

## ACIDE SULFURIQUE 1992

**MATIÈRES PREMIÈRES** : soufre.

- Natif ou obtenu par désulfuration de gaz naturel ou de pétrole : en France, en 1993, utilisation de 600 000 t de soufre qui donne 77 % de l'acide produit.
- Obtenu sous forme de dioxyde de soufre, après grillage de blendes : en France donne 23 % de l'acide produit.
- Dans le monde, en 1990, 65 % de l'acide était produit à partir de soufre, 19 % à partir de blendes et galènes, 16 % à partir de pyrites.

**FABRICATION INDUSTRIELLE** : en 3 étapes.

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

- Par combustion, entre 900 et 1100°C, de S liquide divisé en fines gouttelettes dans de l'air sec en excès :



Le mélange gazeux après combustion a une teneur de 8 à 12 % en volume de SO<sub>2</sub> et sa purification n'est pas nécessaire.

- Par grillage de sulfures métalliques (voir les chapitres consacrés au zinc et au plomb). L'utilisation de pyrites qui reste importante en ex URSS et en Chine, décroît dans de nombreux autres pays pour des raisons de lutte contre la pollution.

**Deuxième étape : formation de SO<sub>3</sub>** par le procédé de contact (ou procédé Bayer). Oxydation de SO<sub>2</sub> par le dioxygène de l'air, à 410-440°C, en présence de catalyseurs :



- L'oxydation étant 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.
- Catalyseur (de l'ordre de 80 t par réacteur) : kieselguhr (diatomite) enrobé d'un mélange de VOSO<sub>4</sub> et KHSO<sub>4</sub> qui donne V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lors de l'oxydation de SO<sub>2</sub>. Les ions K<sup>+</sup> sont actuellement remplacés, partiellement, par des ions Cs<sup>+</sup>. La consommation de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, en 1992, aux États-Unis, a été de 3 800 t, principalement dans la production de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- L'oxydation a lieu par passage à travers 4 ou 5 lits de catalyseur montés en série :
- Par simple contact : 60 % du SO<sub>2</sub> est oxydé après le 1er lit, 90 % après le 2ème, 98 % après le 4ème. Ensuite le SO<sub>3</sub> formé, refroidi à 200°C est absorbé dans de l'acide

sulfurique à 98,5 % (voir ci-dessous).

- Par double contact : une amélioration du procédé Bayer consiste à réaliser une double absorption. Après le 2ème ou le 3ème lit, le SO<sub>3</sub> formé est absorbé dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 98,5%. Le gaz restant est chauffé à 480°C puis passe à travers un 3ème, 4ème ou 5ème lit. Le rendement final est supérieur à 99,6%. Ce procédé permet de réduire à 350 ppm la teneur en SO<sub>2</sub> du gaz rejeté dans l'atmosphère.

La production de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à partir de soufre donne 5,7 GJ/t de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 100 %.

Environ 60 % de cette énergie est utilisée pour produire de la vapeur d'eau.

### Troisième étape : formation de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



SO<sub>3</sub> se dissolvant difficilement dans H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est formé par augmentation de la concentration de solutions de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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.

- Pour produire 1 000 t de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 100 %, il faut environ :

Soufre	338 t	Air	3 millions de m <sup>3</sup>
Eau	2 500 m <sup>3</sup>	Électricité	45 000 kWh

Évolution de la production selon les procédés, en France, en 103 t de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 100 %.

Année	Production	Chambres de plomb	Procédé de contact
1954	1 378	55 %	45 %
1970	3 596	11 %	89 %
1974	4 577	6 %	94 %
1975	3 664	5 %	95 %
1979	4 848	1 %	99 %
1991	3 080		
1993	2 374	0	100 %

**Recyclage** : obtention de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> régénéré à partir d'acide résiduaire ou de dérivés

soufrés provenant des industries chimiques et parachimiques. Cet acide provient principalement des unités d'alkylation utilisées pour produire de l'essence sans plomb, des unités de sulfonation, du séchage et de la purification des gaz... L'acide utilisé est régénéré puis recyclé.

- Principe de la régénération : l'acide, en présence d'air, de soufre et de fuel est craqué dans un four vers 1000°C et transformé en SO<sub>2</sub>. Le gaz produit est lavé à l'acide sulfurique dilué, filtré et séché à l'acide sulfurique à 93 % puis, le SO<sub>2</sub> est oxydé par conversion catalytique en SO<sub>3</sub> qui dans une tour d'absorption donne l'acide sulfurique.

- L'acide régénéré est trois fois plus cher que l'acide vierge, mais devient compétitif, si on tient compte des coûts de neutralisation et de mise en décharge des acides usés.

- En Europe, la consommation d'acide régénéré est de 2,5 millions de t sur une consommation totale de 19 millions de t.

- Rhône-Poulenc après le rachat de Stauffer (société américaine, actuellement RPBCC : Rhône-Poulenc Basic Chemicals Co) est le n°1 mondial de l'acide sulfurique régénéré (50 % du marché). Cette société possède 7 unités aux États-Unis (capacités : 7 550 t/jour), une unité à Rieme (Anvers) en Belgique, opérationnelle depuis mai 1991, qui est la plus importante unité européenne de régénération (500 t/jour) et une unité de 150 t/j depuis janvier 1993, en France, aux Roches de Condrieu.

- Elf Atochem, de son côté, exploite, depuis 1972, une unité de régénération, selon un autre procédé, sur son site de Carling (20 à 40 000 t/an).

**PRODUCTIONS** : en 1992, en millions de tonnes d'acide à 100 %. Monde (1991) : 156, Europe de l'Ouest (1991) : 23.

États-Unis	44,4	Maroc (1989)	4,1
Chine	14,0	Allemagne	3,2
Russie	9,7	Canada	3,2
Japon	7,1	France	3,1
Mexique (1989)	4,2	Ukraine	3,0

**SITUATION FRANÇAISE** : en 1993

Production : 2 374 000 t

Importations : 175 000 t

Exportations : 220 000 t

**Producteurs et unités de production** : en 1994.

19 unités productrices (y compris d'acide régénéré). En 1992, fermeture de 1/3 des capacités.

Producteurs d'engrais :

- Grande Paroisse (Elf Atochem) : Grand-Quevilly (76).
- Soferti (Elf Aquitaine) : Bordeaux (33), Brest (29), Grandville (50).
- Hurel Arc : Aunay sous Crécy (28).

Producteurs de dioxyde de titane :

- Thann et Mulhouse : Le Havre (76), Thann (68).
- Tioxide : Calais (62).

Producteurs de plomb et zinc :

- Metaleurop : Noyelles Godault (62).
- Union Minière : Aubry (59), Calais (62).

Chimistes :

- Rhône-Poulenc : Les Roches de Condrieu (69), Salindres (30), St Fons (69).
- Elf Atochem : Carling (57), Pierre Bénite (69), Port de Bouc (13).
- Hoechst : Cuise Lamotte (60).

Pétrolier :

- Elf Aquitaine Production : Lacq (64).

**UTILISATIONS :**

**Secteurs d'utilisation** : en 1993, en France.

Engrais phosphatés	41 %	Synthèses organiques	4 %
Pigments minéraux (TiO <sub>2</sub> )	13 %	Agro-alimentaire	4 %
Chimie minérale	5 %	Raffineries, lubrifiants	2 %
Produits fluorés	5 %		

**Utilisations diverses :**

- L'industrie des engrais (fabrication de l'acide phosphorique) représente 41 % des utilisations en France, 69 % aux États-Unis et Canada, 51 % dans l'Europe de l'Ouest (voir le chapitre consacré aux engrais phosphatés).
- Fabrication de l'acide phosphorique pour l'élaboration de phosphates destinés à l'alimentation animale ou humaine et de tripolyphosphates utilisés dans les détergents (voir le chapitre consacré à l'acide phosphorique).
- Fabrication du dioxyde de titane selon le procédé sulfurique. TiO<sub>2</sub> est le principal pigment blanc utilisé dans les peintures (voir le chapitre consacré au titane, dioxyde de titane, peintures).
- Textiles : fabrication du caprolactame, du polyamide.
- Fabrication de l'acide fluorhydrique.
- Alkylation pour la production d'essence sans plomb.

- Pour le séchage et la purification des gaz.
- Pour le détartrage. Par exemple, le détartrage des 2,4 km<sup>2</sup> d'aéroréfrigérants à tirage naturel des centrales électriques thermiques classiques ou nucléaires nécessite de 10 à 20 t/jour d'acide sulfurique à 98 %.