

ACIDE SULFURIQUE 1996

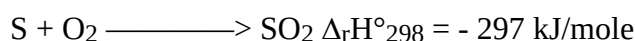
MATIÈRES PREMIÈRES : [soufre](#).

- Natif ou obtenu par désulfuration de [gaz naturel](#) ou de [pétrole](#) : en France, en 1996, utilisation de 600 000 t de soufre qui donne 71 % de l'acide produit.
- Obtenu sous forme de [dioxyde de soufre](#), après [grillage de blends](#) : en France donne 29 % de l'acide produit.

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, est terminée 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 1^{er} lit, 90 % après le 2^{ème}, 98 % après le 4^{ème}. 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 2^{ème} ou le 3^{ème} lit, le SO₃ formé est absorbé dans H₂SO₄ à 98,5%. Le gaz restant est chauffé à 480°C puis passe à travers un 3^{ème}, 4^{ème} ou 5^{ème} 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 :

<u>Soufre</u> : 338 t	<u>Air</u> : 3 millions de m ³
<u>Eau</u> : 2 500 m ³	<u>Électricité</u> : 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		
1996	2 566	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.

Parmi l'acide recyclé, il faut prendre en compte celui employé par l'hydrométallurgie de minerais (cuivre, zinc...). Dans ce cas, l'acide est directement recyclé sans régénération.

- 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 proposé à un prix compétitif en regard des coûts alternatifs 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 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.

PRODUCTIONS : en 1996, en millions de tonnes d'acide à 100 %. Monde (1991) : 156, Europe de l'Ouest (1991) : 23.

États-Unis	: 47,7	Maroc (1989)	: 4,1
Chine	: 18,7	Mexique	: 4,0
Russie (1992)	: 9,7	Allemagne	: 3,4
Japon	: 6,9	France	: 2,6
Canada	: 4,3	Italie	: 2,2

Aux États-Unis, en 1995, sur les 57 sociétés produisant de l'acide sulfurique, 27 l'utilisent (usage captif) dans leurs propres installations. Trois des quatre principaux fournisseurs sur le marché américain sont des producteurs de cuivre (Magma Metals Company, Phelps Dodge Corporation, Kennecott Corporation). L'autre producteur est Rhône-Poulenc.

SITUATION FRANÇAISE : en 1996.

Production : 2 566 000 t

Importations : 252 000 t

Exportations : 298 000 t

Producteurs et unités de production : en 1996. Voir la [carte](#) dans ce chapitre.

17 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), Granville (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), 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 1996, en France.

<u>Engrais phosphatés</u> : 44 %	Produits fluorés : 3 %
Pigments minéraux : 19 % (<u>TiO₂</u>)	<u>Raffineries,</u> : 1 % lubrifiants
Synthèses : 8 % organiques	Agro-alimentaire : 0,5 %
Chimie minérale : 4 %	

Utilisations diverses :

- L'industrie des engrais (fabrication de l'acide phosphorique) représente 41 % des utilisations en France, 69 % aux États-Unis - 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 les chapitres consacré à l'acide phosphorique et à l'hydroxyde de sodium).

- Fabrication du dioxyde de titane selon le procédé sulfurique. TiO₂ est le principal pigment blanc utilisé dans les peintures.

- Hydrométallurgie du zinc et du cuivre : cette utilisation est en forte croissance aux Etats-Unis.

- 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 %.
- Fabrication du papier sulfurisé par trempage de papier buvard dans de l'acide concentré. Les fibres sont partiellement solubilisées en formant un gel de cellulose qui précipite en bouchant les pores.

Bibliographie :

- Documents du Syndicat National Professionnel de la Chimie Minérale, 14 rue de la République, Cedex 99, 92909 Paris la Défense.
- Techniques de l'ingénieur, 1992.
- Documents de Rhône-Poulenc, secteur intermédiaires organiques et minéraux, 25 Quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie.

Usines françaises de production d'acide sulfurique

(en fonction de l'origine de l'acide ou de sa destination)

