

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 SO₂.

- 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 SO₂ 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 SO₃ par le procédé de contact (ou procédé Bayer).

Oxydation de SO₂ 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 VOSO₄ et KHSO₄ qui donne V₂O₅ lors de l'oxydation de SO₂. Les ions K⁺ sont actuellement remplacés, partiellement, par des ions Cs⁺. La consommation de V₂O₅, en 1992, aux États-Unis, a été de 3 800 t, principalement dans la production de H₂SO₄.
- L'oxydation a lieu par passage à travers 4 ou 5 lits de catalyseur montés en série :
- Par simple contact : 60 % du SO₂ est oxydé après le 1er lit, 90 % après le 2ème, 98 % après le 4ème. Ensuite le SO₃ 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 SO₃ formé est absorbé dans H₂SO₄ 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 SO₂ du gaz rejeté dans l'atmosphère.

La production de H₂SO₄ à partir de soufre donne 5,7 GJ/t de H₂SO₄ à 100 %.

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

Troisième étape : formation de H₂SO₄.



SO₃ se dissolvant difficilement dans H₂O, H₂SO₄ est formé par augmentation de la concentration de solutions de H₂SO₄ 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 H₂SO₄ à 100 %, il faut environ :

Soufre	338 t	Air	3 millions de m ³
Eau	2 500 m ³	Électricité	45 000 kWh

Évolution de la production selon les procédés, en France, en 103 t de H₂SO₄ 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 H₂SO₄ 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 SO₂. Le gaz produit est lavé à l'acide sulfurique dilué, filtré et séché à l'acide sulfurique à 93 % puis, le SO₂ est oxydé par conversion catalytique en SO₃ 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 ₂)	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. TiO₂ 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 km² d'aéroréfrigérants à tirage naturel des centrales électriques thermiques classiques ou nucléaires nécessite de 10 à 20 t/jour d'acide sulfurique à 98 %.