procédé de contact de fabrication de l'acide sulfurique à double absorption**

Le tableau N°1, montre les avantages et les inconvénients de deux procédés de contact de fabrication de l'acide sulfurique à simple et à double contact.

Tableau N°2.2 : Comparaison de deux procédés à simple et à double contact

	Description	Avantages	inconvénients	Données économiques
<b>Procédé simple contact</b>	Après purification et séchage, le SO <sub>2</sub> est converti en SO <sub>3</sub> en utilisant une série de 4 bains catalytiques, contenant de l'alcalin et du V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Après, le SO <sub>3</sub> est absorbé dans de l'acide sulfurique concentré. Le SO <sub>3</sub> réagit avec l'eau continue dans l'acide absorbeur pour produire du H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . L'acide absorbeur est conservé au niveau de concentration désiré à environ 99% M/M par l'ajout d'eau ou de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dilué.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les taux de conversion, les concentrations de SO<sub>2</sub> dans les gaz de fin et la charge spécifique de SO<sub>2</sub> dans les gaz de fin sont corrélés.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les taux de conversion &gt;98 % sont difficiles à atteindre dans les usines existantes.</li> <li>• Le gaz résiduaire échappé à la cheminée après absorption à une concentration d'environ 0,19% en SO<sub>2</sub>, soit (1900 ppm)</li> </ul>	Coût d'investissement plus faible compare aux usines à double contact.
<b>Procédé double contact</b>	Dans le processus à double absorption, une conversion primaire du SO <sub>2</sub> de 85 – 95 % est réalisée lors de la première étape de catalyse du convertisseur avant l'entrée dans l'absorbeur intermédiaire, selon le dispositif des bains du convertisseur et la durée de contact. Après refroidissement des gaz à environ 190 °C dans l'échangeur de chaleur, le SO <sub>3</sub> déjà formé est absorbé dans de l'acide sulfurique à 98.5 – 99.5 %. <u>L'absorption du SO<sub>3</sub> décale l'équilibre de la réaction de manière importante vers la formation de plus de SO<sub>3</sub>. Ceci a pour conséquence un taux de conservation considérablement plus élevé.</u>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les taux de conversion, les concentrations de SO<sub>2</sub> dans les gaz de fin et la charge spécifique de SO<sub>2</sub> dans les gaz de fin sont corrélés.</li> <li>• une usine qui fonctionne avec le processus de double contact à une pression élevée de 5 bar. <u>Ceci augmente le taux de conversion en décalant l'équilibre de conversion et en favorisant la formation de SO<sub>3</sub>.</u></li> <li>• Le processus à double contact à pression réalise une conversion à 99.8 – 99.85 % ; ici, le gaz de fin contient 250– 350 ppm SO<sub>2</sub>.</li> <li>• Réduction des émissions de SO<sub>2</sub> d'environ 75%.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Une consommation électrique plus importante</li> <li>• Une production moindre de vapeur</li> <li>• Les températures de combustion plus élevée du soufre (1800°C) provoquent plus d'émissions de NOx.</li> </ul>	Les bénéfices de la construction d'une usine pour des volumes de gaz plus petits (à pression plus élevée) sont compensés par des réglementations de sécurité plus contraignantes et des coûts supplémentaires pour les matériaux résistants à la pression

## II.6. Energie

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		-ΔH(en KJ par Kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
*Combustion	$S + O_2 \longrightarrow SO_2$	3026
*Conversion	$SO_2 + 1/2 O_2 \longrightarrow SO_3$	1004
*Absorption	$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$	1390
*Dilution de l'air est séchage de l'air		251

Soit une énergie totale dégagée de 5 671 kJ par kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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).

## II.7. 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 SO<sub>2</sub> ou pouvant générer des brouillards sulfuriques.

### II.7.1. Ateliers nouveaux

Les unités construites après 1970, fondées sur le double absorption, ne posent donc pas de problèmes puisque leurs rejets en SO<sub>2</sub> sont faibles (350 ppm).

### II.7.2. Ateliers anciens

Pour les unités construites antérieurement à 1970, plusieurs solutions existent, permettant de réduire les rejets de SO<sub>2</sub>:

— la transformation en double absorption par addition des équipements correspondants ;

— l'abattage de  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec ou sans catalyseur.

### II.7.3. Brouillard sulfurique

L'essentiel des rejets d'une unité sulfurique est constitué par  $\text{SO}_2$ . 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  $\text{SO}_3$  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.

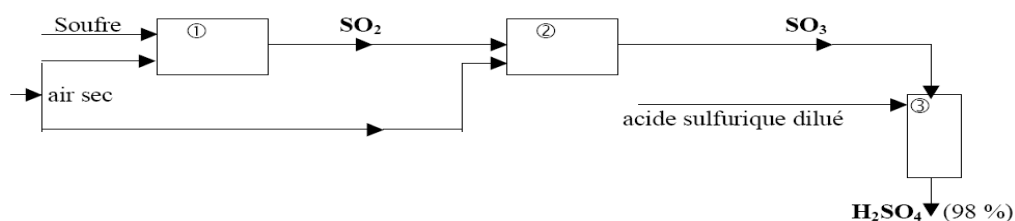
De même, une mauvaise absorption de  $\text{SO}_3$  se traduit, dès la sortie de celui-ci à la cheminée, par un panache résultant de la réaction de  $\text{SO}_3$  avec l'humidité de l'air.

## III. EXERCICES D'APPLICATION

### Exercice N°1 (extrait de DS 2011)

#### Énoncée :

La figure suivante représente le schéma simplifié de la synthèse de l'acide sulfurique :



1) Que représente chaque compartiment (1), (2) et (3) ?

2) Écrire l'équation de la combustion du soufre dans le dioxygène.

3) Ecrire la réaction mise en jeu au niveau de convertisseur.

Montrer que la réaction de préparation du trioxyde de soufre, dans le sens **1**, est exothermique en calculant la variation d'enthalpie correspondante  $\Delta H^\circ_r$  à 25 °C

**Données :** Enthalpies standards de formation à 25 °C

$$\Delta H^\circ_f(\text{SO}_2) = -295 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta H^\circ_f(\text{SO}_3) = -395 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

a) Quelle est l'influence d'une élévation de température sur le rendement de cet équilibre ?

b) Quelle est l'influence d'une élévation de température sur la vitesse de cette réaction ?

Vos deux conclusions vont-elles dans le même sens ?

### Corrigé :

1) **(1)** : four, **(2)** : Réacteurs à lit catalytique (convertisseur), **(3)** : Absorbent

2) **Réaction de combustion**  $\text{S}(l) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{SO}_2(g)$ ,

3) Réaction de conversion :  $\text{SO}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \rightarrow \text{SO}_3(g)$ ,

$$\Delta H_{r,298}^0 = \Delta H_{f(\text{SO}_3)}^0 - \Delta H_{f(\text{SO}_2)}^0 \quad \underline{\text{AN}}: \Delta H_{r,298}^0 = -100 \text{ kJ} / < 0 \text{ la réaction est exothermique}$$

4) a) La réaction est favorisée dans le sens exothermique c'est-à-dire le sens de conversion de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$ .

b) La vitesse de réaction augmente et le taux de conversion de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  augmente.

### EXERCICE N°2 (Extrait de DS 2016)

#### Énoncée

On se propose de fabriquer l'acide sulfurique à partir de pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) par le procédé dit de contact. Le grillage de pyrite est conduit dans un four avec un excès d'air. Le gaz sortant du four, après dépoussiérage et séchage est additionné d'un excès d'air pour atteindre la composition volumique ( $\text{SO}_2$  : 12%,  $\text{O}_2$  : 10% et  $\text{N}_2$  : 78%), puis réchauffé à 425°C. Il entre alors dans un réacteur d'oxydation, fonctionnant à pression atmosphérique, constitué de 4 lits catalytiques (catalyseur : l'oxyde de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_5$  avec promoteur). Après avoir traversé les 4 étages de catalyseur, 98% du  $\text{SO}_2$  présent sont convertis en  $\text{SO}_3$ .

Le  $\text{SO}_3$  formé est absorbé presque totalement dans un tour d'absorption par l'acide sulfurique pour donner l'oléum.

#### I. Obtention du dioxyde de soufre $\text{SO}_2$

- 1) Décrire brièvement le processus d'obtention de dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  à partir de sulfures métalliques (**la pyrite**). Ecrire la réaction mise en jeu.
- 2) Etablir un schéma bloc du procédé de fabrication de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**II. conversion de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$**

- 1) Ecrire la réaction de conversion de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$
- 2) Donner un schéma synoptique simple décrivant le parcours des gaz à travers le convertisseur.
- 3) La réaction d'oxydation de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  est-elle favorisée à haute ou basse température ? Justifier.
- 4) Discuter l'influence d'une augmentation de pression sur cet équilibre.
- 5) Montrer que le taux de conversion à l'équilibre  $\chi_{\text{SO}_2}$ , la constante d'équilibre, et  $K_p(T)$  la pression partiel d'oxygène vérifient la relation :

$$\chi_{\text{SO}_2} = \frac{1}{1 + \frac{1}{K_p(T)} \sqrt{\frac{1}{P_{\text{O}_2}}}}$$

En déduire l'effet d'un accroissement de la pression partielle d'oxygène sur la conversion de  $\text{SO}_2$ , tous les autres paramètres restant inchangés

- 6) Au cours de l'étape de conversion, on procède à un refroidissement des gaz sortants de chaque lit. Quel est l'intérêt de ce refroidissement ?
- 7) Sachant que les taux de conversion sont de 64% pour le premier lit catalytique, 84% pour le deuxième lit, 96% pour le troisième lit et que la température à l'entrée de chaque lit est supposée être de 427°C.

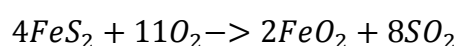
Le convertisseur fonctionne d'une façon isotherme à la température  $T=427^\circ\text{C}$

Représenter sur le plan  $(T, \chi_{\text{SO}_2})$  le chemin de conversion de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  (**figure à rendre avec la copie**)

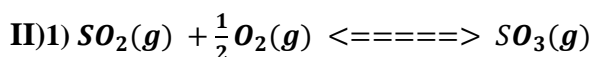
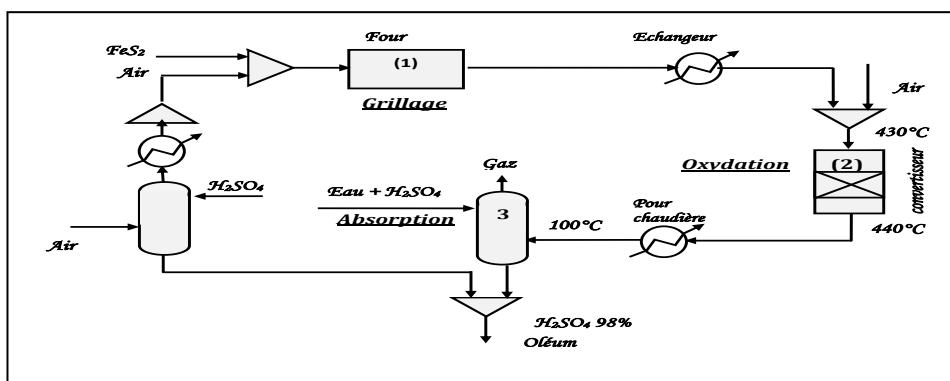
- 8) Comment peut-on réduire l'émission de dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  dans le gaz résiduaire ?

Corrigé :

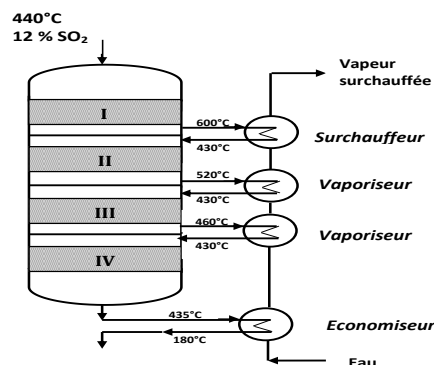
1) par grillage de sulfures métalliques à une température entre 800°C et 1000°C, on obtient l'anhydride sulfureux  $\text{SO}_2$ , selon la réaction suivante :



2) schéma de principe



2) schéma synoptique simple de parcours des gaz à travers le convertisseur



3) la réaction est favorisé a basse température puisque la réaction est exothermique (loi de Chatelier)

4) Si la pression augmente la réaction est favorisé dans le sens de diminution de nombre des moles gazeux (loi de modération) dans notre cas c'est le sens 1 sens de formation de SO<sub>3</sub>

5) A pression constante P, l'équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre K<sub>p</sub>

D'après la loi d'action de masse :

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_{SO_3}}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_{SO_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^{1/2}} = \frac{P_{SO_3} P^{0^{1/2}}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}} \text{ avec } P^0 = 1 \text{ bar}$$

Tableau d'avancement de la réaction :

	SO <sub>2</sub>	+	1/2 O <sub>2</sub>	$\rightleftharpoons$	SO <sub>3</sub>	Total
à t=0	n <sub>0</sub>		n <sub>0</sub> /2		0	3/2n <sub>0</sub>
∀ t	n <sub>0</sub> (1 - χ)		(1 - χ).n <sub>0</sub> /2		n <sub>0</sub> .X	(3 - χ)n <sub>0</sub> /2

On tire :

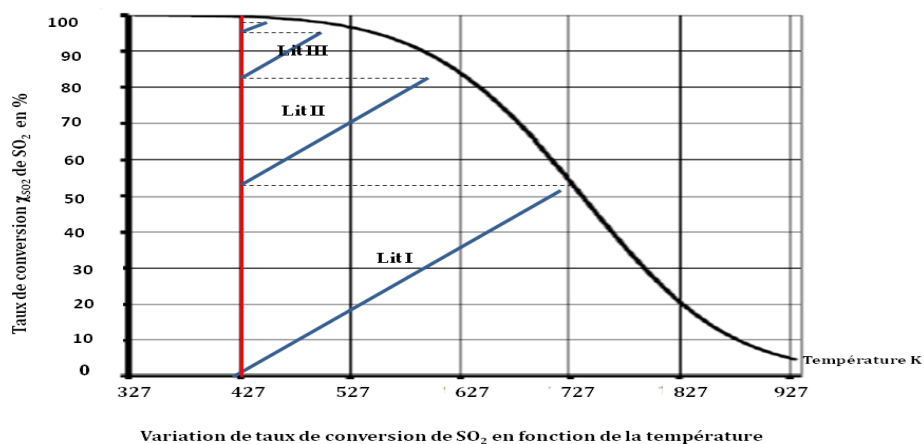
$$P_{SO_3} = \frac{2\chi}{(3-\chi)} \cdot P, P_{SO_2} = \frac{2(1-\chi)}{(3-\chi)} \cdot P, P_{O_2} = \frac{(1-\chi)}{(3-\chi)} \cdot P$$

$$D'où K_p = \frac{\chi}{1-\chi} \cdot \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}} \Rightarrow \chi = \frac{1}{1 + \frac{1}{K_p(T)} \sqrt{\frac{1}{P_{O_2}}}}$$

Si  $P_{O_2}$  augmente  $\Rightarrow \chi$  augmente

6) Le refroidissement entre lit favorise la réaction dans le sens exothermique c'est-à-dire dans notre cas le sens de conversion de  $SO_2$  en  $SO_3$ .

7) voir courbe



8) Pour réduire l'émission de  $SO_2$  en  $SO_3$  on passe au procédé double absorption