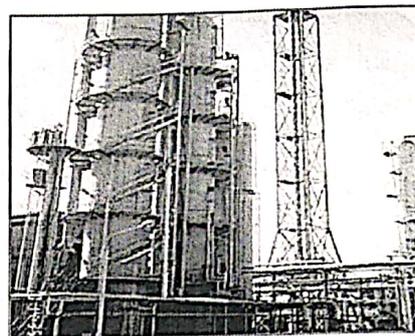


SYNTHÈSE INDUSTRIELLE DE L'ACIDE SULFURIQUE

L'acide sulfurique, appelé jadis huile de vitriol ou vitriol, est un composé chimique de formule H_2SO_4 . Concentré, il est livré le plus souvent à une teneur de 98 %. Les statistiques sont généralement données en H_2SO_4 à 100 %.

En 2012, la production mondiale a été de 230,7 millions de tonnes pour une capacité de production de 290,7 millions de t/an.

Les cinq principaux producteurs sont la Chine, les États-Unis (35,8 millions de t, en 2011), l'Inde, la Russie (8,6 millions de t, en 2011) et le Maroc, totalisant 61,5 % de la production mondiale.



QUELQUES UTILISATIONS de l'acide sulfurique :

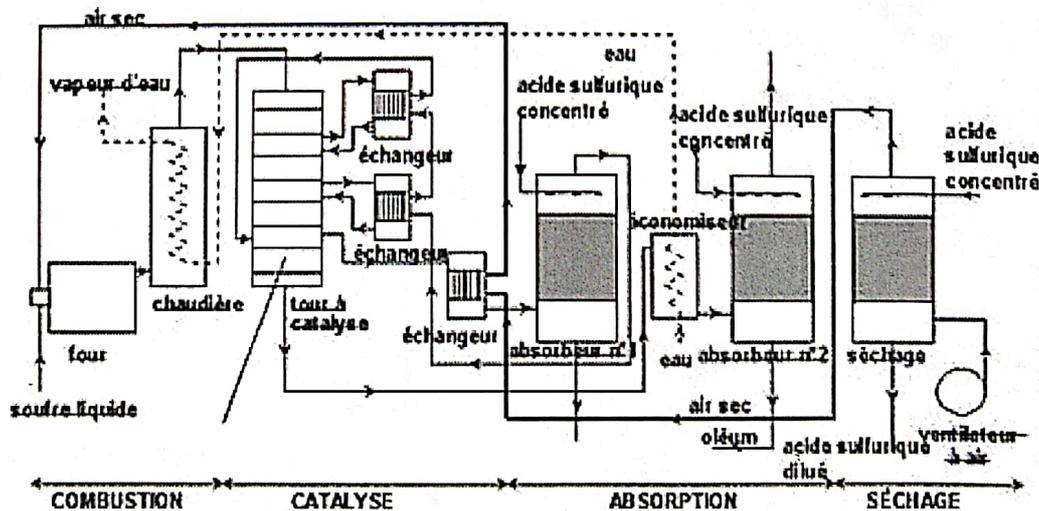
- fabrication d'acide phosphorique par attaque du phosphate de calcium ;
- fabrication d'engrais tels que les superphosphates, le sulfate d'ammonium ;
- industrie des textiles artificiels ;
- traitement des minerais ;
- industrie chimique : synthèse de composés chimiques (colorants, explosifs, détergents, divers sels, autres acides...), déshydratation des alcools pour donner des alcènes, sulfonation, catalyse de réactions d'estérifications grâce à l'ion oxonium ;
- raffinage du pétrole ;
- batteries au plomb (H_2SO_4 est alors connu sous le nom d'« acide de batterie ») ;
- décapage de métaux en sidérurgie ;
- dilué d'un volume pour dix d'eau, cet acide est couramment utilisé dans le décapage des métaux précieux en bijouterie après brasage, cette solution s'appelle déroché ;
- industrie du traitement de surface des matériaux, notamment composition du bain d'anodisation.
- déshydratation (d'aliments par exemple) ;
- fabrication de l'acide de Caro, un oxydant puissant utilisé en nettoyage ;
- traitement de l'eau, sert à faire diminuer le pH du sol en horticulture maraîchère ;
- torture : l'acide sulfurique a été (et est encore) utilisé par certains tortionnaires pour brûler leurs victimes ; la Cosa Nostra (mafia sicilienne) utiliserait de l'acide sulfurique pour dissoudre les cadavres de leur victimes ;

MATIÈRES PREMIÈRES : soufre (61 %), dioxyde de soufre (30 %) ou pyrites.

Le soufre élémentaire provient principalement de la désulfuration du gaz naturel et du pétrole mais aussi de soufre natif, par exemple en Pologne. Lors du grillage des minerais de cuivre, de zinc et de nickel, le dioxyde de soufre produit est transformé en acide sulfurique. De même pour le grillage de pyrites.

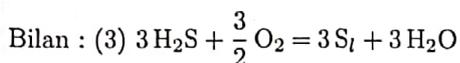
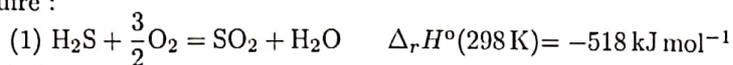
En Europe, en 2012, 49,4 millions de tonnes de soufre ont été utilisées pour produire de l'acide sulfurique.

I - Principe général



Étape 1 Passage de H₂S au soufre

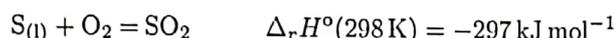
Le soufre est facile à stocker et à transporter sous forme liquide. Le procédé Claus permet de transformer H₂S en soufre :



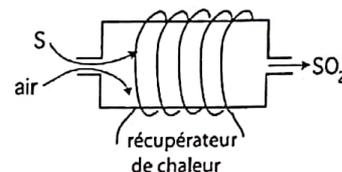
L'oxygène est celui de l'air. La seconde réaction doit être catalysée par l'alumine Al₂O₃ à 300 °C pour des raisons cinétiques.

Étape 2 Oxydation de S en SO₂

On pulvérise du soufre liquide à 1000 °C avec de l'air sec dans un four.

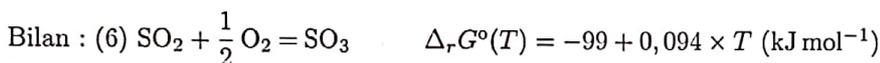
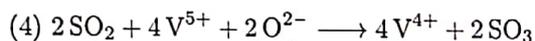


À la sortie, le mélange qui contient environ 10 % de SO₂ est refroidi dans un échangeur qui vaporise de l'eau. La purification du mélange n'est pas nécessaire.



Étape 3 Passage à SO₃ par le procédé de contact (Bayer)

C'est l'étape la plus difficile du processus. La réaction d'oxydation est catalysée par le pentoxyde de vanadium V₂O₅. Le mécanisme simplifié est le suivant :



On atteint 96 % de rendement chimique avec V₂O₅ en maintenant une température de 450 °C et une pression de 1 à 2 bar ; le catalyseur ne sert qu'à optimiser la cinétique de la réaction, mais n'en déplace pas l'équilibre.

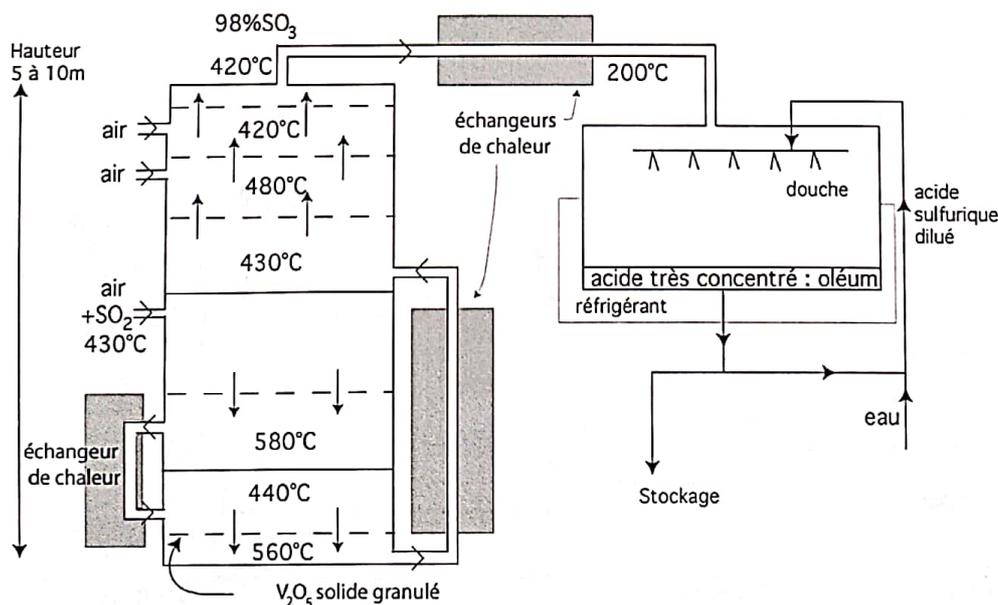
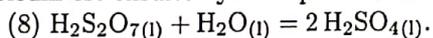
Étape 4 Dissolution de SO₃

Le trioxyde de soufre est ensuite refroidi dans un échangeur thermique et recueilli dans une tour d'absorption où il est dissous dans de l'acide sulfurique concentré afin de produire de l'oléum, car H₂SO₄ est très peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'acide sulfurique :



Le maximum de solubilité est obtenu dans l'acide à 94 %.

L'oléum est ensuite hydraté pour libérer de l'acide sulfurique, avec un rendement moyen de 30 % :



II - Aspects environnementaux

1) Aspect énergétique.

Dans les différentes étapes du processus, de nombreux échangeurs thermiques permettent d'utiliser la chaleur produite par les réactions exothermiques pour préchauffer les réactifs.

Grâce au passage successif du mélange air+SO₂ sur 5 lits de catalyseur, avec absorption de SO₃ dans H₂SO₄ entre le troisième et le quatrième lit (procédé de double contact), le rendement final de l'oxydation de SO₂ en SO₃ est supérieur à 99,6%. Ce procédé permet de réduire à 350 ppm (parties par million) 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.

2) Aspect sanitaire et écologique.

Le dioxyde de soufre peut jouer un rôle refroidissant pour la planète, car il sert de noyau de nucléation à des aérosols dont l'albédo est assez élevé, c'est-à-dire réfléchissant les rayons du soleil sans les absorber. Pour certains scientifiques, une solution pour enrayer le réchauffement climatique global serait de « climatiser » la planète avec du dioxyde de soufre. Mais cela pourrait aussi avoir des conséquences dramatiques, car lorsqu'il se combine avec l'eau et l'oxygène atmosphérique, le dioxyde de soufre est avec le dioxyde d'azote l'une des principales causes des pluies acides, perturbant, voire détruisant des écosystèmes fragiles. De plus, le SO₂ entraîne l'acidification des océans, ce qui met ainsi l'existence des planctons, animaux à coquille calcaire et récifs coralliens en péril. Les planctons produisent la moitié de l'oxygène terrestre. En tuant ces producteurs d'oxygène, on réduit considérablement la quantité d'oxygène sur Terre, un fait alarmant.

L'acide concentré et l'oléum réagissent avec l'eau en dégageant une grande quantité de chaleur. C'est pour cela qu'en milieu industriel, une dilution d'acide se fait toujours sous refroidissement. Il en est de même au contact avec la peau ce qui peut provoquer de graves brûlures. Il faut verser l'acide dans l'eau et non l'inverse : notamment parce que la densité de l'eau est moindre que celle de l'acide sulfurique, la faisant ainsi flotter au-dessus de l'acide et l'eau en plus grande quantité au départ de la dilution sert à dissiper la chaleur. Dans l'autre sens, l'exothermie peut faire bouillir subitement l'eau versée sur l'acide, ce qui cause des projections d'eau et d'acide très dangereuses.

L'inhalation de fumées et brouillards d'acide peut causer des lésions à long terme. La réglementation américaine et française limite à 1 mg m⁻³ la concentration moyenne admissible sur un poste de travail. L'acide sulfurique est ininflammable, mais à des concentrations inférieures à 75%, il réagit avec l'acier carbone et d'autres métaux en dégageant du dihydrogène.

Les épandages d'acide sulfurique peuvent être dilués avec une grande quantité d'eau, tandis que ceux d'oléum seront de préférence traités par un absorbant solide (argile).

L'acide sulfurique réagit avec des sulfures en libérant du sulfure d'hydrogène gazeux très toxique.

ANNEXES

TABLEAU 1

Données thermodynamiques à 298 K :

	H ₂ S	S _(s)	S _(l)	SO ₂	SO ₃	H ₂ SO _{4(l)}	O ₂	H ₂ O
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	-20,4	0	1,4	-296,8	-395,8	-814,0	0	-241,8
$S_m^\circ (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	205,6	31,9	35,3	248,1	256,7	156,9	205,0	188,8

TABLEAU 2

Taux de conversion théorique (en %) de la synthèse de SO₃ pour une transformation se faisant dans les proportions stœchiométriques à P et T données.

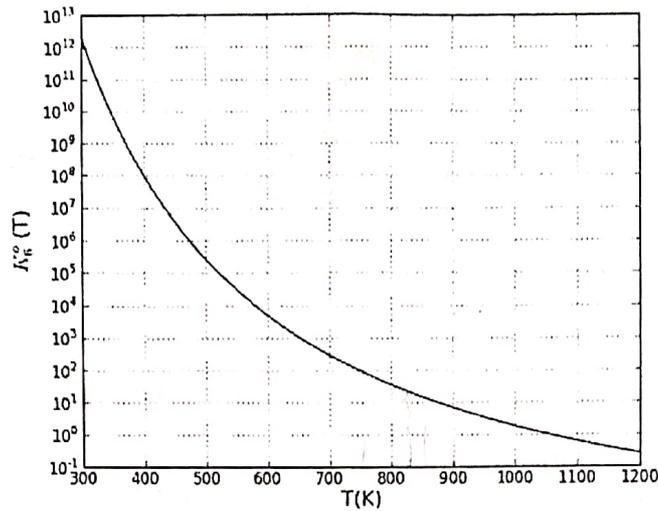
T(K)	700	750	830	850
P=1 bar	97,8	95,3	87,6	84,8
P=2 bar	98,6	97,0	92,0	90,1

Constantes d'acidité à 298 K :

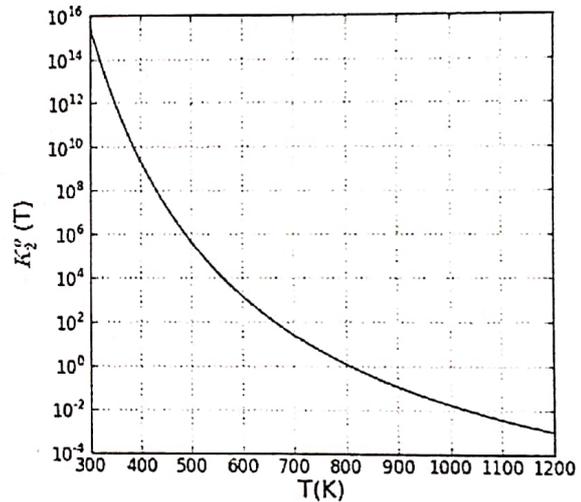
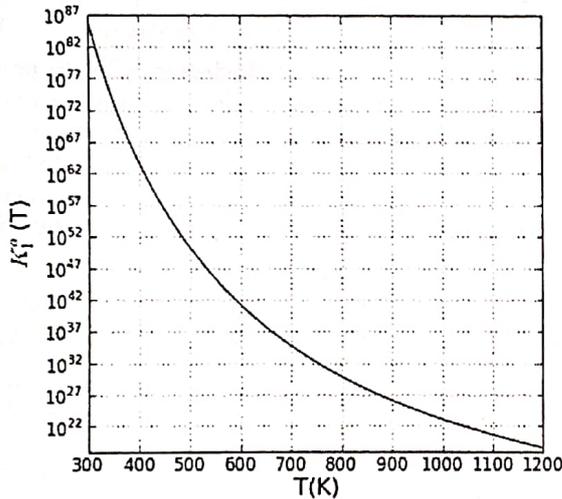
$pK_a(\text{H}_2\text{SO}_3 / \text{HSO}_3^-) = 1,8$; $pK_a(\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}) = 7,2$. Solubilité de SO₂ : 94 g L⁻¹.

H₂SO₄ : première acidité forte; $pK_a(\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}) = 1,8$.

Constante d'équilibre de la réaction (6) en fonction de T .



Constantes d'équilibre des réactions (1) et (2) en fonction de T .



EXPLOITATION DES DOCUMENTS

- 1) Quelle est l'influence d'une augmentation de la température sur les réactions (1) et (2)? Est-il gênant d'augmenter T pour accélérer la cinétique de la réaction (2)?
- 2) Expliquer la démarche permettant l'obtention du tableau 2 de l'annexe.
- 3) Quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur la réaction (6)? Est-il intéressant d'opérer à pression ordinaire?
- 4) Déterminer la température d'inversion de l'oxydation de SO_2 . Commenter en détail les conditions opératoires du procédé Bayer.
- 5) Pour la réaction (6), $\Delta_r G^o$ est une fonction croissante de la température. Commenter la valeur de la dérivée de $\Delta_r G_6^o$ par rapport à T . Summa!
- 6) En quoi SO_2 contribue-t-il aux pluies acides?
- 7) Discuter de l'aspect gestion énergétique de la synthèse.

SYNTHÈSE INDUSTRIELLE DE L'ACIDE SULFURIQUE

Approche documentaire : réponses

1. **Réaction (1)** : d'après le document $\Delta_r H^\circ = -518 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ est fortement négatif. La réaction est exothermique. D'après la loi de Van't Hoff, une augmentation de température n'est pas favorable. Néanmoins la constante d'équilibre est très grande devant 1 même à haute température (supérieure à 10^{17} à 1200 K d'après la courbe fournie). Sous la pression atmosphérique, la réaction sera donc quasiment totale. L'emploi de hautes températures pour favoriser la cinétique n'est donc pas gênant d'un point de vue thermodynamique.

Réaction (2) : Ici aussi, la réaction est exothermique. Une augmentation de température n'est pas favorable. Par contre, la constante n'est pas aussi grande – voir la courbe $K_2^\circ(T)$. La température d'inversion est 800 K. Il sera préférable de rester en dessous de cette température pour assurer un bon rendement à la réaction (2).

2. En partant des proportions stœchiométriques (2 moles de SO_2 pour 1 mole de O_2 , on peut dresser le tableau de quantités de matière en notant α le taux de conversion.

SO_2	O_2	SO_3	total gaz
$2(1 - \alpha)$	$1 - \alpha$	2α	$3 - \alpha$

La condition d'équilibre $K^\circ = Q$ conduit à l'équation $\sqrt{\frac{P}{P^\circ}} K^\circ = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \sqrt{\frac{3 - \alpha}{1 - \alpha}}$ dont la résolution numérique donne α si on connaît $K^\circ(T)$ et P .

Remarques :

- Pour des valeurs de α proches de 1, l'équation devient $(1 - \alpha)^{3/2} = \alpha \sqrt{\frac{(3 - \alpha)P^\circ}{P}} \frac{1}{K^\circ} \approx \sqrt{\frac{2P^\circ}{P}} \frac{1}{K^\circ}$ ce qui permet de calculer aisément $1 - \alpha$.
 - La synthèse utilise en pratique de l'air contenant environ 4 fois plus de N_2 que de O_2 . Il aurait fallu en tenir compte, le mélange stœchiométrique comportant alors 4 moles de N_2 . Cela revient juste à remplacer dans l'équation $3 - \alpha$ par $7 - \alpha$.
3. D'après la loi de Le Chatelier, une augmentation de pression favorise le sens de la réaction qui fait diminuer la quantité de matière gazeuse. Ici c'est le sens direct. Une pression élevée est donc favorable. C'est confirmé par le tableau 2 où le rendement est meilleur à 2 bar qu'à 1 bar.
4. D'après l'expression numérique de $\Delta_r G_6^\circ$ donnée par le texte, $\Delta_r G_6^\circ(T) = 0$ pour $T = T_i = 99 / 0,094 = 1050 \text{ K}$. C'est confirmé par le graphe de $K_6^\circ(T)$ qui indique effectivement que $K_6^\circ = 1$ à cette température. Dans le réacteur, la température est de l'ordre de $500^\circ\text{C} \approx 800 \text{ K}$. C'est suffisamment en dessous de T_i pour que le rendement soit proche de 1 (90% ou plus) sous la pression atmosphérique (voir tableau 2). On peut donc travailler sous cette pression. Le rendement n'étant pas tout à fait égal à 1, on élimine SO_3 formé pour faire à nouveau réagir à 90% ce qui reste (procédé de double contact). Le rendement atteint alors plus de 99%.

La température est assez élevée pour qu'avec un catalyseur bien choisi (V_2O_5) la réaction soit rapide.

5. La dérivée de $\Delta_r G^\circ$ par rapport à la température est $-\Delta_r S^\circ$. D'après la donnée du texte de l'expression de $\Delta_r G^\circ(T)$ pour la réaction (6) cela signifie que $\Delta_r S^\circ = -94 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. On peut aussi en retrouver la valeur à partir du tableau 1. Ici, $\Delta_r n_{\text{gaz}} = -\frac{1}{2}$; le résultat est compatible avec l'estimation grossière usuelle :

$$\Delta_r S^\circ \approx (150 \text{ à } 200) \times \Delta_r n_{\text{gaz}} \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

6. Voir la fin de l'annexe pour les valeurs numériques relatives aux acides. SO_2 contribue aux pluies acides car ce gaz est soluble dans l'eau (environ une mole par litre, sans doute sous $P_{\text{SO}_2} = 1 \text{ bar}$). Or, en solution aqueuse $\text{SO}_{2 \text{ aq}}$ (c'est-à-dire H_2SO_3) est un diacide dont la première acidité est relativement forte ($pK_a = 1,8$). Les gouttes de pluie sont alors acidifiées au contact de vapeurs de SO_2 .

7. Toutes les étapes de la synthèse sont exothermiques ($\Delta_r H^\circ < 0$). Il faut donc, tout au long des étapes et avant formation finale de l'oléum (qui a lieu à température faible), refroidir les produits des réactions. Cela se fait avec de nombreux échangeurs de chaleur qui permettent de chauffer les réactifs à température optimale avant leur entrée (ou pendant leur passage) dans les réacteurs.

Ces échangeurs ne diminuent pas le dégagement thermique global des réactions (à la fin l'acide obtenu est à température ambiante). La chaleur excédentaire permet de chauffer et vaporiser de l'eau (voir sur le schéma industriel l'économiseur et surtout la chaudière qui intervient après le four où a lieu la réaction (1), la plus exothermique). Cette énergie pourra être exploitée (chauffage, usage de turbines pour valoriser l'énergie sous forme de travail ...).