

SOMMAIRE

GLOSSAIRE

ACRONYMES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES GRAPHES

LISTE DES PHOTOGRAPHIES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : ÉTUDES BIBLIOGRAPHIQUES

Chapitre I : GENERALITES

L'acide sulfurique

Historique

Propriétés physico-chimiques

Utilisation

Obtention de l'acide sulfurique

Chapitre II : RECYCLAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE

Idées de base

Matière première

Catalyseur

Solvant

Chapitre III : NOTION SUR LES ECHANGES DE PARTICULES DANS UN SOLVANT

Rappels sur les réactions acido-basiques (neutralisation)

Avancement d'une réaction

Ordre d'une réaction en milieu homogène

DEUXIEME PARTIE : ÉTUDES EXPERIMENTALES

Chapitre I : LE PROCEDE

Présentation

Rapport-gratuit.com 
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Matériels utilisés

Conduite des essais

Chapitre II : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Conditions expérimentales

Mesures par rapport à l'acide formé

Mesures par rapport à l'ammoniac recueilli

Efficacité du catalyseur

Efficacité de la trempe et de l'extraction par solvant

Influence de la température

Recherche de l'ordre de la réaction

TROISIEME PARTIE : ASPECTS ENVIRONNEMENTAUX ET ÉCONOMIQUES DU PROJET

PRESENTATION

Aspects environnementaux du projet

Aspects économiques

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

GLOSSAIRE

Alchimie : Discipline qui recouvre un ensemble de pratiques et de spéculations en rapport avec la transmutation des métaux.

Anhydre : Composés qui ne contiennent pas d'eau libre mais pouvant garder une fraction d'eau de constitution, contrairement aux hydrates.

Anhydride : Produit d'un composé qui a perdu une ou plusieurs molécules d'eau (H_2O) par élimination au cours d'une réaction chimique.

Anhydrite : Sulfate naturel anhydre de calcium, de formule $CaSO_4$.

Ataxie : Pathologie neuromusculaire qui consiste en un manque de coordination fine des mouvements volontaires.

Autoclave : Récipient à parois épaisses et à fermeture hermétique conçu pour réaliser sous pression (de quelques bars) soit une réaction industrielle, soit la cuisson ou la stérilisation à la vapeur.

Autoprotolyse : Réaction de transfert de proton entre deux molécules identiques, l'une jouant le rôle d'acide au sens de Brønsted et l'autre celui de base.

Azéotrope : Mélange de liquides, homogène et de composition fixe, qui bout à une température constante.

Blende : Sulfure naturel de zinc, de formule ZnS cristallisant dans le système cubique (syn. Sphalérite).

Brasage (de métaux) : Procédé d'assemblage permanent qui établit une continuité métallique entre pièces réunies.

Décapage : Procédé qui consiste à éliminer une couche de matière déposée (volontairement ou non) sur la surface d'une autre matière (appelée le substrat). Généralement il s'agit d'ôter des traces de corrosion (ou d'oxydation) ou une couche de vernis. Le décapage métallurgique est donc la manière de procéder à l'élimination de couche de matière déposée sur la surface d'un métal.

Déliquescent : Qui se dissout avec l'humidité de l'air.

Déroché : Solution composée d'un volume d'acide sulfurique pour 9 parties d'eau.

Dessiccation : Procédé d'élimination de l'eau d'un corps à un stade poussé. Il s'agit d'une déshydratation visant à éliminer autant d'eau que possible.

Drainage minier acide (DMA) ou drainage rocheux acide (DRA) : Solution minérale acide qui s'écoule régulièrement en conséquence d'une mine. Le phénomène en cause est spontané sur les affleurements de minéraux sulfurés, naturellement sujets à une oxydation par contact avec l'air et l'eau : de manière lente, il y a production d'acide sulfurique et solubilisation des métaux présents.

Eon : Très longue période de temps, de durée arbitraire. Par extension, la planétologie définit également des éons pour décrire l'histoire géologique des planètes.

Gypse : Espèce minérale composée de sulfate dihydraté de calcium de formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le mot gypse désigne ainsi à la fois une espèce chimique et une roche.

Hépatomégalie : Augmentation du volume du foie.

Hespérien : Deuxième des trois époques (ou le deuxième éon) de la géologie martienne, caractérisé par l'oxydation anhydre du fer à la surface de la planète.

Homo faber : En philosophie, désigne l'homme en tant qu'être qui fabrique.

Hygroscopique (substance) : Substance qui a tendance à absorber l'humidité de l'air, par absorption ou par adsorption.

Lessivage : Transport d'éléments (argiles, ions) composant un sol sous l'effet de l'écoulement des eaux d'infiltration.

Lixiviation : Désigne dans le domaine de la chimie, de la pharmacie ou des sciences du sol, toutes les techniques d'extraction de produits solubles par un solvant, et notamment par l'eau circulant dans le sol (éventuellement pollué) ou dans un substrat contenant des produits toxiques (décharge industrielle en particulier).

Mélange piranha : Mélange à concentration variable d'acide sulfurique H_2SO_4 et de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

Miscible : La miscibilité désigne usuellement la capacité de divers liquides à se mélanger.

Oléum (acide sulfurique fumant) : Résultat de l'addition de trioxyde de soufre SO_3 dans de l'acide sulfurique H_2SO_4 . Le mélange qui en résulte présente un aspect huileux, d'où son nom directement issu du latin *oleum*.

Pétéchie : Petite tache cutanée de couleur rouge à violacée, ne blanchissant pas sous la pression.

Protonation : Ajout ou apport de proton H^+ dans un milieu, ou à une entité donnée (ion, molécule, atome).

Pyrite : Sulfure de fer, de formule FeS_2 , cristallisant dans le système cubique.

Rétrodismutation (ou médimutation) : Réaction inverse de la dismutation. C'est donc une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle une espèce chimique joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur.

Superacide : Composés chimiques plus acides que l'acide sulfurique pur à 100 %. Les superacides les plus forts sont obtenus en mélangeant un acide de Lewis fort avec un acide de Brønsted fort.

Theiikien : Eon stratigraphique de la géologie de la planète Mars, caractérisé par des terrains d'origine volcanique, d'où le terme theiikien forgé à partir du grec ancien τὸ θεῖον signifiant « soufre », et datés approximativement entre 4,2 et 3,8 milliards d'années.

Torrent : Cours d'eau de montagne, rapide et irrégulier, de faible longueur, plus ou moins à sec entre des crues violentes et brusques. Sert à illustrer un écoulement abondant (un torrent volcanique).

ACRONYMES

AC :	Acide citrique.
BBT :	Bleu de bromothymol.
CNTP :	Conditions normales de température et de pression.
CSTP :	Conditions standards de température et de pression.
DCC :	Décantation à contre-courant.
DCM :	Dichlorométhane, chlorure de méthylène.
DMA :	Drainage minier acide.
ESPA :	École Supérieure Polytechnique d'Antananarivo.
ICIS :	International Conference on Information Systems.
LASP :	Lixiviation acide sous-pression.
MAM :	Méthacrylate de méthyle, monomère du polyméthacrylate de méthyle.
MO :	Hélianthine, (méthylorange).
Pch :	Purchase, achat.
PMMA :	Polymethyl Methacrylate (polyméthacrylate de méthyle, en français).
$\varphi\varphi$:	Phénolphtaléine.
SA :	Sulfate d'ammonium.
SEPCM :	Société d'Engrais et de Produits Chimiques de Megrine
TNT :	Trinitrotoluène.
Trv :	Turnover, chiffre d'affaire.
UICPA :	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry ou IUPAC, en anglais).
USD :	United States Dollar.
VA :	Valeur ajoutée.

NOTATIONS ET UNITES

$a(X)$:	Activité de l'élément X.
(aq) :	Aqueux, en solution aqueuse.
Ar :	Ariary.
bar :	Bar (unité de pression équivalent à 10^5 pascals.).
°Bé (ou [°Bé]) :	Degré Baumé.
°C (ou [°C]) :	Degré Celsius.
[X] :	Concentration en élément X (souvent en $[\text{mol.l}^{-1}]$).
ΔG°_T :	Enthalpie libre standard de formation à la température T, énergie de Gibbs.
ΔH :	Variation d'enthalpie, chaleur (par abus de langage).
$\Delta H^\circ_{\text{décomp}}$:	Energie de décomposition, chaleur de décomposition.
ΔH°_T :	Enthalpie standard de réaction à la température T.
Δt :	Variation du temps t.
dx :	Différentielle, dérivée de x ; représente une quantité infinitésimale de l'entité x.
E° :	Potentiel standard d'oxydo-réduction mesuré par rapport au couple proton/hydrogène (H^+/H_2).
€ :	Euro.
f(x) :	En fonction de x (exemple : $\xi = f(n)$, X_i en fonction de n).
(g) :	Gazeux.
g (ou [g]) :	Gramme.
K :	Constante réactionnelle, constate d'équilibre d'une réaction.
[K] :	Kelvin.
K_a :	Constante d'acidité.
K_e :	Produit ionique de l'eau.
kg (ou [kg]) :	Kilogramme.
kJ (ou [kJ]) :	Kilojoules.
(l) :	Liquide.
l (ou [l]) :	Litre.
m^3 (ou [m^3]) :	Mètre cube.

min :	Minute.
[ml] :	Millilitre.
[mmHg] :	Millimètre de mercure.
mmol (ou [mmol]) :	Millimole.
mol (ou [mol]) :	Mole.
[Mt] :	Mégatonne, million de tonnes.
m_X :	Masse de l'entité X.
ν :	Nu (grec), variable traduisant le coefficient stœchiométrique d'un constituant réactionnel.
n_X :	Nombre de mole de l'entité X.
pH :	Potentiel hydrogène.
Π :	Pi (grec), opérateur (mathématique) traduisant le produit.
pK_a :	$-\log K_a$.
% :	Pourcent.
r :	Vitesse spécifique d'une réaction (recommandation de l'UICPA).
Σ :	Sigma (grec), opérateur (mathématique) traduisant la somme.
s :	Seconde.
(s) :	Solide.
\$:	Dollar américain (United States Dollar, USD).
t :	Temps t.
[t] :	Tonne.
t_{\max} :	Temps maximal.
$t_{\text{éq}}$:	Temps d'équilibre, à l'équilibre atteint.
T (ou T°) :	Température.
T_{inv} :	Température d'inversion, point d'inversion.
[V] :	Volt.
v :	Volume.
ξ :	Xi (grec), variable traduisant l'avancement d'une réaction.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 :	Rapports d'utilisation de l'acide sulfurique – (a) en 1994 ; (b) en 2008.....	15
Figure 2 :	Ligne de synthèse de l'acide sulfurique – Procédé de double absorption	24
Figure 3 :	Dispositif expérimental	67
Figure 4 :	Schéma de principe du procédé Claus.....	A3
Figure 5 :	Schéma du procédé de production du caprolactame	A7
Figure 6 :	Schéma de procédé de traitement du nickel/cobalt adopté par Sherritt.....	A9
Figure 7 :	Cycle de Krebs ou cycle de l'acide citrique	A10

LISTE DES GRAPHES

Graphe 1 :	Représentations graphiques de l'essai 1.....	71
Graphe 2 :	Représentations graphiques de l'essai 2.....	73
Graphe 3 :	Représentations graphiques de l'essai 3.....	76
Graphe 4 :	Représentations graphiques de l'essai 4.....	78
Graphe 5 :	Représentations graphiques de l'essai 5.....	81
Graphe 6 :	Représentations graphiques de l'essai 6.....	83
Graphe 7 :	Comparaison Graphique des résultats des 6 essais	86
Graphe 8 :	Graphe comparatif des quantités récupérées de NH_3	91
Graphe 9 :	Courbe représentative de $n_{\text{H}^+} = f(n_{\text{AC}})$	92
Graphe 10 :	Rendement X de la réaction en fonction de n_{AC}	94
Graphe 11 :	Graphe comparatif des résultats des essais 3, 3', 3"	101
Graphe 12 :	Quantité d'ion H^+ formé à $t = 1 \text{ min}$, en fonction de la température T.....	101
Graphe 13 :	$\ln [\text{NH}_4^+] = f(t)$, traduisant l'évolution de $[\text{NH}_4^+]$ en fonction du temps.....	105
Graphe 14 :	Courbes d'ébullition des mélanges eau - acide sulfurique	A2
Graphe 15 :	Taux de conversion de H_2S en fonction de la température	A4

LISTE DES PHOTOGRAPHIES

Photo 1 :	(a) – Acide citrique ; (b) – Sulfate d’ammonium	61
Photo 2 :	Trempe par ajout de DCM, suivi d’une agitation	63
Photo 3 :	Décantation lors de la séparation du produit et du catalyseur	64
Photo 4 :	Montage expérimental – Essai au laboratoire	68
Photo 5 :	Produits à doser	70
Photo 6 :	Produits après dosage (acide sulfurique)	74
Photo 7 :	Produits après dosage (acide sulfurique et ammoniac)	80
Photo 8 :	Solutions d’ammoniaque récupérées	87
Photo 9 :	Dosage de l’ammoniac – Virage de couleur	88

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 :	Point de solidification de l'acide sulfurique en fonction de sa concentration .	6
Tableau 2 :	Degré d'oxydation du soufre.....	16
Tableau 3 :	Exemple de composition de gaz dans l'industrie de l'acide sulfurique	21
Tableau 4 :	Résultats de l'essai 1	69
Tableau 5 :	Résultats de l'essai 2.....	72
Tableau 6 :	Résultats de l'essai 3.....	75
Tableau 7 :	Résultats de l'essai 4.....	77
Tableau 8 :	Résultats de l'essai 5.....	80
Tableau 9 :	Résultats de l'essai 6.....	82
Tableau 10 :	Rapport entre quantité de H_3O^+ formé et quantité de catalyseur utilisé	85
Tableau 11 :	Résultats de l'essai 1	87
Tableau 12 :	Résultats de l'essai 2.....	88
Tableau 13 :	Résultats de l'essai 3.....	89
Tableau 14 :	Résultats de l'essai 4.....	89
Tableau 15 :	Résultats de l'essai 5.....	90
Tableau 16 :	Résultats de l'essai 6.....	90
Tableau 17 :	Variations entre quantités d'acide formé et estimé	95
Tableau 18 :	Variations entre quantités d'ammoniac formé et estimé	97
Tableau 19 :	Résultats de l'essai 3.....	100
Tableau 20 :	Résultats de l'essai 3'	100
Tableau 21 :	Résultats de l'essai 3.....	100
Tableau 22 :	Extrait modifié des résultats de l'essai 1 du tableau 4	104

INTRODUCTION

Afin de mieux affronter les éléments naturels et de résoudre ses problèmes quotidiens, l'être faible qu'est l'Homme essaie de créer différents types d'outils. De la sorte, il acquiert du savoir-faire. La technique, est venue faciliter la vie de l'homme et a une origine essentiellement pragmatique. Elle suppose déjà, un certain degré d'abstraction, et donc de connaissances du réel. La vie humaine elle-même, se trouve facilitée avec l'apparition de la technique. On peut dire que l'homme est essentiellement un « homo faber ». L'histoire des civilisations est en grande partie faite de celle de l'évolution des techniques. Celle-ci, dès le silex taillé jusqu'à la navette spatiale.

La science, quant à elle, a connu un retard par rapport à la technique dans son avènement. La vie des hommes est faite de luttes, leur survie en-dépendait. Ce n'est que dans la paix et dans des sociétés stables et organisées que la science a pu surgir, c'est-à-dire, là où il n'a plus à assouvir ses besoins les plus essentiels. La science n'est pas née de la technique, elle n'est donc pas son prolongement.

Science et technique se distinguent beaucoup : la technique se soucie d'acquérir du savoir-faire, et se situe dans le domaine de l'expérimental ; la science se propose de savoir, elle se situe dans le domaine de la connaissance, du conceptuel.

L'Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo, école spécialisée dans la formation d'ingénieurs et de techniciens supérieurs, de par sa devise « Premier Partenaire des Professionnels », a toujours contribué aux travaux de recherche pour le développement national en coopération avec des industriels et professionnels. Dans ce cadre, le Département Génie des Procédés Chimiques conçoit les élèves ingénieurs en ingénieurs ralliant techniques et connaissances. Outre le savoir et le savoir-faire, le Département Génie Chimique se place parmi les départements de l'ESPA œuvrant dans le domaine de l'environnement, offrant ainsi aux élèves ingénieurs, non seulement un enseignement théorique et technique, mais aussi et surtout des principes moraux à adopter sur le plan environnemental.

Bon nombre d'idées comme la valorisation de ressources inexploitées ou mal exploitées, le recyclage et la valorisation de déchets ou des sous-produits industriels furent étudiées et traitées au sein du département.

Effectivement, la gestion des déchets et sous-produits industriels, ainsi que l'exploitation des ressources naturelles à Madagascar suscitent encore des doutes puisque la notion de préservation de l'environnement est partiellement réglementée et est rarement jugée à sa juste valeur.

Il est donc légitime au sein du département de souvent proposer des sujets d'études concernant la conservation et la protection de l'environnement. De ce fait, le recyclage de l'acide sulfurique et/ou la valorisation de ses produits dérivés par divers moyens sont, comme tant d'autres sujets à vocation environnementale, un thème fréquemment proposé, puisque l'acide sulfurique se classe parmi les produits chimiques les plus utilisés sur le plan international, tandis que l'idée d'une pénurie du soufre est dorénavant d'actualité.

En effet, les lois en vigueur des pays européens, notamment en France, prévoyaient la clôture de mines de soufre depuis 2010, et d'adopter une attitude plus verte pour la gestion et la valorisation des matières soufrées existantes, alors que la demande mondiale en acide sulfurique ne cesse d'accroître.

Bien que Madagascar ne se situait pas parmi les gros consommateurs d'acide sulfurique (ni d'ammoniac), c'est dans cette optique que se situe le thème du présent mémoire, intitulé « Étude de la Formation d'Acide Sulfurique et d'Ammoniac à Partir du Sulfate d'Ammonium sur du Catalyseur Organique (Acide Citrique) ».

Aussi, notre étude comprendra en première partie, les études bibliographiques qui développeront les divers modes de productions de l'acide sulfurique, et les différentes facettes de son utilisation.

La seconde partie sera consacrée aux études expérimentales effectuées au sein du laboratoire du Département Génie Chimique, sur les essais de recyclage de l'acide sulfurique à partir du sulfate d'ammonium.

La troisième partie de l'ouvrage sera associée à une modeste analyse des aspects socio-économiques et environnementaux de l'étude, en vue d'élargissement du projet.

Le tout sera terminé par une conclusion succincte.

PREMIERE PARTIE :

ÉTUDES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I : GENERALITES

I.1 L'acide sulfurique

Présentation

L'acide sulfurique (anciennement appelé huile de vitriol) est un composé chimique corrosif de formule H_2SO_4 .

C'est un acide minéral fort (au contraire des acides organiques) miscible à l'eau en toutes proportions. Il est par exemple très présent dans l'atmosphère de Vénus. C'est aussi un des constituants les plus fréquents des pluies acides.

Dans le domaine industriel au XXI^e siècle, l'acide sulfurique constitue l'acide le plus important aussi bien du point de vue des quantités produites que de la diversité de ses utilisations (*Annexe 1 – p.A1*).

L'étymologie du nom semble venir de *vitriolum*, issu de *vitrum* (« verre »), en raison de son apparence vitreuse.

I.2 Historique

Connu depuis le Moyen Âge sous le nom d'« esprit de vitriol », l'acide sulfurique actuel est essentiellement un produit de l'industrie. Toutefois, sa présence est signalée dans certains torrents volcaniques de l'Amérique du Sud ; polluant notoire, l'acide sulfurique est présent dans les pluies acides. On le trouve également dans les nuages de la planète Vénus et, probablement sur la surface martienne, à l'Hespérien

correspondant à l'éon stratigraphique appelé Theiikien ^[16] ^[25] . Dans les sols, l'oxydation du soufre en acide est très lente à l'air humide, mais elle est favorisée par la lumière solaire et une température de 40 [°C].

Le nom de vitriolum apparaît au XIIIe siècle, dans Albert le Grand. Forme syncopée de vitri oleum (littéralement « huile de verre »), il désigne au Moyen Âge et à la Renaissance diverses substances d'aspect huileux ou vitreux, liquides ou solides, le futur acide sulfurique n'étant que l'une d'entre elles ^[25] .

En alchimie, le terme « vitriol » possède une signification ésotérique, ce terme pouvant être compris comme un acronyme : Visita Interiora Terrae Rectificandoque Invenies Occultum Lapidem qui signifie « Descends dans les entrailles de la terre et en distillant (littéralement : en rectifiant) tu trouveras la pierre de l'œuvre (littéralement : la pierre cachée) ». Cette phrase est encore utilisée de nos jours dans les rituels de certaines sociétés initiatiques, en particulier la franc-maçonnerie. On peut remplacer les derniers mots par Oleum Limpidum « une huile limpide », ce qui est plus proche de l'objet de la présente notice. Quoi qu'il en soit, la préparation des premiers alchimistes consistait à chauffer des sulfates naturels à température élevée, puis à dissoudre dans l'eau le trioxyde de soufre ainsi formé ^[25] .

Au XVe siècle, de l'acide sulfurique fut obtenu en distillant du sulfate ferreux hydraté, ou vitriol de fer, avec du sable.

Ce n'est qu'au XVIIe siècle que sont apparus divers procédés de fabrication. Au départ, l'acide sulfurique était essentiellement produit par le procédé des chambres de plomb ; introduit par John Roebuck en 1746, ce procédé fournit un acide sulfurique moins concentré pour fabriquer l'acide nécessaire au blanchiment du textile ^[25] .

Au XIXe siècle, Justus von Liebig découvrit que l'acide sulfurique répandu dans le sol augmentait la quantité de phosphore disponible pour les plantes ^[25] .

Berkeley Pit est une fosse massive remplie d'eau chargée d'acide sulfurique et de métaux lourds à des taux très dangereux, à cause d'une ancienne mine fermée en 1982. En 1995, on y trouva 342 oies mortes après leur atterrissage sur l'eau toxique ^[25] .

L'acide sulfurique (formule H_2SO_4) est utilisé dans de si nombreuses industries chimiques que sa préparation peut être considérée comme l'industrie de base de la chimie minérale et qu'il n'est guère possible de dénombrer tous ses emplois. Sa

production dépassait déjà 10 [Mt] (millions de tonnes) au début du XXe siècle, atteignait 38 [Mt] en 1955 et 160 [Mt] en 1990 ^[23].

L'industrie chimique l'utilise en chimie minérale, synthèse organique, produits fluorés. On peut également citer l'industrie des pigments minéraux ; l'industrie du pétrole l'utilise pour le raffinage. Enfin, parmi les activités les plus diverses utilisant l'acide sulfurique, citons les industries textiles et alimentaires, le décapage métallurgique, la préparation des détergents et celle des explosifs, ... ^[4]

I.3 Propriétés physico-chimiques

I.3.1. Propriétés physiques

L'acide sulfurique anhydre, liquide incolore, inodore et visqueux, de poids spécifique 1,8357 à + 15 [°C], se solidifie à + 10,35 [°C], et forme plusieurs hydrates de formule générale ($\text{H}_2\text{SO}_4, n\text{H}_2\text{O}$) ($n = 1, 2, 3, 4, 6$). Diverses impuretés le colorent souvent en jaune brun ^[23]. La température de solidification varie de façon importante avec le degré d'hydratation, comme le montre le tableau 1 suivant :

Tableau 1 : Point de solidification de l'acide sulfurique en fonction de sa concentration ^[25]

Pourcentage en H_2SO_4	Température de solidification en [°C]
100	+ 10,35
98	+ 3
93	- 32
78	- 38
74	- 44
65	- 64

Le point d'ébullition de l'acide dilué évolue avec la concentration. La distillation tend à amener le liquide à la composition de 98,3 % de H_2SO_4 pour laquelle la température d'ébullition est la plus élevée (338 [°C] environ sous 750 [mmHg]). L'acide gazeux est alors partiellement dissocié en SO_3 et H_2O .

Il existe donc un mélange azéotrope (*Annexe 2 – p.A2*) avec l'eau (98,3 % d' H_2SO_4 et 1,7 % d'eau) pour une température d'ébullition : 338 [°C] ^{[11][15]}.

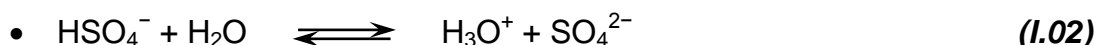
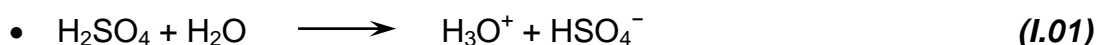
L'acide sulfurique est un diacide. La première acidité est forte ($\text{pK}_a \sim -9$), la seconde plus faible ($\text{pK}_a = 1,88$) ^[14].

À partir de l'acide sulfurique, on peut préparer deux séries de sulfates : la première étant des sels acides (couramment appelés bisulfates) contenant le groupe hydrogénosulfate HSO_4 comme le KHSO_4 ; et la seconde, des sels neutres (sulfates neutres) contenant le groupe sulfate SO_4 comme le Na_2SO_4 ^[14] .

I.3.2. Propriétés chimiques

a) Réaction avec l'eau

L'addition d'eau à l'acide sulfurique produit un dégagement de chaleur considérable, en même temps qu'une contraction du volume total. En conséquence, il faut prendre soin de verser lentement l'acide dans l'eau, afin de contrôler la protonation de l'eau en utilisant l'acide comme facteur limitant. En effet, la densité de l'eau est moindre que celle de l'acide sulfurique concentré, la faisant ainsi flotter au-dessus de l'acide.



L'opération inverse est fortement déconseillée car elle provoque une réaction extrêmement violente avec projection d'acide (un peu comme lorsqu'on jette de l'eau dans de l'huile bouillante). Mis en contact avec la peau, l'acide pur occasionne de sérieuses brûlures ^[11] .

La concentration de l'acide obtenu par dilution est indiquée en pourcentage de H_2SO_4 ou en degrés Baumé (°Bé), qui mesurent en fait la densité du liquide, laquelle varie sensiblement en fonction de la teneur en acide sulfurique. Le degré Baumé français est défini par la formule ^[23] :

$$^{\circ}\text{Bé} = 144,32 - \frac{144,32}{\text{poids spécifique}}$$

Comme l'hydratation de l'acide sulfurique est thermodynamiquement favorable, l'acide sulfurique est un agent déshydratant efficace, c'est une substance hygroscopique.

b) Acide sulfurique et oléum

Si, lors de la préparation de l'acide, de grandes concentrations de trioxyde de soufre SO_3 sont utilisées, c'est que l'acide sulfurique absolu (100 %) dissout SO_3 . Les solutions obtenues sont appelées oléums ou acides fumants (en raison de la tension

de vapeur de SO_3). Ces produits sont vendus avec l'indication du pourcentage en SO_3 dissous dans H_2SO_4 anhydre.



Les oléums plus concentrés contiennent des acides polysulfuriques $\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_3)_n$ dont seuls les termes $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ et $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ sont bien connus.

À concentration élevée, l'acide sulfurique est en équilibre avec son anhydride, l'acide disulfurique (appelé également acide pyrosulfurique) ^{[5] [8] [18]} :



c) Stabilité et décomposition

Pouvant être produit avec une pureté pratiquement égale à 100 %, l'acide sulfurique tend à libérer du trioxyde de soufre, comme cité plus haut, en se rapprochant de son point d'ébullition (338 [°C]), où il donne de l'acide à 98,3 % correspondant à l'azéotrope avec l'eau en vertu de l'équilibre :



À partir de cette température (338 [°C]), l'acide commence à se décomposer pour obtenir un mélange $((n-x)\text{H}_2\text{SO}_4, x\text{H}_2\text{O}, x\text{SO}_3)$.

n : nombre de moles d'acide présent avant la décomposition.

x : fraction d'acide décomposé en H_2O et SO_3 .

À 450 [°C], presque tout l'acide sulfurique se décompose en H_2O et SO_3 , et à température encore plus élevée, la décomposition du trioxyde de soufre se poursuit en O_2 et SO_2 :



C'est à la concentration de l'azéotrope (98,3 % d' H_2SO_4 et 1,7 % d'eau) qu'il est le plus stable, et c'est entre 95 % et 98 % (soit $[\text{H}_2\text{SO}_4] \approx 18 [\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}]$) que l'acide sulfurique dit « concentré » est distribué commercialement aux industriels et laboratoires de recherches, avec une masse volumique de l'ordre de 1 830 $[\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$, soit 66 °Bé ^{[11] [15]} .

d) Autoprotolyse

L'acide sulfurique anhydre est un liquide très polaire avec une permittivité de l'ordre de 100. Il est très conducteur en raison de sa forte ionisation par autoprotolyse :



avec une constante d'équilibre valant à 25 [°C] : $K_e = [\text{H}_3\text{SO}_4^+] \times [\text{HSO}_4^-] = 2,7 \times 10^{-4}$.

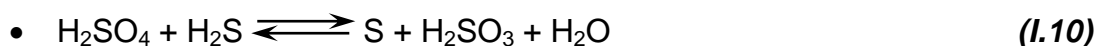
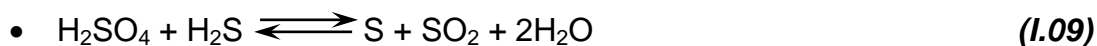
La viscosité élevée de l'acide sulfurique pur, qui devrait s'opposer à cette conductivité ionique du liquide, est en fait ignorée par un mécanisme d'échange de proton intramoléculaire analogue au mécanisme de Grotthuss à l'œuvre dans l'eau. Les espèces en équilibre dans l'acide sulfurique absolu (à 100 %) ne se limitent donc pas à celles indiquées plus haut, et s'étendent à l'ion hydronium et à l'acide disulfurique ^[12] :

- 15,0 [mmol·kg⁻¹] de HSO_4^- ,
- 1,3 [mmol·kg⁻¹] de H_3SO_4^+ ,
- 8,0 [mmol·kg⁻¹] de H_3O^+ ,
- 4,4 [mmol·kg⁻¹] de HS_2O_7^- ,
- 3,6 [mmol·kg⁻¹] de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$,
- 0,1 [mmol·kg⁻¹] de H_2O .

Ces concentrations étant exprimées par kilogramme de solvant H_2SO_4 .

e) Oxydation

L'acide sulfurique possède des propriétés oxydantes. En voici quelques exemples de réaction d'oxydo-réduction avec l'acide sulfurique ^[3] :



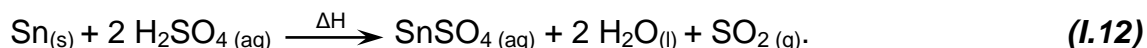
avec $E^0(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = +0,17 \text{ [V]}$

$E^0(\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3) = +0,17 \text{ [V]}$

$E^0(\text{S}/\text{H}_2\text{S}) = +0,14 \text{ [V]}$

$E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = +0,00 \text{ [V]}$

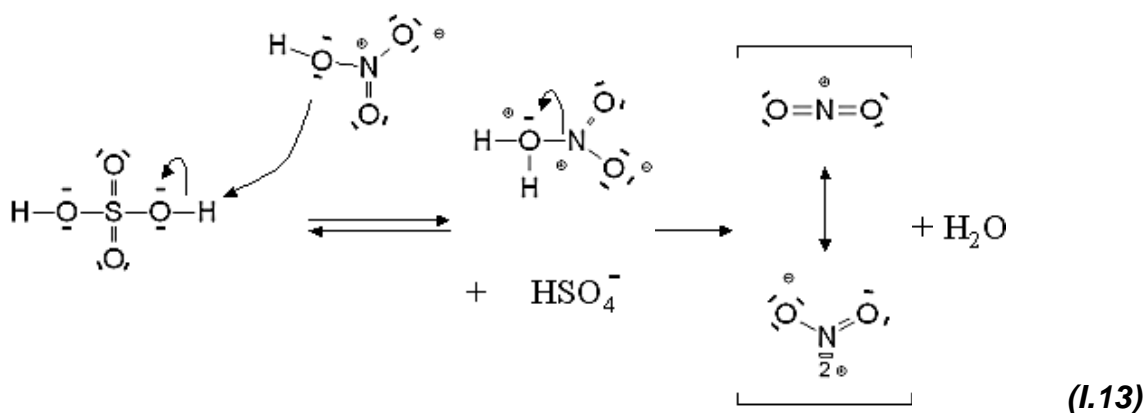
La tendance de l'acide sulfurique à fournir de l'oxygène au cours de sa décomposition par la chaleur en fait un oxydant d'autant plus actif qu'il est concentré. C'est ainsi que presque toutes les matières organiques sont détruites par l'acide bouillant. Les non-métaux sont aisément oxydables ; le soufre, le sélénium, le tellure, le phosphore, l'arsenic et le carbone sont oxydés par l'acide sulfurique chaud et concentré avec formation de gaz sulfureux. Quant aux métaux, ils sont tous attaqués, sauf l'or et le platine.



Le plomb résiste à l'acide sulfurique jusqu'à 95 % de H_2SO_4 à température ambiante, et à 80 % de H_2SO_4 à 140 [°C].

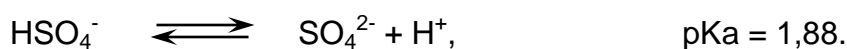
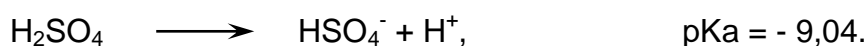
f) Combinaison avec d'autres acides

En combinaison avec l'acide nitrique, l'acide sulfurique forme l'ion nitronium, qui est employé dans la nitration des composés ^[17] ; notons que le processus de la nitration est employé pour fabriquer de nombreux explosifs, y compris le trinitrotoluène (TNT), la nitroglycérine, et le coton-poudre.



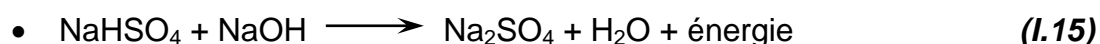
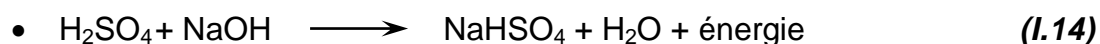
g) Acidité

L'acide sulfurique est un diacide, dont la première fonction acide est forte, la seconde étant plus faible ^[14] :



Seules quelques substances sont encore plus acides que l'acide sulfurique : on les appelle superacides. À titre d'exemple, on peut citer l'acide triflique (HSO_3CF_3), l'acide magique ($\text{HSO}_3\text{F} \cdot \text{SbF}_5$) et surtout l'acide fluoroantimonique (HSbF_6) ^[25].

La réaction avec la soude donne :



h) Action acide sur les métaux

L'acide sulfurique attaque les principaux métaux usuels en donnant un sulfate métallique par libération d'hydrogène. L'acide dilué attaque le fer, l'aluminium, le zinc, le manganèse, le magnésium et le nickel, mais seul l'acide concentré et chaud peut attaquer l'étain et le cuivre, tandis que le plomb et le tungstène ne sont pas attaqués.

Le fer est facilement dissous par l'acide étendu d'eau, mais l'attaque se ralentit, lorsque la concentration de l'acide augmente.



L'acide sulfurique concentré et chauffé agit généralement comme un agent oxydant, tandis que l'acide dilué agit plutôt comme un acide typique, ce qui explique que l'acide chaud concentré libère de l'eau et du dioxyde de soufre en formant des sels (comme avec le cuivre, le zinc et l'étain), alors que l'acide dilué libère de l'hydrogène en formant le sel ^[25].

C'est un produit oxydant et déshydratant. Il réagit vivement avec de nombreuses matières organiques, les métaux en poudre, les carbures, les chlorates, les chromates, les nitrates, ... en produisant une très grande quantité de chaleur.

i) Action sur d'autres sels d'acide

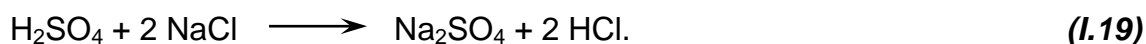
L'acide sulfurique peut également être employé pour déplacer des acides plus faibles de leurs sels, ce qu'on observe par exemple lors de la formation d'hydrogénosulfate de sodium à partir d'acétate de sodium en libérant l'acide acétique :



De façon similaire, on peut produire l'acide nitrique en faisant réagir l'acide sulfurique sur du salpêtre et précipiter l'hydrogénosulfate de potassium qui en résulte ^[19] :



Ou encore :



qui est la première étape du procédé Leblanc lors de la production du carbonate de sodium à partir du sel marin ^[19] .

j) Formation de sulfates

Cité plus haut, l'acide sulfurique étant un diacide, donne effectivement deux séries de sulfates ^[14] :

- La première série forme des sels acides (couramment appelés sulfates acides ou bisulfates), contenant le groupe hydrogénosulfate HSO_4^- comme le NaHSO_4 , ou encore KHSO_4 .
- La seconde forme des sels neutres (couramment appelés sulfates ou sulfates neutres), contenant le groupe sulfate SO_4^{2-} comme le Na_2SO_4 , ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Les bisulfates (hydrogénosulfates) chauffés donnent des pyrosulfates :



qui correspondent aux sels de l'acide pyrosulfurique $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

k) Action sur les matières organiques

L'action de l'acide sulfurique sur les matières organiques peut se présenter sous divers formes. Par exemple, en raison du caractère thermodynamiquement très favorable de l'hydratation de l'acide sulfurique, celui-ci est utilisé industriellement comme agent de dessiccation, notamment dans l'agro-alimentaire pour produire des fruits secs. De plus, cet effet est si marqué que l'acide sulfurique peut brûler les matières organiques en ne laissant que le carbone. Attaqué par l'acide sulfurique, le benzène subit une substitution nucléophile aromatique conduisant à un acide sulfonique ^[6] .

En résumé, sur la matière organique, l'acide sulfurique peut être un simple catalyseur (source d'acidité,...), comme il peut conduire à la transformation de la matière (déformation, réarrangement,...). Il peut également amener à la formation de

composés éthyléniques (déshydratation d'un alcool), peut être utilisé comme agent de dessiccation (déshydratation poussée), et peut conduire à la dégradation totale de la molécule (oxydation complète),...

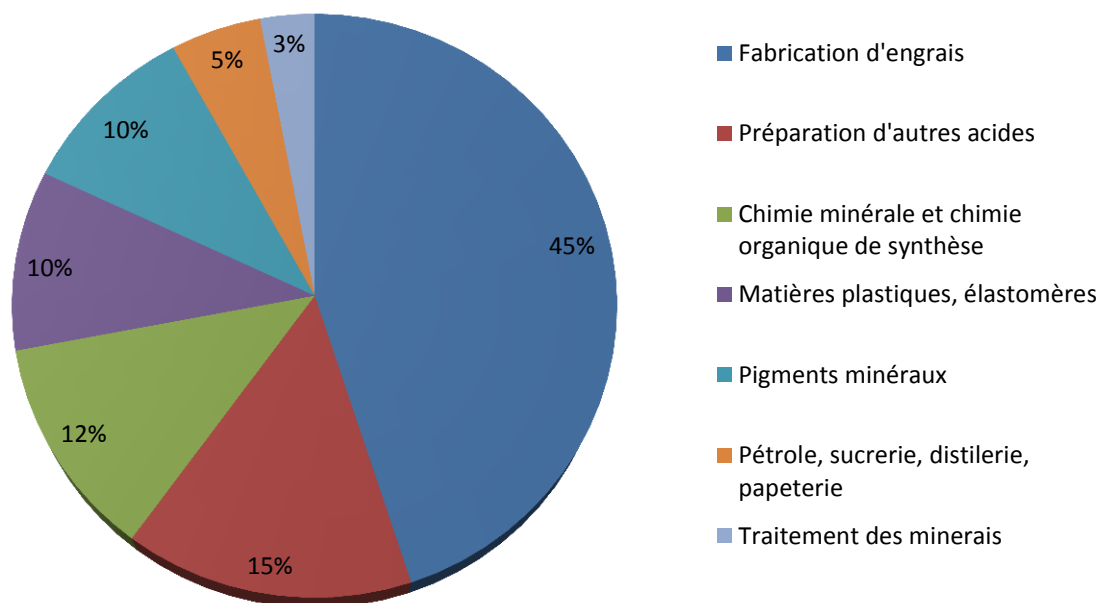
I.4 Utilisation

Les divers usages de l'acide sulfurique en font de lui l'un des produits les plus essentiels de l'industrie chimique. Les débouchés de l'acide sulfurique sont multiples, et le met ainsi à la tête des produits chimiques industriels les plus fabriqués. Parmi ses utilisations, on peut citer :

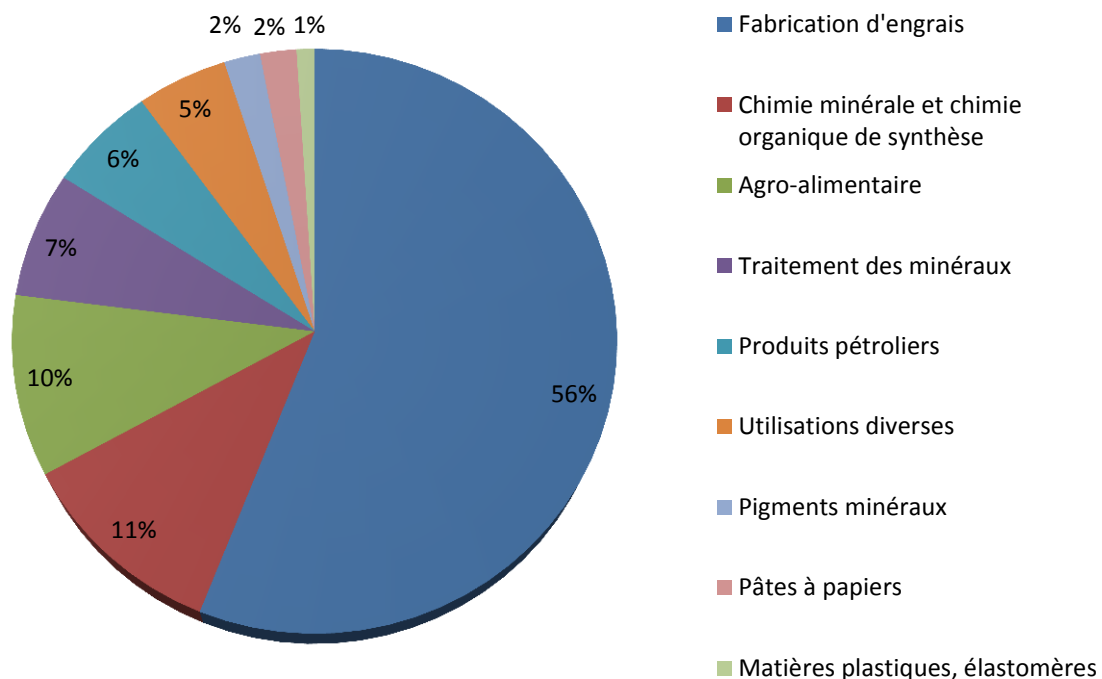
- Fabrication d'engrais : les superphosphates, les sulfates (d'ammonium ou de potassium), les engrais complexes (ou composés). En effet, compte tenu de son point d'ébullition élevé et de son caractère acide, permettant de décomposer les sels pour obtenir les acides correspondants ^[19], environ 50 % de la production d'acide sulfurique est affecté aux engrais (puisque 75 % de l'acide phosphorique fabriqué est obtenue par décomposition acide des phosphates) ^[4],
- Industrie des textiles artificiels : le ϵ - caprolactame (pour le nylon 6), la rayonne (fil textile cellulosique) ^[19],
- Décapage de métaux en sidérurgie,
- Traitement des minerais (lessivage),
- 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,
- Synthèse de composés chimiques : méthacrylate de méthyle ou MAM (monomère du polyméthacrylate de méthyle ou PMMA connu sous les noms de marques Plexiglas ou Altuglas) ^[19], colorants (le blanc de titane, l'hélianthine ou méthylorange, le rouge Congo) ^{[10] [20]}, explosifs (le 2,4,6-trinitrotoluène ou TNT) ^{[16] [17]}, détergents, divers sels, autres acides, déshydratation des alcools (préparation des alcènes) ^[6], fabrication de l'acide de Caro H_2SO_5 (un agent oxydant puissant utilisé en nettoyage) ^[25], sulfonation et nitration ^[17] ...,
- Raffinage du pétrole,

- Batteries acides au plomb (aussi connu sous le nom d'« acide de batterie »),
- Torture : l'acide sulfurique a été (et est encore) utilisé par certains tortionnaires pour brûler leurs victimes,
- Dessiccation (déshydratation d'aliments par exemple),
- Traitement de l'eau : il sert à faire diminuer le pH du sol en horticulture maraîchère,
- Catalyse de réactions grâce à l'ion oxonium : son emploi privilégié pour l'acidification des milieux réactionnels repose sur l'inertie chimique de l'ion sulfate, qui permet ainsi d'éviter l'apparition de réactions indésirables.

Ces utilisations justifient une production élevée, supérieure à 4 [Mt] par an en France (pour une production mondiale voisine de 150 [Mt]), la plus importante de tous les composés minéraux. A ce titre, la quantité d'acide sulfurique produit est souvent considérée comme l'un des indicateurs chimiques de l'activité industrielle d'un pays ; en fait, plus que la quantité, c'est la répartition des débouchés qui est significative de cette activité ^{[4] [21]}. Les figures 1a et 1b montrent les rapports d'utilisation de l'acide sulfurique, respectivement dans les années 1994 et 2008.



(a)



(b)

Figure 1 : Rapports d'utilisation de l'acide sulfurique – (a) en 1994 ; (b) en 2008 ^{[4] [21]}

I.5 Obtention de l'acide sulfurique

Inconnu avant le Moyen Âge, actuellement, on connaît différentes méthodes d'obtention de l'acide sulfurique.

I.5.1. Etat natif

On trouve l'acide sulfurique dans les pluies acides, où il résulte de l'oxydation de l'acide sulfureux H_2SO_3 issu de la dissolution du dioxyde de soufre SO_2 dans les nuages, le dioxyde de soufre étant produit par les combustibles fossiles soufrés.

Il se forme également par oxydation de minéraux sulfurés, tels que la pyrite FeS_2 , la blende, ou encore à partir de l'anhydrite, et peut acidifier l'eau de ruissellement au point de former un drainage minier acide (DMA) riche en acide sulfurique. En voici comme exemple, l'oxydation de la pyrite en milieu aqueux :



On le trouve aussi dans le voisinage des volcans suivant les réactions de transformation du soufre à l'acide sulfurique :



I.5.2. Production industrielle

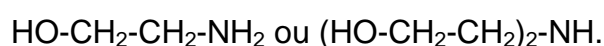
Les composés du soufre impliqués dans la chaîne industrielle de synthèse de l'acide sulfurique sont regroupés dans le tableau 2 suivant :

Tableau 2 : Degré d'oxydation du soufre ^[18]

Composé	H ₂ S	S	SO ₂	SO ₃ H ₂ SO ₄
Degré d'oxydation de l'élément S	-II	0	IV	VI

A l'exception des pays producteurs de pyrites (sulfures de fer), qui permet par grillage l'obtention directe du dioxyde de soufre, la matière première de fabrication de l'acide sulfurique est le soufre. Celui-ci est isolé :

- Soit à l'état natif (Mexique, Etats-Unis, Japon, ...)
- Soit par oxydation du sulfure d'hydrogène H₂S ; c'est en particulier le cas de la France et des pays européens. Le sulfure d'hydrogène est donc le composé de base de la ligne de synthèse. Il est obtenu à l'issue de la désulfuration du pétrole, du charbon, et du gaz naturel. Ces opérations impliquent des techniques diverses, en particulier :
 - Hydrogénations des composés soufrés contenus dans le pétrole brut et le charbon, en présence de catalyseurs convenables.
 - Lavages à contre-courant du gaz naturel (qui contient, à l'état brut, des proportions molaires importantes en H₂S : 6 à 15 %) par des solutions de mono ou diéthanamine :



Compte tenu des conditions thermodynamiques, l'extraction de H₂S du gaz naturel est réalisée à température modérée (25 [°C]) et sous pression élevée (75 bars). Après séparation de la solution de sel d'ammonium, la régénération de H₂S se fait à température plus élevée (140 [°C]) sous la pression atmosphérique.

La ligne de synthèse conduisant du soufre à l'acide sulfurique met en œuvre deux oxydations conduisant successivement à SO_2 , puis à SO_3 ; l'absorption du trioxyde obtenu dans H_2SO_4 concentré, permet enfin un enrichissement progressif de celui-ci. Sur le plan chimique, le passage par le soufre pour aboutir à l'acide sulfurique n'est en fait pas nécessaire. De fait, nous verrons qu'il est possible d'oxyder directement H_2S en SO_2 . Néanmoins, industriellement, l'intervention du soufre S s'avère impérative car, étant solide dans les conditions ordinaires, il constitue un intermédiaire de stockage très commode, contrairement à SO_2 , gazeux et toxique.

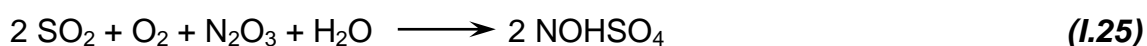
La préparation industrielle de l'acide sulfurique se fait selon deux procédés : le procédé dit « des chambres de plomb », et celui dit « de contact », qui est le plus utilisé. Toutefois, ces procédés sont tous fondés sur le principe à trois étapes majeures :

- La transformation du soufre natif en dioxyde de soufre



- Le passage du dioxyde de soufre par des réactions intermédiaires :

- Combinaison du dioxyde de soufre avec les oxydes d'azotes et le dioxygène pour former du sulfate acide de nitrosyle, pour le procédé des chambres de plomb

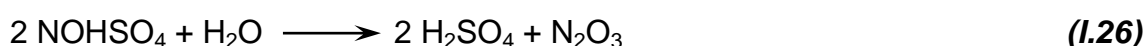


- L'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre, en présence de catalyseur pentoxyde de vanadium pour le procédé de contact



- Transformation de l'intermédiaire en acide sulfurique :

- Hydrolyse du sulfate acide de nitrosyle



- Combinaison du trioxyde de soufre avec l'eau pour donner l'acide sulfurique correspondant



L'énergie thermique des deux premières réactions du procédé de contact est récupérée sous forme de vapeur pour alimenter des turbines. Ce n'est actuellement pas le cas pour la troisième réaction dont l'énergie thermique se situe à basse

température (80 [°C]), mais des études sont faites dans ce sens (vapeur à basse pression - eau chaude).

a) Le procédé des chambres de plomb

Au départ, l'acide sulfurique était essentiellement produit par le procédé des chambres de plomb. Introduites en 1746 pour fabriquer l'acide nécessaire au blanchiment du textile, les premières chambres avaient une capacité de production d'environ 50 kg d'acide. Ensuite, l'introduction d'une méthode d'absorption des oxydes d'azote a permis la mise en œuvre d'un procédé continu de fabrication ^[15].

Le principe des chambres de plomb est extrêmement compliqué et fait appel à un nombre important de réactions chimiques. Les suivantes sont celles dont l'intervention est la plus certaine, et dont on peut décomposer en plusieurs étapes :

- Dissolution du dioxyde de soufre SO_2 dans l'acide sulfurique mouillant le garnissage des tours,
- Oxydation du dioxyde de soufre en solution sous l'action de l'acide nitreux qui le transforme en acide sulfurique et libère le monoxyde d'azote NO qui se dégage du liquide,
- Oxydation du NO par l'oxygène de l'air et transformation en dioxyde d'azote NO_2 en phase gazeuse,
- Absorption du NO_2 par l'acide d'arrosage sous forme d'acide nitrosulfurique.

Le procédé des chambres de plomb, dû à John Roebuck en 1746, fournit un acide sulfurique moins concentré et contenant plus d'impuretés, plutôt destiné à la fabrication des superphosphates. Le procédé des chambres de plomb, dans sa version la plus moderne (procédé Petersen), s'effectue par une réaction entre du dioxyde de soufre, de l'eau et de l'oxygène, qui se combinent pour donner l'acide sulfurique. Cette réaction est catalysée par des oxydes d'azote continuellement recyclés ^{[1] [5]}.

b) Le procédé de contact

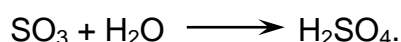
Le procédé de contact, à l'instar du procédé des chambres de plombs, consiste à oxyder de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique en présence d'un catalyseur (jadis platine, aujourd'hui composé de vanadium) ^[18]. L'anhydride sulfurique ainsi formé est ensuite absorbé dans une solution d'acide sulfurique qui ruisselle dans des

tours dites « tours d'absorption ». Lorsque cette solution est suffisamment concentrée, elle est recueillie et stockée.

C'est le procédé universellement utilisé de nos jours pour la production de l'acide sulfurique. Ce qui suit est donc la description du procédé de contact utilisant comme catalyseur l'hémipentaoxyde de vanadium, pour l'obtention d'acide concentré [20] .

b.1) Principe

La fabrication de l'acide sulfurique résulte de l'absorption du trioxyde de soufre SO_3 gazeux suivant la réaction :



Le SO_3 est obtenu par oxydation du SO_2 dans un convertisseur contenant un catalyseur dont le principe actif est le pentaoxyde de vanadium V_2O_5 . Quant au SO_2 , il peut provenir de différentes sources.

La production d'acide sulfurique est réalisée à partir de gaz propres et exempts d'humidité. La purification et le séchage des gaz sont très différents suivant que la source de SO_2 soit le soufre, un sulfure métallique ou H_2S , ou encore les gaz provenant de la régénération de l'acide sulfurique usagé.

b.2) Purification et séchage des gaz

- **A partir du soufre** : le traitement consiste essentiellement en la filtration et le séchage de l'air nécessaire à la combustion. Le séchage est réalisé dans une tour en acier briqueté avec garnissage arrosé à l'acide sulfurique concentré (92 à 98 % en masse).



- **A partir de sulfures métalliques** : le grillage s'effectue à une température voisine de 800 [°C] à 1000 [°C], en fonction du type de sulfure et de sa composition. A la sortie du four, les gaz sont refroidis dans une chaudière, équipée d'un dispositif d'évacuation des cendres. Un système de séparateurs électrostatiques élimine la quasi-totalité des poussières entraînées dans les gaz.

Le lavage et l'épuration des gaz sont ensuite réalisés dans une série d'appareils comprenant successivement :

- une tour de lavage dans laquelle une pulvérisation importante d'eau en recyclage assure la trempe des gaz ;
- une tour de refroidissement destinée à condenser le plus possible d'eau saturant les gaz ;
- des séparateurs électrostatiques humides pour l'élimination des gouttelettes entraînées et des particules solides encore présentes.

Refroidis à environ 35 [°C], les gaz sont ensuite séchés dans une tour à garnissage arrosée à l'acide sulfurique concentré (92 % à 98 % en masse).

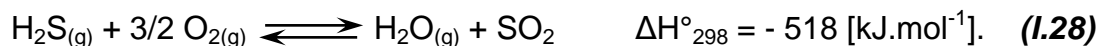
- **A partir d'acide sulfurique résiduaire** : le traitement de régénération consiste à dissocier l'acide suivant la réaction endothermique suivante :



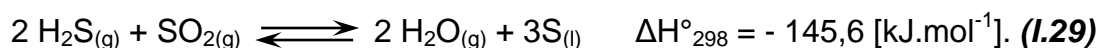
Cette opération est réalisée dans un four où la chaleur de décomposition nécessaire peut être apportée par du gaz, du fuel ou du soufre. La température y est maintenue à 1000 [°C] et l'acide est pulvérisé en fines gouttelettes.

Les gaz sont ensuite refroidis dans une chaudière puis lavés et épurés dans une série d'appareils identiques à ceux décrits dans le paragraphe précédent.

- **A partir de sulfure d'hydrogène** : L'oxydation du sulfure d'hydrogène est réalisée au moyen de l'oxygène de l'air (*Annexe 3 – p.A3*). Des deux processus conduisant soit au soufre, soit directement au dioxyde SO₂, le deuxième est thermodynamiquement favorisé ^[19] ; il s'exprime suivant l'équation :



La combustion est réalisée dans un four, vers 1200 [°C], dans des conditions d'alimentation telles que le taux de conversion de H₂S soit limité, et très sensiblement égal à 1/3. La quantité restante de H₂S est alors oxydée à plus basse température par le SO₂ formé, donnant lieu à la rétrodismutation de l'élément S (réaction de Claus), dans les proportions stœchiométriques :



La réaction, exothermique, est rendue totale en opérant au-dessous de la température d'inversion ($T_{inv} \approx 507$ [°C]), vers 300 [°C]. On utilise, pour améliorer la cinétique, un catalyseur.

Le soufre obtenu à l'état liquide est très pur ; il est condensé ensuite par refroidissement. 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_2 , N_2 et O_2 . On remarque d'ores et déjà que ces conditions impliquent l'introduction initiale d'une quantité importante d'azote dans le dispositif. Celui-ci n'étant éliminé qu'à la fin de la ligne de synthèse, il joue le rôle de diluant inerte de la phase gazeuse pour l'ensemble des opérations (rôle sécuritaire vis-à-vis de la forte toxicité du dioxyde de soufre). Sa présence permet ainsi de justifier les valeurs faibles des fractions molaires des constituants actifs du mélange, précisées dans la suite.

En outre, la température élevée de la combustion, empêche à ce stade, pour des raisons thermodynamiques, l'oxydation de SO_2 en SO_3 .

Une composition type du mélange gazeux issu du four de combustion sera proposée dans le tableau 3 :

Tableau 3 : Exemple de composition de gaz dans l'industrie de l'acide sulfurique

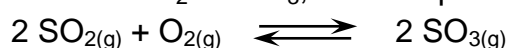
Gaz	SO_2	O_2	N_2
Fraction molaire (% volume)	12	10	78

b.3) Production d'acide sulfurique

A partir des gaz anhydres obtenus par les différentes voies décrites précédemment, la fabrication de l'acide sulfurique nécessite les étapes suivantes ^{[3] [5] [8] [18]} :

- **Etape 1 : Conversion du SO_2 en SO_3**

L'oxydation de SO_2 en SO_3 , réalisée par l'oxygène de l'air, s'écrit :



$$\Delta G^\circ_T = -197,8 + 0,188 T \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

La réaction étant équilibrée, une étude thermodynamique préalable s'impose.

En fait, elle se trouve grandement facilitée, et on constatera en effet que :

- La variance de l'état d'équilibre est égale à 3,

- L'oxydation, exothermique, est favorisée par des températures basses qui vont à l'encontre d'une cinétique rapide. Néanmoins, dans ce cas, le point d'inversion vaut :

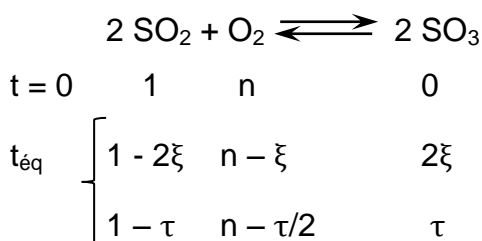
$$T_{\text{inv}} \approx 1052 \text{ K} = 779 \text{ [}^{\circ}\text{C]}.$$

Il est ici suffisamment élevé, pour qu'il soit possible de concilier raisonnablement les aspects thermodynamique et cinétique.

- Les hautes pressions déplacent l'équilibre dans le sens direct
- La fraction molaire en SO_3 serait maximale à l'équilibre pour une alimentation du réacteur en SO_2 et O_2 pur, dans les proportions des coefficients stœchiométriques de la réaction.

L'admission d'azote dans le réacteur rend ce dernier résultat inexploitable. De plus, sa présence massive dans la charge, entraîne en aval du réacteur une grande dilution de SO_3 formé, et ainsi l'obtention d'un mélange gazeux toujours pauvre en SO_3 , dont la proportion n'excède pas 10 %.

Des lors, l'existence d'une grande quantité de gaz inerte interdit de représenter le rendement de la synthèse par la fraction molaire de SO_3 . Il est dans ce cas nécessaire de revenir au taux de conversion de SO_2 , directement lié à l'avancement de la réaction, qui est défini par :



Soit : $\tau = 2\xi$.

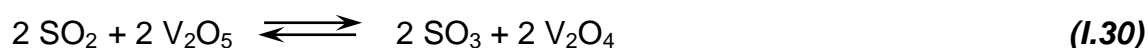
avec ξ : variable traduisant l'avancement de la réaction (que nous verrons plus tard).

On peut montrer que, compte tenu de l'azote de l'air, il n'existe pas de maximum de la fonction $\xi = f(n)$; en fait, celle-ci est monotone croissante.

Ainsi, l'industriel aurait-il intérêt à admettre l'oxygène en excès pour améliorer le rendement de la synthèse. La prise en compte des facteurs technologiques conduit en fait à adopter une valeur de n de

l'ordre de 1, qui s'avère suffisante pour optimiser le taux de conversion de SO₂.

On utilise industriellement, pour accélérer la cinétique réactionnelle, un catalyseur solide. Cette opération est effectuée dans un convertisseur équipé de plusieurs lits successifs du dit catalyseur. Ce 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. Après avoir expérimenté platine et oxydes de fer (*Annexe 4 – p.A6*), le choix s'est porté sur le pentoxyde de vanadium (V₂O₅) dont la concentration varie de 5 à 10 % en masse. Au catalyseur est ajouté un promoteur qui en augmente l'activité : il s'agit de sulfate de potassium. Les évolutions les plus récentes concernent l'utilisation de césium en remplacement partiel du potassium pour une activité encore plus importante et à température moins élevée. On peut proposer comme réaction de conversion :



Cette oxydation catalytique est hautement exothermique et l'équilibre devient de plus en plus défavorable pour la formation du SO₃ quand la température augmente au-delà de 410 à 430 [°C]. Seulement, pour le bon fonctionnement des catalyseurs, c'est le niveau de température minimum nécessaire. Par conséquent, les unités de réacteurs catalytiques sont dimensionnées comme des unités adiabatiques multi-étagées avec refroidissements intermédiaires des gaz entre deux étages successifs.

Les gaz doivent arriver à 430 [°C] sur le 1^{er} lit, l'amorçage de la réaction exothermique entraînant une montée en température jusqu'à l'équilibre à 600 [°C] correspondant à 60 % du SO₂ converti en SO₃. La poursuite de la conversion nécessite un refroidissement à 430 [°C] avant introduction sur le 2^{ème} lit où l'on atteint 84 % de conversion, de même pour le 3^{ème} lit où la conversion atteint 94 % et le 4^{ème} lit où elle atteint 98 %. Cet exemple 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 » (ou double catalyse) qui permet, par une absorption intermédiaire du SO_3 déjà formé, généralement à la sortie du 3^{ème} lit de conversion, de déplacer l'équilibre de conversion vers une plus grande oxydation du SO_2 restant. La figure 2 montre une ligne de synthèse de l'acide sulfurique suivant le procédé de double absorption

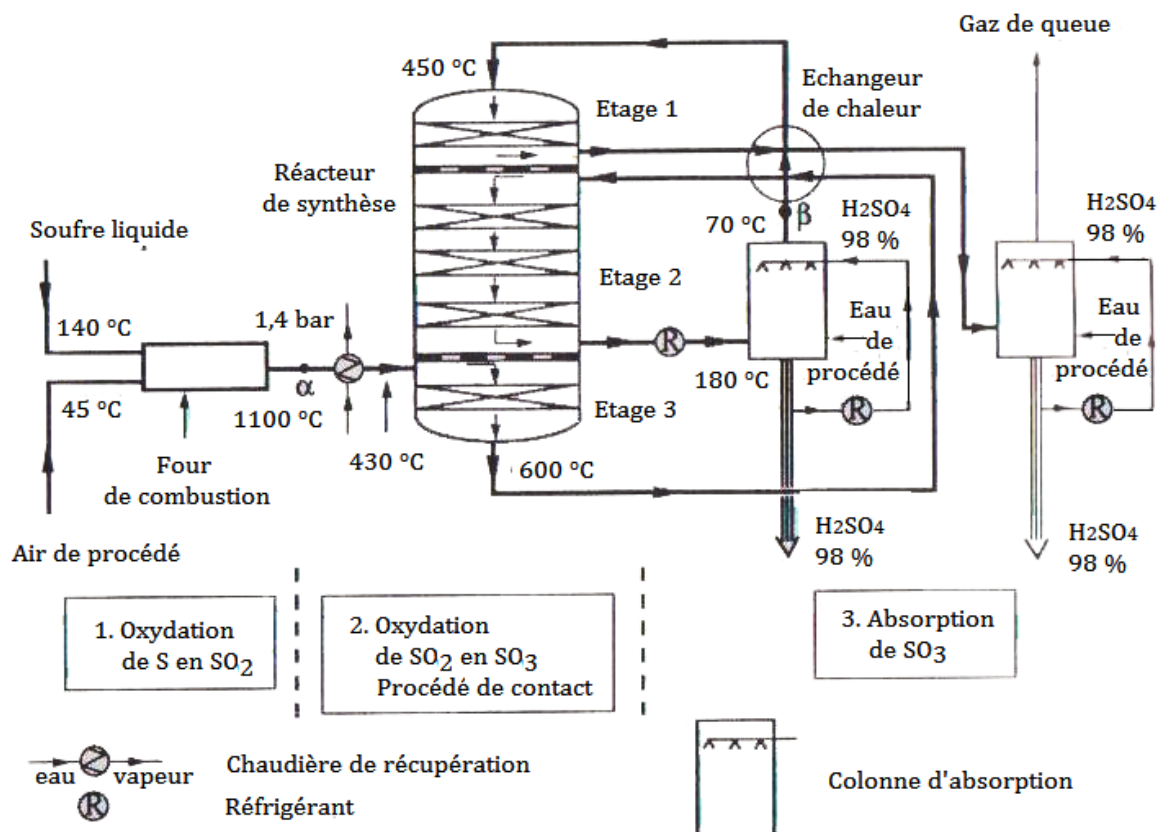


Figure 2 : Ligne de synthèse de l'acide sulfurique – Procédé de double absorption

- **Etape 2 : Absorption du trioxyde de soufre SO_3 dans l'acide**

Formellement, le trioxyde de soufre SO_3 est l'anhydride de l'acide sulfurique H_2SO_4 . L'obtention de l'acide est donc, en principe, réalisable par réaction de SO_3 avec l'eau, suivant :



Pourtant, ce processus exothermique se produit mal, sa cinétique étant très lente; le contact de SO_3 avec l'eau conduit tout au plus à la formation d'un brouillard d'acide, toxique et corrosif (c'est pourquoi l'air de procédé initialement introduit dans le dispositif doit être parfaitement sec).

L'hydratation de SO_3 doit, en fait, être réalisée suivant une voie contournée. On observe que la solubilité du gaz est élevée dans l'acide sulfurique presque pur ; les conditions de dissolution sont les meilleures dans H_2SO_4 à 98 %.

Le mélange $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ ainsi obtenu s'appelle un oléum, en raison de son aspect huileux. Dans ce milieu, l'hydratation de SO_3 se fait facilement.

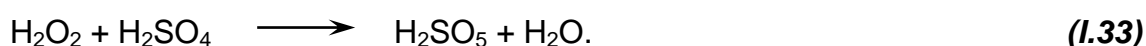
Ainsi, par dilution de l'oléum dans des proportions convenables, fonction de sa teneur en SO_3 , on peut générer de grandes quantités d'acide sulfurique.

I.5.3. Synthèse en laboratoire

L'acide sulfurique peut être préparé en petite quantité en faisant brûler du soufre élémentaire pour produire du dioxyde de soufre SO_2 , qu'on dissout ensuite dans du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ^[25] :



Toutefois, la maîtrise parfaite des quantités nécessaires et de tous les paramètres associés à cette synthèse est primordiale puisque d'autres réactions concurrentes peuvent se faire en parallèle (mélange piranha), à savoir la préparation de l'acide de Caro (acide peroxomonosulfurique), qui est un oxydant très énergétique (utilisé à l'extraction de l'uranium, de l'or, pour la purification du cobalt,...) selon la réaction suivante :

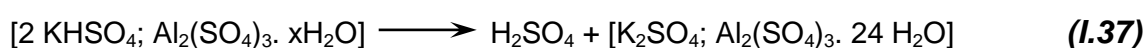
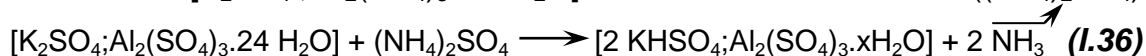


I.5.4. Synthèse à partir d'autres sulfates ^[7]

L'acide sulfurique s'obtient par l'hydrolyse du bisulfate de sodium (NaHSO_4), lui-même obtenue par l'action du sulfate de sodium (Na_2SO_4) sur le sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) :



L'acide sulfurique peut aussi se préparer à partir de l'action de l'alun de potassium et d'aluminium [$\text{K}_2\text{SO}_4 ; \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$] sur le sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) :



CHAPITRE II : RECYCLAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE

Exposé succinctement dans le paragraphe précédent, le recyclage de l'acide sulfurique n'est pas un phénomène nouveau, mais peu exploité au niveau industriel. Ceci est dû au fait que les procédés entrepris lors du recyclage de l'acide nécessitent plus de coût dans leurs réalisations par rapport à une production d'acide sulfurique par les procédés classiques (procédés des chambres de plomb ou procédés de contact) avec utilisation du soufre natif, du sulfure d'hydrogène, ou encore les sulfures métalliques. Il est donc primordial de trouver une méthode efficace pour surpasser ces critères économiques demandés par la réalisation d'un tel projet d'envergure à caractères environnementaux.

II.1 Idées de base

Bien que les contributions à l'étude sur le recyclage de l'acide sulfurique à partir de sulfate d'ammonium fussent établies par divers ingénieurs du Département Génie des Procédés Chimiques de Vontovorona, le sujet est toujours d'actualité puisque ces recherches proposent aussi d'autres problèmes, notamment au niveau énergétique.

L'idée proposée en 1999 ^[7] est telle que :

- En premier lieu, il fallait fusionner (à $T^{\circ} > 235$ [°C]) le sulfate d'ammonium (réactif) avec l'alun de potassium et d'aluminium (catalyseur) pour donner le produit intermédiaire : sulfate acide de potassium et d'autres produits de réaction.

- En second lieu, après refroidissement du produit intermédiaire, l'hydrolyser pour donner de l'acide sulfurique ainsi que la régénération du catalyseur.

Une autre idée proposée 10 ans plus tard fut :

- En premier lieu, de décomposer le sulfate d'ammonium en oxydes de soufre et en ammoniac (à $T^\circ > 280 [^\circ\text{C}]$),
- Ensuite, convertir ces oxydes de soufre en trioxyde de soufre uniquement,
- Enfin, procéder à l'absorption du trioxyde de soufre dans l'acide sulfurique, suivi d'une hydratation pour donner l'acide sulfurique voulu.

De ces deux idées et avec tant d'autres encore, on peut toujours constater la nécessité d'un apport énergétique sous forme de chaleur ($T^\circ > 235 [^\circ\text{C}]$). Ainsi, l'idée de trouver un catalyseur pour régénérer l'acide sulfurique à partir du sulfate d'ammonium dans des conditions d'expérimentation plus douces a été de mise : procédé par lequel l'apport en chaleur n'excède pas $100 [^\circ\text{C}]$, catalyseur facile à trouver et bon marché, réalisation ingénieux mais moyennement complexe.

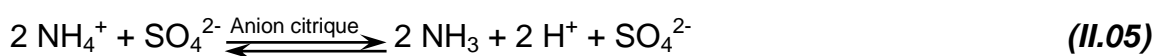
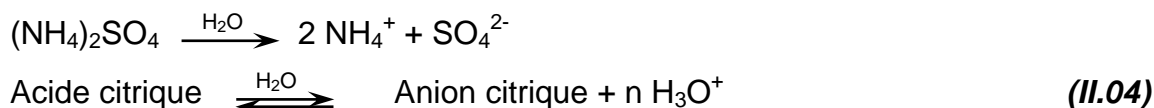
De par la dissociation ionique du sulfate d'ammonium dans le solvant eau, la première idée venue à l'esprit est de déprotoner l'ion ammonium NH_4^+ formé afin de restituer les protons H^+ du sulfate SO_4^{2-} pour obtenir de l'acide sulfurique H_2SO_4 :



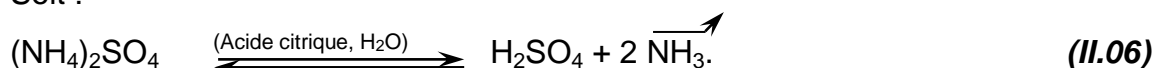
La solution saugrenue est d'utiliser une base forte (telles que NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH ,...) pour faire cette déprotonation. Or les bases connues (ou du moins existantes au sein de notre laboratoire) n'offrent pas cette opportunité, puisqu'il faut noter que lors de la neutralisation d'un acide par une telle base, il y a formation de sel d'acide et d'eau.

Il fallait donc trouver un composé (atome, molécule, ion, ou complexe) capable de jouer le rôle de base pour déprotoner l'ion ammonium, sans qu'il y ait interaction avec le sulfate pour donner un autre sel d'acide, et que l'on peut, à la fin du processus, extraire facilement du milieu réactionnel. En gros, il a fallu trouver un catalyseur facile à manipuler, moins toxique et rentable pour une exploitation

industrielle. L'acide citrique (de formule brute $C_6H_8O_7$), qui est un triacide carboxylique, et d'après les données le concernant, se trouve être un catalyseur approprié pour la régénération de l'acide sulfurique à partir du sulfate d'ammonium. L'idée est que : de sa nature à former plusieurs formes d'anions lors de sa dissolution dans l'eau ; ces anions formés déprotonent les ions ammoniums formés lors de la dissolution du sulfate d'ammonium dans l'eau (il est à noter que le milieu réactionnel est aqueux) :



Soit :



Le catalyseur (acide citrique) s'enlève facilement du milieu réactionnel par extraction au solvant. Des essais à l'échelle labo furent effectués, avec des résultats prometteurs.

II.2 Matière première

II.2.1. Le sulfate d'ammonium

- Formule

- Formule chimique : $(NH_4)_2SO_4$
- Formule moléculaire brute : $H_8N_2O_4S$
- Composition centésimale ^[2] :

- Première composition centésimale : $H_2SO_4 = 74,22$
 $NH_3 = 25,78$
- Deuxième composition centésimale : $S = 24,27$
 $N = 21,20$
 $H_2O = 54,53$

- Nomenclature et autres appellations

- Sulfate d'ammonium
- Sulfate d'ammoniaque

II.2.2. Propriétés et caractéristiques du sulfate d'ammonium

a) Propriétés physico-chimiques ^[25]

- Présentation

Le sulfate d'ammonium se présente sous forme de cristaux anhydres, transparents, passant par le blanc à kaki (couleur due à des impuretés), de saveur piquante et amère, semblables aux cristaux de sulfate de potassium, avec lequel ce sel est isomorphe.

- Propriétés physiques

- État physique : Solide
- Masse molaire : 132,14 [g.mol⁻¹]
- Masse volumique : 1,77 [g.cm⁻³] à 20 [°C]
- Solubilité dans l'eau : 760 [g.L⁻¹] à 20 [°C]
- Point de fusion : 235 [°C]

Insoluble dans l'alcool 90° et dans l'acétone, le sulfate d'ammonium pourrait s'enflammer en présence de matières oxydantes. Des risques d'explosion ou d'incendie sont à craindre au contact d'agents oxydants comme le chlorate de potassium, le nitrate de potassium, le nitrite de potassium. Le sulfate d'ammonium est instable à température élevée : chauffé à 280 [°C], il se décompose en émettant des gaz toxiques d'ammoniac (NH₃) et du trioxyde de soufre (SO₃). En milieu alcalin (présence de base forte), il peut émettre de l'ammoniac par déprotonation de l'ion ammonium ^[2].

b) Propriétés toxicologiques ^[2]

- Absorption

Ce produit est absorbé par les voies digestives.

- Effets aigus

Irritation possible de la peau, des yeux et des voies respiratoires, hémorragies gastro-intestinales, œdème et ulcération de l'intestin, hépatomégalie, lésions cutanées (pétéchies), ataxie.

II.2.3. Les différents modes d'obtention du sulfate d'ammonium

Les principales méthodes de fabrication à grande échelle du sulfate d'ammonium se basent sur :

- Le gaz de cokerie ou le gaz de ville,

- L'ammoniac et l'acide sulfurique (réaction de neutralisation),
- La réalisation de synthèses organiques, comme celle permettant d'obtenir le caprolactame (*Annexe 5 – p.A7*) et du méthacrylate de méthyle (MAM) (*Annexe 6 – p.A8*), qui fournissent le sulfate d'ammonium comme sous-produit de la réaction,
- Le gypse, en provenance de gisements naturels ou obtenu comme sous-produit d'autres procédés, par réaction avec de l'ammoniac et du gaz carbonique.

a) Obtention à partir du gaz de cokerie ou gaz de ville ^[2]

Lors de la distillation sèche, tout comme de la gazéification sous pression, une partie de l'azote contenu dans le charbon est transformé en ammoniac. Cet ammoniac se retrouve par la suite dans le condensat aqueux à forte teneur en hydrocarbures produit lors du refroidissement du gaz. Le condensat contient par ailleurs du goudron, des phénols, de la pyridine, de l'hydrogène sulfuré, de l'acide cyanhydrique, etc., substances qui posent de sérieux problèmes lors de la récupération de l'ammoniac et de l'épuration des eaux usées. Après la séparation du goudron et l'élimination des phénols, les composants volatils du condensat gazeux sont évacués dans une colonne par soufflage de vapeur. Les vapeurs sortant du système d'évacuation sont lavées à l'acide sulfurique dans des cokeries. Le sulfate d'ammonium qui se forme par la neutralisation de l'ammoniac est séparé par centrifugation, lavé et séché. Les gaz acides restant après le lavage à l'acide sulfurique sont soit transformés en soufre dans une installation clause, soit directement en acide sulfurique dans une installation de catalyse par voie humide. La combustion des vapeurs que l'on pourrait envisager pour des quantités limitées doit répondre aux prescriptions relatives à l'émission de soufre.

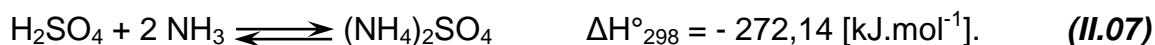
Les eaux usées, qui sont chargées de différents composés sulfurés, de phénol et d'autres composés organiques, doivent faire l'objet d'un traitement biologique.

Traitement et élimination des polluants

Les effluents gazeux libérés lors du séchage du sulfate d'ammonium doivent être dépoussiérés avant leur rejet dans l'atmosphère, à défaut de quoi ils peuvent entraîner une fertilisation excessive qui aurait des répercussions négatives sur la qualité des sols et de l'eau.

b) Obtention à partir de l'ammoniac et de l'acide sulfurique (réaction de neutralisation)

La neutralisation est régie par :



Deux procédés sont utilisés pour cette mode de préparation ^[7] :

- **Par voie humide** : La technique consiste à barboter le gaz ammoniacal dans l'acide sulfurique aqueux, ou inversement, à couler la solution d'acide dans l'ammoniaque. Après évaporation éventuelle de l'eau de réaction apportée par l'un et/ou l'autre des réactifs, on laisse cristalliser le sulfate d'ammonium obtenu : les gros cristaux se déposent vite, tandis que la dimension des cristaux diminue lorsque la teneur en acide de bain augmente.
- **Par voie sèche** : L'ammoniac gazeux pénètre dans le saturateur par une série d'ouvertures situées à la base cylindrique de l'appareil, tandis que l'acide sulfurique est pulvérisé au sommet de la chambre cylindrique en quantité déterminée pour maintenir constamment le milieu alcalin et non pas acide comme avec le procédé précédent. La chaleur de la réaction provoque l'évaporation de l'eau de l'acide entraînant de l'ammoniac. Le sulfate d'ammonium se dépose sous forme de granulés à la base du saturateur; il est éliminé par une vis sans fin.

Traitement et élimination des polluants

Les vapeurs émises au cours de la réaction exothermique de l'acide sulfurique avec l'ammoniac, et notamment l'ammoniac contenu dans les effluents gazeux (qui peut d'ailleurs provoquer des brûlures tant chez les personnes ayant été en contact avec le produit que parmi la faune et la flore) peuvent contenir des impuretés et devraient passer par un laveur avant d'être émises dans l'atmosphère.

Les gaz extraits de l'installation de séchage doivent subir un dépoussiérage avant d'être rejetés dans l'atmosphère.

c) Obtention comme sous-produit d'autres procédés ^[19]

A partir des effluents liquides de certains procédés organiques, par exemple la fabrication de caprolactame, d'acrylonitrile, ou du méthacrylate de méthyle (MAM) , qui produisent une solution diluée de sulfate d'ammonium, il est possible de

récupérer du sulfate d'ammonium sous forme de sel par écaillage, cristallisation, centrifugation et séchage.

d) Obtention à partir du gypse, d'ammoniac, et de CO_2 [2]

Ici, les matières premières utilisées sont le gypse finement moulu ou l'anhydrite, ou encore le sulfate de calcium (par exemple obtenu comme sous-produit de la production d'acide phosphorique). La conversion se fait sur la base d'ammoniac et de gaz carbonique. Le carbonate de calcium (insoluble) produit en cours de réaction est éliminée par filtration et la solution de sulfate d'ammonium est écaillée, cristallisée et finalement traitée comme décrit au paragraphe précédent.

Traitement et élimination des polluants

En principe, il faudra prendre les mêmes précautions que celles mentionnées lors de la réaction de neutralisation de l'acide sulfurique par l'ammoniac : lavage des gaz, dépoussiérage,... En cas de recours au gypse, il faut s'attendre en outre à des nuisances sonores engendrées par les installations de mouture.

II.2.4. Détails du processus adopté par le projet Ambatovy [2]

A Madagascar, le projet Ambatovy de Sherritt est le seul projet d'envergure conduisant à la production de sulfate d'ammonium (*Annexe 7 – p.A9*). Certes, Sherritt International Corp. et ses actionnaires ne prévoient pas encore d'exploiter ou de vendre de sulfate d'ammonium sur le sol malgache (trois navires de cristallisation de sulfate d'ammonium furent créés exceptionnellement pour le transport de ce sous-produit, du port de Toamasina en Afrique du Sud, vers le marché international) [22], il est quand même nécessaire de décrire le projet.

Dans le projet Ambatovy, la production du sulfate d'ammonium comme principal sous-produit est annexée à la production de minerais nickel/cobalt. Pour une production annuelle estimée à 60 000 [t] de nickel et 5 600 [t] de cobalt, le processus dégage 210 000 [t] de sulfate d'ammonium comme sous-produit. En effet, l'usine comprend une unité de lixiviation, de raffinage et des installations connexes. Ces installations comprennent : une centrale électrique, une usine de production de vapeur, une unité de traitement des eaux, une usine d'hydrogène, une usine de sulfure d'hydrogène, une usine de séparation d'air, une usine d'acide sulfurique et une usine de calcaire et de chaux. Le pipeline de pulpe acheminera le minerai à

l'usine de traitement. La pulpe sera traitée dans des autoclaves pour l'extraction du nickel et du cobalt. Le traitement commence par l'addition d'acide sulfurique à haute température pour dissoudre les métaux du minerai. Les résidus solides sont ensuite séparés de la solution, laquelle contient le nickel et le cobalt. Cette solution est alors neutralisée avec du calcaire, puis traitée avec du sulfure d'hydrogène pour en obtenir un concentré de nickel et cobalt. Ce mélange de sulfures de métaux contient environ 54 % de nickel et 5 % de cobalt. Il sera acheminé vers la raffinerie pour y être transformé en métaux purs.

Le procédé demande l'importation de grandes quantités de soufre (690 000 [t] par an), de calcaire (1 720 000 [t] par an) et de charbon (430 000 [t] par an). L'usine produira de l'acide sulfurique à partir du soufre, pour la consommation sur le site. L'usine produira également de l'hydrogène, du sulfure d'hydrogène et de la chaux, qui serviront à transformer le minerai en un mélange de sulfures de métaux.

- **Usine de lixiviation**

Le minerai de latérite en pulpe provenant de l'usine de préparation du minerai de la mine de Vatovy/Moramanga arrivera par le pipeline. La pulpe sera partiellement déshydratée ou épaissie dans un épaisseur de minerai avant d'être acheminée vers le circuit de lixiviation acide sous-pression. L'eau récupérée par l'épaississeur sera collectée dans un étang, ou bassin de récupération afin d'être utilisée comme eau du procédé.

La lixiviation acide sous-pression (LASP) aura cinq circuits parallèles, chaque circuit consistant en un réservoir d'alimentation, un réchauffeur de pulpe, un autoclave, des réservoirs de détente et les pompes associées. Dans l'opération de lixiviation acide sous pression, le minerai de latérite sera chauffé à la vapeur dans une série de réchauffeurs directs. La pulpe chauffée sera pompée dans l'autoclave où elle réagira avec de l'acide sulfurique concentré. Dans les autoclaves, le nickel, le cobalt, le cuivre, le zinc, le manganèse, le magnésium et une partie de l'aluminium seront lixiviés du minerai sous forme de sulfates solubles. La plus grande partie du fer et du chrome dans le minerai ainsi que le reste de l'aluminium feront partie du résidu solide constitué d'oxydes et d'hydroxydes stables. La pulpe de l'autoclave sera ensuite ramenée à la pression atmosphérique et refroidie par la génération de vapeur en série dans trois réservoirs de détente. La vapeur des réservoirs de

détente sera utilisée dans les réchauffeurs de pulpe et dans les autres zones de l'usine pour optimiser la récupération de chaleur.

Après lixiviation, la pulpe sera pompée dans le circuit de neutralisation où une partie de l'acide libre de la pulpe sera neutralisée avec du calcaire dans une série de trois réservoirs. La pulpe partiellement neutralisée sera pompée dans le circuit de décantation à contre-courant (DCC) où les métaux dissous en solution seront séparés des solides lixiviés par lavage, dans une série de sept épaisseurs. Les solides lavés sortant du dernier épaisseur DCC seront pompés dans un circuit de neutralisation des résidus miniers. Une petite partie des solides lavés sera détournée vers le circuit de sulfate ferrique pour la production d'un réactif utilisé pour oxyder l' H_2S résiduel de la liqueur stérile dans la zone de précipitation des sulfures.

Les matières solides lavées (résidus miniers) seront mélangées dans les réservoirs de neutralisation des résidus pour la neutralisation au calcaire et à la chaux. L'étape de neutralisation précipitera et immobilisera les métaux ; ce matériau sera envoyé au parc à résidus.

La solution contenant du nickel et du cobalt provenant du premier épaisseur DCC sera traitée au sulfure d'hydrogène gazeux afin de réduire le chrome (VI) en chrome (III) avant la neutralisation de l'acide libre avec du calcaire. La pulpe de gypse qui en résulte sera épaissie et une partie de la pulpe de la sousverse de l'épaisseur à gypse sera recyclée dans les réservoirs de neutralisation afin d'agir comme germe pour l'amélioration des caractéristiques de sédimentation des solides ; le reste de la pulpe sera pompé dans le DCC pour être lavé et envoyé au parc à résidus.

L'effluent liquide clair provenant des épaisseurs sera traité au sulfure d'hydrogène dans le circuit de précipitation des sulfures afin de précipiter le nickel et le cobalt sous forme d'un mélange de sulfures (produit intermédiaire) avant d'être redirigé vers la raffinerie. Le cuivre, le zinc et une petite partie du fer seront co-précipités avec le nickel et le cobalt dans le mélange de sulfures.

- **Raffinerie**

Une pulpe renfermant un mélange de sulfures de nickel et de cobalt solides en provenance de l'usine de lixiviation acide sous-pression (LASP) est acheminée à la raffinerie, où elle est transformée en produits finis consistant en des briquettes de nickel et de cobalt et un produit de cristaux de sulfate d'ammonium destinés à être livrés aux marchés via le port de Toamasina.

Le mélange de sulfures provenant de l'usine de lixiviation sera traité dans un circuit de lixiviation oxydante à deux étapes afin d'en extraire le nickel et le cobalt. La pulpe de mélange de sulfures est exposée à l'oxygène à température et pression élevées afin de dissoudre les sulfures de nickel et de cobalt. La pulpe de l'autoclave sera rejetée dans un épaisseur. La sousverse de l'épaisseur sera recirculée dans l'autoclave pour sa récupération ultérieure et un circuit parallèle sera prévu pour le rejet des composés non sulfureux. La surverse de l'épaisseur sera soumise à l'enlèvement du fer et, par la suite, à l'enlèvement du résidu de cuivre/zinc. Le résidu de fer sera recirculé dans l'usine de lixiviation pour en extraire d'autres produits. Les solides de cuivre/zinc seront vendus ou rejetés.

La solution sans fer sera traitée dans deux circuits d'extraction par solvant ; le premier pour extraire le zinc de la solution, le second pour séparer le nickel et le cobalt en solutions très pures de sulfates de nickel et de cobalt.

Le zinc sera précipité sous forme de sulfure de zinc. Le sulfure de zinc sera emballé pour la vente ou récupéré dans une installation de confinement. La solution sans zinc issue de l'extraction sera ajoutée au procédé d'extraction du cobalt pour la séparation du nickel et du cobalt.

Deux circuits de réduction par hydrogène seront utilisés pour précipiter le nickel et le cobalt sous forme de poudres de métal à partir de leurs solutions purifiées respectives. Chaque installation de réduction aura une section de préparation de l'alimentation où la solution d'arrivée sera ajustée par l'ajout, en concentration optimale, de sulfate d'ammonium et d'ammoniac anhydre pour réduction par hydrogène. Les solutions seront ensuite chauffées et transférées par cuvettes dans les autoclaves de réduction où l'hydrogène sous haute pression sera introduit et où le nickel ou le cobalt, sera réduit, passant de l'état de solution à l'état métallique sous forme de poudre.

Une fois que les métaux auront été précipités, la solution chaude contenant la poudre de métal sera transférée des autoclaves vers des réservoirs à fond conique. La poudre de nickel ou de cobalt se déposera et la solution de fin de réduction contenant le sulfate d'ammonium débordera des réservoirs. La pulpe de poudre sera extraite des cônes et lavée avec le condensat du procédé afin d'enlever la majorité de la solution de sulfate d'ammonium. Les poudres partiellement lavées seront déchargées sur les filtres pour lavage et déshydratation ultérieurs. Les poudres seront séchées et refroidies puis acheminées vers les silos de stockage. La solution

de fin de réduction, décantée du réservoir de détente, sera envoyée au circuit d'extraction des sulfures.

Chaque zone de manutention des métaux de nickel et de cobalt aura le matériel nécessaire pour emballer la poudre destinée à la vente et pour convertir la poudre en briquettes agglomérées. Pour la production des briquettes, la poudre de nickel ou de cobalt sera déversée par gravité des silos de stockage aux malaxeurs à hélice pour conditionnement avec un liant. La poudre conditionnée sera versée sur des presses de briquetage à double rouleau pour produire des briquettes en forme de coussinet. Les briquettes seront transportées par convoyeur des chaînes de production aux fours de frittage. Chaque four de frittage sera doté d'une zone de préchauffage à brûlage rapide servant à enlever le liant, d'une zone chaude où l'hydrogène est introduit pour enlever le soufre et d'une zone de refroidissement pour empêcher l'oxydation lorsque les briquettes entrent en contact avec l'air à la décharge.

Les briquettes seront refroidies et transférées dans des silos de stockage aux fins d'emballage dans des cylindres ou des sacs selon les exigences du marché.

La solution en fin de réduction sera reçue des zones de réduction du nickel et du cobalt dans le circuit d'extraction du sulfure. Les solutions seront combinées et mises en réaction avec le sulfure d'hydrogène pour produire une pulpe de sulfures mélangés qui sera épaissie et dépouillée du sulfure d'hydrogène. La surverse de l'épaississeur sera filtrée et pompée vers l'usine de sulfate d'ammonium.

La sousverse de l'épaississeur sera mise en pulpe, diluée à l'eau et décantée plusieurs fois afin d'enlever le sulfate d'ammonium de la solution, puis pompée dans le réservoir d'alimentation de la zone de lixiviation des sulfures.

La surverse de l'épaississeur du circuit d'extraction des sulfures sera pompée vers une installation de cristallisation par évaporation à triple effet afin d'enlever l'eau et de produire un sel de sulfate d'ammonium de qualité « engrais ». L'installation sera configurée de manière à pouvoir concentrer les résidus de nickel et de cobalt et les autres impuretés pour le troisième effet. Le sel produit par le troisième effet sera retourné directement à la zone de préparation pour l'alimentation du procédé de réduction du nickel. Le sel produit par les deux premiers effets sera séché, tamisé et stocké dans l'entrepôt de sulfate d'ammonium. Le sel ayant une contamination en nickel extrêmement faible sera séparé dans l'entrepôt afin d'être ajouté à la solution d'alimentation du procédé de réduction du cobalt pour assurer que le produit de

cobalt n'est pas contaminé par cette source. L'eau évaporée dans l'installation de sulfate d'ammonium sera condensée et utilisée comme eau de traitement dans la raffinerie.

II.3 Catalyseur

II.3.1. Notion de catalyse ^[10]

La catalyse est un procédé qui permet d'augmenter la vitesse d'une réaction en présence d'un composé étranger à la réaction. Ce composé est appelé catalyseur. C'est un corps simple ou composé, solide, liquide ou gazeux, métallique, moléculaire ou ionique.

Le catalyseur ne modifie pas les conditions thermodynamiques d'une réaction, il n'agit que sur des réactions thermodynamiquement possibles. Il est en fin de réaction chimiquement identique à ce qu'il était au départ, c'est la raison pour laquelle il n'apparaît pas dans l'équation bilan.

Son action est permanente et consiste de façon générale à modifier le nombre et la nature des espèces intermédiaires, les énergies d'activation de ces espèces activées sont plus faibles que celles des états transitoires de la réaction non catalysée. Une réaction ne peut pas être catalysée par n'importe quel catalyseur. Il existe des catalyseurs susceptibles d'être utilisés pour un type de réaction (la mousse de platine catalyse l'hydrogénation des carbures non saturés) ou qui présentent une large gamme d'utilisation comme l'ion H_3O^+ en solution.

En chimie minérale, hormis la catalyse enzymatique, on distingue deux types de catalyses :

- **La catalyse homogène** : caractérisée par le fait que catalyseur et réactifs ne forme qu'une seule phase. Les réactions ont donc lieu en phase liquide (en solution) ou plus rarement en phase gazeuse.

En phase gazeuse les exemples sont restreints nous citerons la décomposition en présence de la vapeur de diiode, de l'éthanal, de l'oxyde d'éthylène ; ou encore la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé aux oxydes d'azote,...

En solution les exemples sont beaucoup plus nombreux, on peut citer :

- La catalyse acido-basique : les ions H_3O^+ et OH^- sont des catalyseurs efficaces dans de nombreuses réactions organiques ;

- La catalyse d'oxydo-réduction : à ce type de catalyse on peut rattacher les réactions dites auto-catalysées c'est-à-dire des réactions qui produisent elles-mêmes le catalyseur. Ce phénomène d'auto catalyse est très important en manganimétrie, la vitesse d'oxydation par l'ion MnO_4^- est catalysée par l'ion Mn^{2+} qui est un produit de la réaction.
- **La catalyse hétérogène** : Elle consiste à mettre en contact un fluide (gaz ou liquide) avec le catalyseur solide finement divisé.

Procédé industriel très important, la catalyse hétérogène est très étudiée du fait de son intérêt économique. Bien que très spécifique, l'activité des catalyseurs présente les caractéristiques générales suivantes :

- elle ne dépend pas de la masse ;
- elle dépend de la surface de contact entre les réactifs et le catalyseur, elle dépend donc de l'état de division et de la surface ;
- elle est très sensible à l'action des poisons c'est-à-dire de substances qui diminuent l'activité du catalyseur. Ces poisons agissent en diminuant la surface réelle de contact catalyseur-réactifs ou en réagissant chimiquement avec le catalyseur. Tel est le cas de l'empoisonnement du platine lors de la fabrication de l'acide sulfurique dans le procédé de contact.

II.3.2. Acide citrique ^[25]

- Formule :
 - Formule chimique : $(\text{HOCO-CH}_2)_2\text{C(OH)-COOH}$
 - Formule brute : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
 - Composition centésimale :

C = 37,51
H = 4,2
O = 58,29
- Nomenclature et autres appellations :
 - Acide citrique
 - Acide 2-hydroxypropane-1,2,3-tricarboxylique
 - Acide 3-carboxy-3-hydroxypentanedioïque

II.3.3. Propriétés et caractéristiques de l'acide citrique

Propriétés physico-chimiques

- Présentation

L'acide citrique est un triacide carboxylique de formule $C_6H_8O_7$, qui se présente sous forme de cristaux incolores anhydres, ou cristaux blancs monohydratés, faiblement déliquescents, à gout agréable et légèrement aigre (caractéristique des acides).

- Propriétés physiques [25]

- État physique : Solide
- Masse molaire moléculaire : $192,12 [g.mol^{-1}]$
- Masse volumique : $1,66 [g.cm^{-3}]$ à $20 [^{\circ}C]$
- Solubilité dans l'eau : $592 [g.l^{-1}]$ à $20 [^{\circ}C]$
- Point de fusion : $153 [^{\circ}C]$
- Point d'ébullition : $175 [^{\circ}C]$ (mais se décompose au-dessous du point d'ébullition)

L'acide citrique joue un rôle central dans le métabolisme de tous les organismes vivants. L'acide citrique est naturellement présent dans le citron en grande quantité (il intervient pour plus de 95 % dans l'acidité de ce fruit). C'est en fait un intermédiaire du métabolisme des organismes aérobies, et c'est aussi l'autre nom du cycle de Krebs (cycle de l'acide citrique) (*Annexe 8 – p.A10*). Il est formé, au cours de ce cycle, par condensation d'acétyl-CoA et d'oxaloacétate, par le citrate synthétase.

L'acide citrique est biodégradable et n'est pas toxique pour l'homme ni pour l'environnement. Cependant, il est irritant et peut provoquer des brûlures s'il entre en contact prolongé avec des muqueuses : il doit donc être utilisé avec quelques précautions (port de gants notamment).

- Propriétés chimiques [25] [26]

De formule chimique $(HOCO-CH_2)_2C(OH)-COOH$, l'acide citrique possède trois pKa de par ses trois fonctions acides : $pKa_1 = 3,13$; $pKa_2 = 4,76$; $pKa_3 = 6,40$; et une quatrième valeur de pKa, de par sa fonction alcool : $pKa_4 = 14,4$.

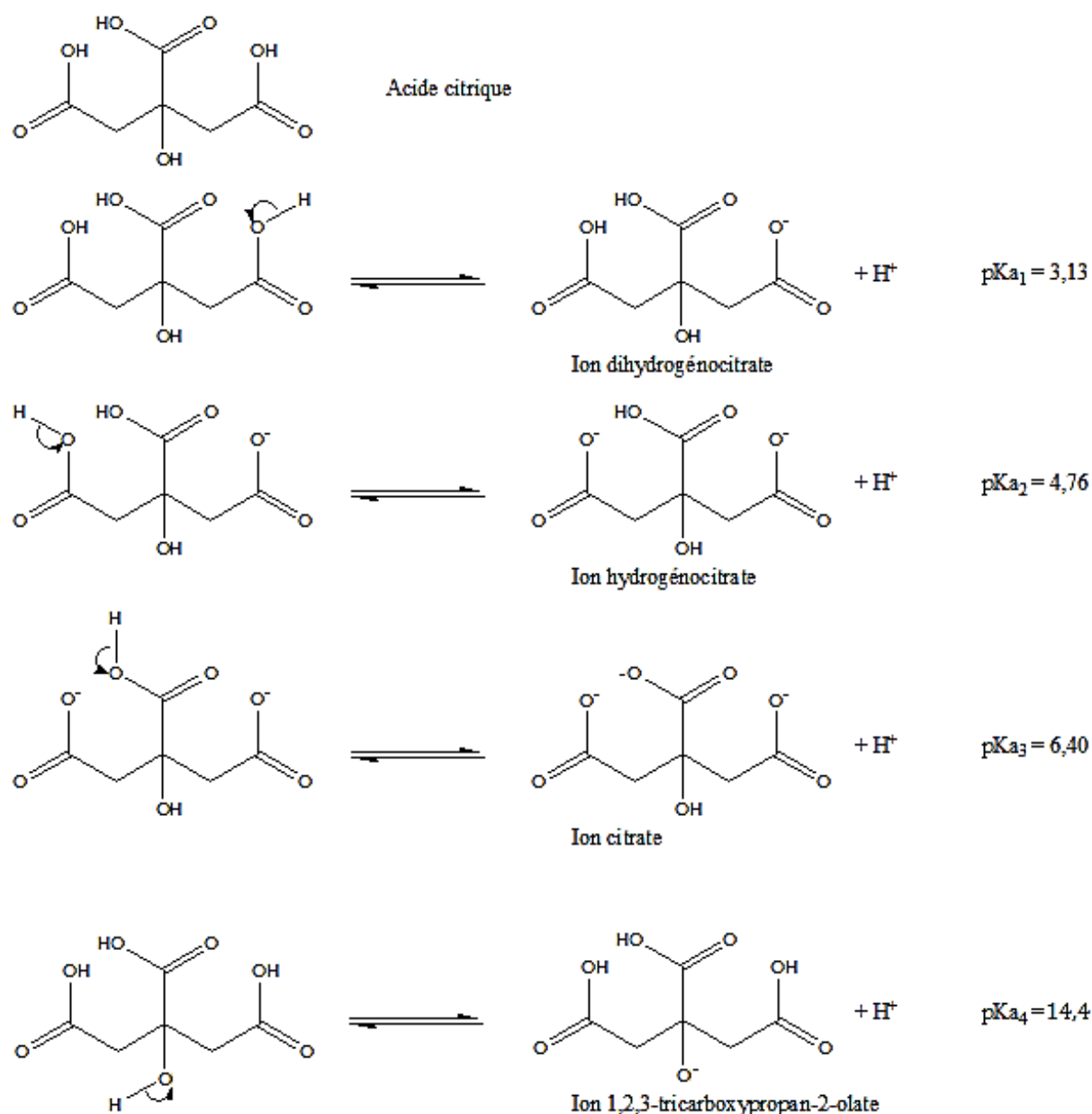
C'est un acide organique faible puisque la plus basse valeur de ses pKa (qui est égale à 3,13) dépasse largement la valeur admissible d'un pKa d'acide jugé fort

($pK_a < -1,7$ pour juger qu'un acide est fort). Toutefois, la force de son acidité est suffisante pour le classer dans la liste des produits à risques (irritant et pouvant provoquer des brûlures pour un contact prolongé à concentration élevée).

Sa dissociation donne plusieurs formes d'ions :

- Ion dihydrogénocitrate,
- Ion hydrogénocitrate,
- Ion citrate,
- Ion 1,2,3-tricarboxypropan-2-olate

Telle que :



(II.08)

L'acide citrique, de formule brute $C_6H_8O_7$, sera par la suite abrégé par commodité dactylographique en H_3CiOH , où $-H_3$ représente les trois atomes d'hydrogène labiles des trois fonctions acides, $-OH$ pour désigner la fonction alcool, et Ci pour le squelette carboné. Ainsi, l'ion dihydrogénocitrate sera H_2CiOH^- , l'ion hydrogénocitrate sera $HCiOH^{2-}$, l'ion citrate sera $CiOH^{3-}$, et enfin l'ion 1,2,3-tricarboxypropan-2-olate sera abrégé par H_3CiO^- .

II.3.4. Procédés d'obtention d'acide citrique

a) A partir du jus de citron ^[25]

A partir du jus de citron, l'acide citrique s'obtient à l'extraction par solvant (extraction liquide-liquide). L'extraction a pour but d'extraire tous les acides citriques contenus dans le jus de citron avec un solvant organique. Pour favoriser l'extraction par la phase organique, on peut utiliser l'acétone, les alcools (éthanol, isopropanol) qui sont miscibles à l'eau, les hydrocarbures (n-hexane, n-heptane, ou éther de pétrole), ou encore les solvants chlorés (chloroforme, chlorure de méthylène) qui sont insoluble dans l'eau.

Principe

Le principe consiste à établir un contact intime entre les jus frais et le solvant pendant un certain temps. On obtient alors la « miscella » qui est une solution d'acide citrique et de solvant, qu'on récupère pour un nouveau traitement. Puis, par distillation, on arrive à séparer le solvant de la solution d'acide citrique, qu'on cristallisera par la suite pour obtenir les cristaux d'acide citrique.

D'une manière générale, ce mode d'extraction s'effectue par procédé continu. Le choix du solvant est fonction de plusieurs facteurs : coût d'exploitation, quantité d'acide extrait, sécurité. La quantité d'acide citrique extrait dépend du solvant employé. Parallèlement, le solvant doit dissoudre les matières à extraire. Cette solubilité est fonction de la polarité, de la structure moléculaire, de la constante diélectrique, de la pression interne et du jeu de liaison hydrogénée.

b) A partir de la fermentation solide de la mélasse ^{[13] [25]}

Aujourd'hui, 90 % de la consommation mondiale en acide citrique est produite par bioconversion. Le substrat de fermentation le plus utilisé est la mélasse. Le champignon du genre *Aspergillus niger* représente le micro-organisme de choix pour

la production de cet acide organique étant donné sa stabilité génétique, ses rendements élevés, sa capacité d'utilisation de matériel à bon marché et l'absence de métabolites indésirables. La fermentation est réalisée avec aération et agitation (en submergé) et en milieu acide

II.4 Solvant

Bien que le milieu réactionnel soit aqueux pendant toute la phase de production, l'extraction du catalyseur en phase terminale de production, nécessite quant à elle l'utilisation d'un solvant organique non miscible avec l'eau.

Parmi les solvants d'extraction de l'acide citrique cités précédemment, le chlorure de méthylène semble être le solvant approprié pour le procédé.

II.4.1. Chlorure de méthylène ^[25]

- Formule :
 - Formule brute : CH_2Cl_2
 - Composition centésimale :

C = 14,14
H = 2,37
Cl = 83,48
- Nomenclature et autres appellations :
 - Chlorure de méthylène
 - Dichlorométhane
 - DCM

II.4.2. Propriétés et caractéristiques

Propriétés physico-chimiques

- Présentation

Le dichlorométhane encore appelé chlorure de méthylène, est un halogénoalcane se présentant à température ambiante comme un liquide incolore et volatil émettant une odeur douceâtre relativement forte pouvant mettre certaines personnes mal à l'aise.

- Propriétés
 - État physique : Liquide dans les CSTP
 - Masse molaire moléculaire : 84,93 $[\text{g.mol}^{-1}]$

- Masse volumique : $1,32 \text{ [g.cm}^{-3}\text{]}$ à $20 \text{ [}^{\circ}\text{C]}$
- Solubilité dans l'eau : $13 \text{ [g.l}^{-1}\text{]}$ à $20 \text{ [}^{\circ}\text{C]}$
- Point de fusion : $- 95 \text{ [}^{\circ}\text{C]}$
- Point d'ébullition : $39,8 \text{ [}^{\circ}\text{C]}$

CHAPITRE III : NOTION SUR LES ECHANGES DE PARTICULES DANS UN SOLVANT

Il est important de bien décrire les méthodes entreprises pour le présent mémoire. Ainsi, des preuves scientifiques à l'appui sont nécessaires. Par la suite nous allons développer ces preuves à l'appui pour avoir un aperçu scientifique des expérimentations entreprises ultérieurement.

Dans les classes antérieures, deux types de réactions d'échanges de particules (échanges de protons (H^+) dans les réactions acide-base, et échanges d'électrons (e^-) dans les réactions d'oxydo-réduction) ont été étudiés, mais nous allons étudier uniquement les échanges de particules dans l'eau.

III.1 Rappels sur les réactions acido-basiques (neutralisation)

Postulé plus haut que la déprotonation de l'ion ammonium NH_4^+ peut se faire à l'aide d'une base forte (Cf. *PREMIERE PARTIE : CHAPITRE II – 1*), en voici quelques rappels concernant les réactions acido-basiques (communément appelées réactions de neutralisation).

III.1.1. Quelques définitions ^{[24] [25]}**a) Théorie acido-basique d'Arrhenius :**

- Un acide est une substance contenant de l'hydrogène qui, est capable de se dissocier en libérant des ions H^+ (identifiés ultérieurement aux protons) en solution aqueuse. En réalité, les protons H^+ libres ne sont pas présents en

solution, mais se lie des molécules d'eau pour former des ions oxonium H_3O^+ .

- Une base est une substance capable de capter un ou plusieurs protons H^+ et libérer l'ion hydroxyde, OH^- .

b) Théorie acido-basique de Brønsted-Lowry :

- On appelle acide au sens de Brønsted toute espèce chimique capable de céder un ou plusieurs protons H^+ . Par exemple, l'acide acétique ou éthanoïque de formule chimique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est capable de céder un proton H^+ . Il s'agit donc d'un acide au sens de Brønsted.
- On appelle base au sens de Brønsted toute espèce chimique capable de capter un ou plusieurs protons H^+ . Par exemple, l'ion acétate CH_3CO_2^- est capable de capter un proton H^+ pour donner l'acide éthanoïque. Il s'agit donc d'une base au sens de Brønsted.

Dans le cadre de cette théorie, les acides sont reconnaissables en solution aqueuse par un pH inférieur à 7 et les bases par un pH supérieur à 7.

Les acides et les bases peuvent être regroupés en couples acide/base. En effet, un acide perdant un proton H^+ produit une espèce capable d'en capter un appelée base conjuguée.

c) Théorie de Lewis :

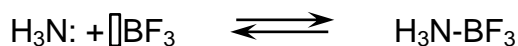
Bien que la théorie de Brønsted-Lowry soit beaucoup plus générale que celle d'Arrhenius, elle ne permet pas d'inclure certaines réactions qui s'apparentent à des neutralisations, mais qui n'impliquent pas de transfert de proton. Le chimiste américain Gilbert Lewis a proposé une autre définition des acides et des bases, définition plus générale où les acides ne se limitent plus à leur rôle de donneurs de protons. D'après Lewis, les acides sont des accepteurs de doublets électroniques et, les bases sont des donneurs de doublets électroniques. Dans sa théorie, Lewis décrit un acide et une base comme un « couple » partageant le doublet d'électrons fourni par la base et formant ainsi une liaison covalente. Ainsi, toute formation d'une liaison par coordinence (donneur-accepteur de doublet) constitue une réaction acido-basique dont le produit est un complexe.

Si on appelle A l'acide de Lewis et B la base de Lewis, la réaction fondamentale de sa théorie s'écrit alors :



acide + base \longrightarrow complexe

Cette théorie présente l'avantage d'être valable pour des solvants autres que l'eau et ne fait plus intervenir de couples acido-basiques conjugués ni leur échelle de force. Ainsi, l'ammoniac (NH_3) se comporte comme une base en donnant un doublet électronique au trifluorure de bore (BF_3) pour former un complexe acido-basique :



Notons que tous les acides et bases de Brønsted sont également des acides et des bases de Lewis, mais que la réciproque est fausse.

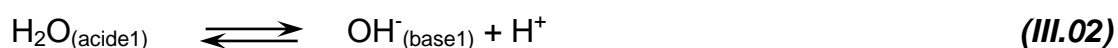
III.1.2. Thermodynamique des réactions acido-basiques

a) Rôle du solvant, produit ionique de l'eau ^[3]

Dans certains cas, et notamment dans le cas particulier de l'eau qui sera le seul étudié par la suite, le solvant possède aussi des propriétés acido-basiques, et peut réagir sur le soluté.

Le cas de l'eau est particulièrement remarquable puisque l'eau est un acide (couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$), mais aussi une base (couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$). On dit que l'eau est un solvant amphiprotique.

Un tel solvant est capable de donner lieu à une réaction d'auto-ionisation qui s'interprète dans la théorie de Brønsted comme l'action du couple :



sur le couple :



telle que l'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



Un composé acide (ou basique) peut donc réagir sur l'eau (l'eau s'adapte en base ou acide), par exemple ;



La loi d'action de masse appliquée à l'autodissociation de l'eau fournit sa constante thermodynamique d'équilibre ($a(\text{H}_2\text{O}) = 1$) :

$$K_e(T) = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a^2(\text{H}_2\text{O})} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0} \frac{[\text{OH}^-]}{C^0} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

La détermination de K_e peut se faire à partir de mesures (très délicates!) de conductivité de l'eau pure. On obtient :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} [\text{mol.l}^{-1}].$$

D'où :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ à } 298 [\text{K}].$$

Cette constante est couramment appelée « produit ionique », puisqu'elle apparaît comme le produit des activités des ions H_3O^+ et OH^- . Ce « produit ionique » est en fait une constante thermodynamique d'équilibre qui varie avec la température.

Il est souvent commode d'introduire $\text{p}K_e = -\log K_e$ ($\text{p}K_e = 14$ à 298 [K]).

b) Constante d'acidité ^[3]

Si on envisage maintenant l'action d'un acide (noté AH puisqu'il doit contenir au moins un proton) sur l'eau (à la fois base et solvant), on a l'écriture générale :



Sa constante thermodynamique d'équilibre, appelée constante d'acidité s'écrit :

$$K_a(T) = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{A}^-)}{a(\text{H}_2\text{O}) \cdot a(\text{AH})} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

D'une manière générale, on peut donc écrire :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

où $[\text{A}^-]$ représente la concentration de la base conjuguée de l'acide AH.

On introduit aussi $\text{p}K_a = -\log K_a$, car les constantes d'acidité peuvent prendre des valeurs extrêmement variées.

c) Constante de basicité ^[3]

L'introduction de la constante thermodynamique de l'équilibre correspondant à l'action d'une base sur l'eau (à la fois acide et solvant) suivant la réaction :



est telle qu'on a :

$$K_e(T) = \frac{a(AH) \cdot a(OH^-)}{a(A^-) \cdot (H_2O)} = \frac{[AH] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$$

Soit, d'une manière générale :

$$K_b = \frac{[AH]}{[A^-]} [OH^-]$$

avec $pK_b = -\log K_b$.

Toutefois, il est facile de voir que cette constante de basicité n'apporte pas de renseignement nouveau sur l'action d'un couple AH/A^- sur l'eau puisque :

$$K_a \cdot K_b = \frac{[A^-]}{[AH]} [H_3O^+] \frac{[AH]}{[A^-]} [OH^-] = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_e$$

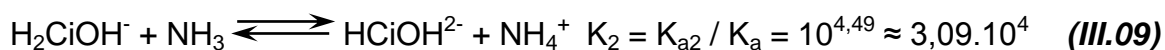
$$K_a K_b = K_e \text{ ou } pK_a + pK_b = pK_e = 14,0 \text{ à } 298 [K].$$

d) Classement des couples sur une échelle de pK_a ^[3]

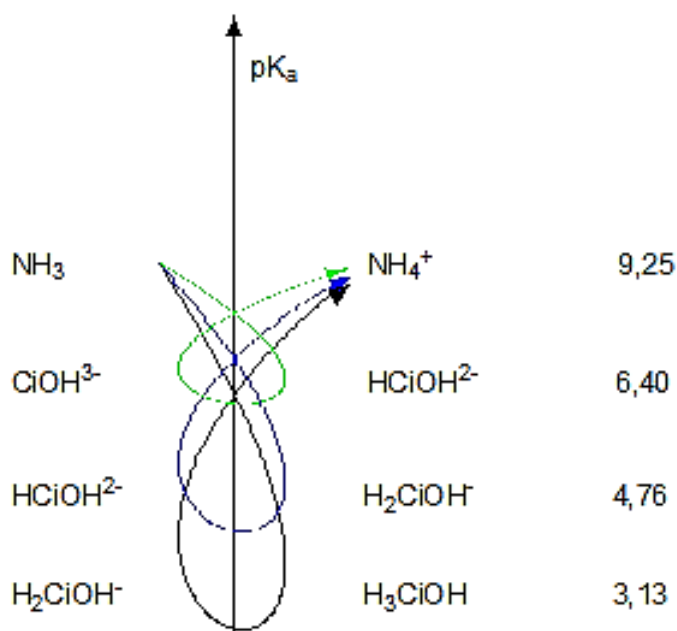
Un acide (Donneur d'ion H^+) est d'autant plus « fort » qu'il cède plus facilement un proton. En solution aqueuse, la « force » d'un acide est caractérisée par la constante thermodynamique d'équilibre K_a . Plus K_a est élevée (plus pK_a est petit) plus l'acide est fort. Par symétrie, plus l'acide est « fort », plus sa base conjuguée est « faible », et inversement. Il suffit donc de discuter sur la force de l'acide pour caractériser un couple donné.

On visualise le classement des couples, en les plaçant sur une échelle de pK_a sachant que plus K_a est grand, plus pK_a est faible. Cette échelle graduée en pK_a va donc être orientée dans le sens croissant de la force des « Accepteurs », c'est-à-dire dans le sens croissant de la force des bases. En plaçant des couples sur une telle échelle, on voit du premier coup d'œil que la base OH^- est plus forte que l'ammoniac, lui-même plus fort que les ions $ClOH^{3-}$, $HClOH^{2-}$, ou encore H_2ClOH^- . Inversement, l'acide H_3O^+ est plus fort que l'acide citrique, lui-même plus fort que l'ion ammonium,...

Il faut remarquer pour la suite que l'action de l'acide citrique H_3CiOH ($\text{pK}_{a1} = 3,13$) sur la base NH_3 ($\text{pK}_a = 9,25$) a une constante d'équilibre importante que l'on peut lire directement sur l'échelle :



Il peut être intéressant de connaître un moyen mnémotechnique rapide pour trouver le sens de la réaction correspondant à une grande valeur de K ($K > 1$) : pour les couples considérés H_3CiOH est l'acide (Donneur) le plus fort, suivie de H_2CiOH^- , et de HCiOH^{2-} ; et NH_3 est la base (Accepteur) la plus forte.



$$\log K_1 = 6,12$$

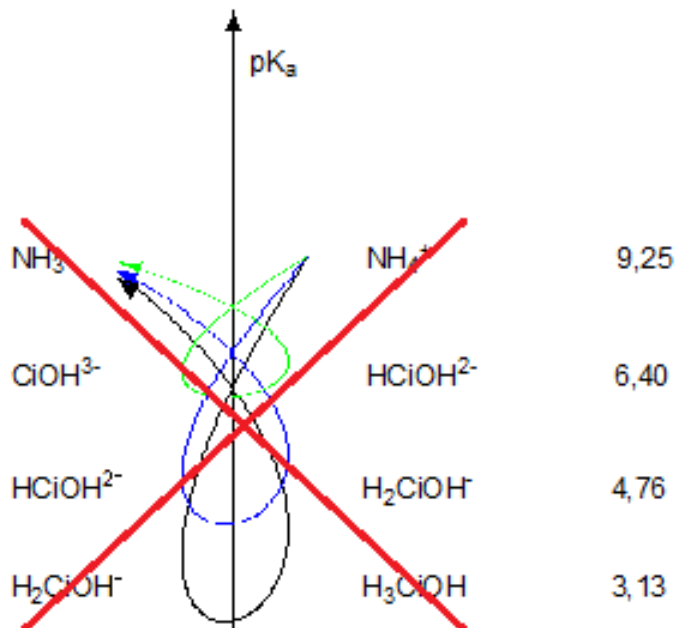
$$\log K_2 = 4,49$$

$$\log K_3 = 2,85$$

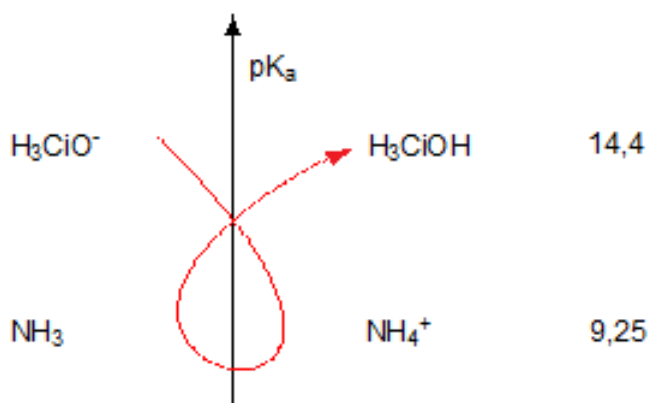
Les constantes d'équilibre des réactions citées plus haut, entre les deux espèces de chaque réaction sont supérieures à 1 : on peut donc appliquer la règle du gamma, bien connue par les chimistes.

Par contre, les actions de l'acide NH_4^+ (réactions inverses) sur les bases (CiOH^{3-} , HCiOH^{2-} , H_2CiOH^- , conjuguées respectives de HCiOH^{2-} , H_2CiOH^- , H_3CiOH) proposent des constantes d'équilibre faibles : $K'_3 = 10^{-6,12}$; $K'_2 = 10^{-4,49}$; $K'_1 = 10^{-2,85}$, telles que : $\log K'_3 = -6,12$; $\log K'_2 = -4,49$; $\log K'_1 = -2,85$: dans les CSTP, la

règle du gamma, posé à l'envers ne s'applique pas pour définir le sens global de la réaction.



Cependant, pour la forme alcoolate (l'ion 1,2,3-tricarboxypropan-2-olate abrégé par H_3ClO^-), l'action de l'acide NH_4^+ ($\text{pK}_a = 9,25$) sur la base H_3ClO^- ($\text{pK}_{a4} = 14,4$) suivant la réaction :



La constante d'équilibre de la réaction entre ces deux espèces est largement supérieure à 1, et on a :

$$\log K_4 = 5,15.$$

En résumé, pour calculer la constante de réaction K entre un acide A et une base B , il suffit d'utiliser la formule :

$$K = 10^{\text{pK}_{aB} - \text{pK}_{aA}}$$

où pK_{aA} est le pK_a de l'acide A , et pK_{aB} est le pK_a de la base B . K est un nombre sans dimension.

- Si $K < 10^{-4}$, alors la réaction est très peu avancée.
- Si $10^{-4} < K < 10^4$, alors il y a un état d'équilibre.
- Si $10^4 < K$, alors la réaction est totale.

On sait, d'après ces raisonnements scientifiques que la réaction chimique entre l'acide citrique (ou plutôt l'alcoolate obtenue lors de la dissolution de l'acide citrique dans l'eau) et le NH_4^+ est thermodynamiquement possible (tandis que la réaction de neutralisation entre l'ion citrate $CI OH^{3-}$ et l'ion ammonium se traduit par un état d'équilibre, pour une constante réactionnelle $10^{-4} < K'_1 < 10^4$), voyons maintenant le côté de l'avancement de la réaction.

N.B. : Les valeurs des constantes réactionnelles dans ce paragraphe sont toutes calculées à $T = 278$ [K]. En chimie, les constantes réactionnelles varient avec la température.

III.2 Avancement d'une réaction

III.2.1. Rappels (Quelques définitions) ^[3]

a) Système

En thermodynamique, on appelle système l'objet que l'on souhaite étudier et l'extérieur tout ce qui ne fait pas partie du système défini.

Lors de sa transformation, un système peut transférer, avec l'extérieur, de l'énergie ou de la matière.

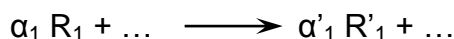
- Un système ouvert transfère de la matière avec l'extérieur alors qu'un système fermé n'en transfère pas ; mais ces systèmes peuvent transférer de l'énergie avec l'extérieur.
- Un système adiabatique est isolé d'un point de vue thermique : il n'y a pas de transfert de chaleur avec l'extérieur.
- Un système isolé ne transfère rien avec le milieu extérieur.

Nous ne nous intéresserons qu'aux réactions chimiques se produisant dans un système fermé (bien que lors des expérimentations faites, on pouvait voir deux enceintes distinctes, mais reliées, pour qu'on puisse supposer comme étant un

système fermé). Un système fermé ne transfère pas de matière avec l'extérieur. Il en résulte que lors d'une réaction chimique, la masse totale d'un système fermé reste constante.

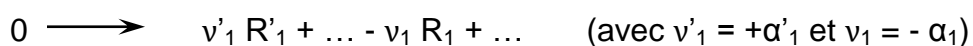
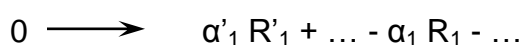
b) Généralisation

Soit l'équation-bilan d'une réaction générale :



Dans cette écriture, $R_1 \dots$ sont les réactifs, $R'_1 \dots$ sont les produits ; $\alpha_1 \dots, \alpha'_1 \dots$ sont les coefficients stœchiométriques arithmétiques.

Si on écrit cette équation avec la convention précédente, on a :



Pour simplifier la formulation, on utilise la notation générale suivante :

- L'équation-bilan de la réaction est symbolisée par :



- Le coefficient stœchiométrique du constituant R_i est noté v_i ;
- Le coefficient v_i est compté algébriquement positif si le constituant fait partie des produits, et négativement s'il fait partie des réactifs.

La relation fondamentale traduisant l'avancement de la réaction s'écrit alors :

$$dn_i = v_i d\xi$$

avec $v_i > 0$ si R_i est un produit, et $v_i < 0$ si R_i est un réactif.

ξ est la variable « avancement de la réaction chimique », v_i étant un nombre sans dimension, l'unité qui permet de mesurer ξ est la mole (symbole mol) dans le système international.

Entre un instant t_1 et un instant t_2 , quand l'avancement de la réaction passe de la valeur ξ_1 à la valeur ξ_2 , la quantité d'un composé R passe de $n_1(R)$ à $n_2(R)$:

$$n_2(R) - n_1(R) = v(R) [\xi_2 - \xi_1]$$

Lorsque la réaction se déroule dans le sens direct (de la gauche vers la droite) :

$$\xi_2 - \xi_1 > 0.$$

III.2.2. Détermination pratique de l'avancement d'une réaction ^[3]

Si dans l'état initial ($t_1 = 0$) la réaction n'est pas commencée, $\xi_1 = 0$ et la relation précédente devient à l'instant t :

$$n_t(R) - n_0(R) = \nu(R) \cdot \xi_t.$$

Cette relation permet de calculer la valeur de l'avancement ξ_t de la réaction à partir de la mesure à l'instant t de la quantité d'un seul constituant présent dans le milieu réactionnel. Bien entendu, on choisit le constituant le plus facile à doser.

III.3 Ordre d'une réaction en milieu homogène

III.3.1. Facteurs influençant la vitesse d'une réaction dans un système homogène ^[3]

Un système réactionnel ne comportant qu'une seule phase pendant toute la durée de son évolution est dit homogène. On suppose évidemment que les paramètres (concentration ou pression partielle) sont les mêmes, à l'instant t , en tout point de ce mélange réactionnel.

Les facteurs influençant la vitesse d'une réaction en milieu homogène sont :

- La concentration (ou la pression partielle en phase gazeuse) ;
- La température ;
- D'éventuels catalyseurs.

Signalons qu'un catalyseur modifie la vitesse d'une réaction chimique sans toutefois apparaître dans l'équation-bilan de cette réaction. L'étude de ce phénomène est liée au mécanisme de la réaction.

III.3.2. Définition de l'ordre ^{[3] [9]}

L'expérience a montré que, pour un certain nombre de réactions chimiques effectuées à température constante, la vitesse spécifique pouvait être reliée de façon simple aux concentrations des réactifs par la relation :

$$r = k \prod_i C_i^{\alpha_i}$$

On dit alors que la réaction admet un ordre expérimental représenté par $\sum_i \alpha_i$.

La somme représentant l'ordre expérimental est étendue seulement aux réactifs et elle est en général différente de la somme des coefficients stœchiométriques $\sum_i \nu_i$.

Le coefficient α_i est appelé ordre partiel par rapport au composé A_i , sa valeur numérique peut être entière ou fractionnaire (en milieu homogène elle varie entre 0,5 et 4 environ).

k est la constante de vitesse qui est indépendante des concentrations mais qui varie avec la température.

Les réactions d'ordre 1 et d'ordre 2 sont les réactions les plus rencontrées en chimie industrielle, mais il existe des réactions d'ordre 0 et d'ordre n , ou au contraire sans ordre.

a) Réaction d'ordre 1

Considérons la réaction :



La vitesse est :

$$r = -\frac{d[A]_t}{dt} = k[A]_t$$

r est la vitesse de réaction, notation prise suite aux dernières recommandations de l'UICPA (IUPAC, en anglais).

Si pour $t = 0$, $[A] = [A]_0$, l'intégration donne :

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\Rightarrow \ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt$$

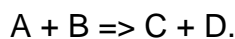
$$\Rightarrow \ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$

Ou :

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

b) Réaction d'ordre 2

Considérons la réaction :



Une telle réaction est typique d'une réaction d'ordre 2.

Lorsque la vitesse est d'ordre 2, il est nécessaire de distinguer deux cas : on peut avoir soit $r = k [A] [B]$, soit $r = k [A]^2$.

- Dans le premier cas : $r = k [A] [B]$.

Soit $[A]_0$ et $[B]_0$ les concentrations initiales de A et de B. Au temps t les concentrations sont respectivement : $[A]_t = [A]_0 - x$ pour A, et $[B]_t = [B]_0 - x$ pour B, puisque d'après la réaction, la disparition d'une mole de A s'accompagne de la disparition d'une mole de B.

La vitesse de la réaction peut s'écrire :

$$r = -\frac{d[A]_t}{dt} = k([A]_t[B]_t) = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

D'après l'expression de $[A]_t$ on a :

$$\frac{d[A]_t}{dt} = \frac{d([A]_0 - x)}{dt} = -\frac{dx}{dt}$$

d'où :

$$r = \frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

on en déduit :

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = kdt$$

Par intégration entre $x = 0$ pour $t = 0$, et x_t correspondant au temps t on obtient :

$$kt = \int_0^{x_t} \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \int_0^{x_t} \left[\frac{-1}{[A]_0 - [B]_0} \right] \left[\frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[B]_0 - x} \right] dx$$

d'où:

$$kt = \left[\frac{-1}{[A]_0 - [B]_0} \right] \left[\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x_t} - \ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - x_t} \right]$$

ce qui se met sous la forme :

$$kt = \left[\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \right] \left[\ln \frac{[A]_t[B]_0}{[A]_0[B]_t} \right]$$

En portant le membre de droite de cette équation en fonction du temps, on doit obtenir une droite si la réaction est du second ordre. La pente de cette droite permet de calculer la constante de vitesse k.

- Pour le second cas : $r = k [A]^2$

En conservant les notations précédentes, on peut écrire :

$$r = -\frac{d[A]_t}{dt} = k[A]_t^2$$

Après intégration entre le temps $t = 0$ et t :

$$kt = \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0}$$

Remarque

La notion d'ordre est exclusivement expérimentale ; l'ordre ne peut pas être évalué au vu de l'équation-bilan de la réaction. Pour une étape élémentaire, il est cependant égal à la molécularité de l'acte, c'est-à-dire au nombre de molécules qui réagissent. Ainsi, si l'on considère un acte élémentaire monomoléculaire, on peut écrire son équation-bilan comme suit :



On peut alors dire que l'ordre de ce processus chimique est égal à 1.

DEUXIEME PARTIE :

ÉTUDES EXPERIMENTALES

CHAPITRE I : LE PROCEDE

Dans la première partie, qui comprend les études bibliographiques, nous venons de décrire brièvement notre procédé pour la préparation de l'acide sulfurique à partir du sulfate d'ammonium. Cette brève description nous met déjà au parfum de ce qu'est la suite de notre étude, qui comprendra entre autre des études analytiques plus approfondies, des travaux de laboratoire suivies d'interprétations, et finalisés par des conclusions scientifiques.

I.1 Présentation

Dans cette étude, la régénération de l'acide sulfurique H_2SO_4 se préparera à partir du sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$, catalysée par l'acide citrique H_3CiOH . La réaction s'est faite en milieu aqueux, et est gérée par plusieurs paramètres tels que :

- La concentration de chacun des réactifs (quantité des réactifs) et, la concentration du catalyseur,
- La température du milieu réactionnel (maintenue constante pour toutes les manipulations),
- Le temps de contact avec le catalyseur,
- L'agitation du milieu.

Des essais ont été faits dans des conditions opératoires variables (notamment la variation de la quantité de catalyseur, et la variation du temps de contact avec le catalyseur), mais avec un mode opératoire unique pour faciliter la comparaison des résultats, et pour évaluer l'activité du catalyseur.

La manipulation se présente comme suit :

- Peser séparément une masse bien déterminée de réactif, et une masse de catalyseur,
- Préparer le réacteur pour l'accueil du réactif, du catalyseur, et du solvant bien quantifiés,
- Mettre le tout dans le réacteur, et lancer le processus de régénération : température à 50 [°C], agitation, temps de réaction contrôlé.
- Le temps de réaction écoulé, arrêter immédiatement la réaction par extraction du catalyseur à l'aide d'un solvant d'extraction.
- La séparation se fera au moyen d'une ampoule à décanter.
- Après extraction du catalyseur dans le milieu réactionnel, doser le produit afin de pouvoir faire un calcul du rendement de la réaction.

Ce mode opératoire est généralisé pour toutes les manipulations (essai 1 à essai 6).

Les seules variables au cours des essais sont :

- La quantité du catalyseur,
- Le temps réactionnel (temps de contact avec le catalyseur)
- Le volume du liquide réactionnel de certaines manipulations (pour des raisons techniques)

Toutefois, d'autres essais élémentaires aux températures 25 [°C] et 80 [°C] (relatifs à l'essai 3) ont été réalisés pour évaluer l'effet de la température en vue d'éventuelles confrontations et comparaisons de résultats.

I.2 Matériels utilisés

- **Verreries de laboratoire :**
 - Bêchers de 250 [ml]
 - Fiole jaugée de 50 [ml], et de 1000 [ml]
 - Fiole à vide de 1000 [ml] pour réacteur
 - Flacon laveur
 - Fiole à vide de 500 [ml] pour fiole de garde
 - Ampoule à décanter
 - Burette graduée
 - Eprouvette graduée
 - Pipettes (jaugée et graduée)

- **Autres :**
 - Mortier et pilon
 - Agitateur magnétique
 - Balance de précision
 - Chronomètre
 - pH-mètre
 - Trompe à eau (pompe à vide)
 - Spatule
 - Etuve (pour chauffage contrôlé)
 - Gants de laboratoire
- **Matières premières :**
 - Sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (SEPCM)
 - Acide citrique $(\text{HOOC-CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{-COOH}$
 - Eau déminéralisée (solvant)
 - Solvant organique d'extraction : dichlorométhane
- **Produits pour analyses chimiques**
 - NH_4OH étalonné
 - NaOH étalonné
 - H_2SO_4 étalonné
 - Indicateurs colorés :
 - Phénolphtaléine ($\varphi\varphi$)
 - Bleu de bromothymol (BBT)
 - Hélianthine (MO)
 - Papier d'indicateurs colorés universels

I.3 Conduite des essais

Pour toutes les manipulations, chaque essai comprend les étapes suivantes :

- La préparation des réactifs,
- La réaction proprement dite,
- La trempe ou arrêt de réaction,
- La séparation des produits et du catalyseur,
- Les analyses (dosages).

I.3.1. La préparation des réactifs

Il est primordial de bien préparer les réactifs à utiliser avant de passer aux essais réactionnels. Cette préparation comprend :

- **La pesée des réactifs** : pour toutes les manipulations effectuées, on a utilisé la même valeur de la masse de sulfate d'ammonium, qui est de 19,8 [g], correspondant à 0,15 [mol] de sulfate d'ammonium.
La valeur de la masse d'acide citrique, quant à elle change pour toutes les manipulations (de 1,2 [g] à 57,6 [g]).
- **Le broyage des réactifs** : il est nécessaire de faire le broyage car plus petits sont les fragments de réactifs (solides au départ), plus vite est la dissolution dans le solvant eau (puisque'il faut tenir compte du produit de solubilité des réactifs dans l'eau). Toutefois, il est inutile de broyer le catalyseur (acide citrique) puisqu'il est déjà sous forme pulvérulente.
- **Dissolution rapide du réactif** : la dissolution rapide du réactif dans le milieu réactionnel, avec le solvant eau est nécessaire pour minimiser les erreurs de prises de données et de calculs. Si à l'instant $t = 0$ s de la phase réactionnelle on ait encore des réactifs solides, il faut encore un temps de latence Δt pour dissoudre tous les réactifs (sulfate d'ammonium et acide citrique), et pour que le milieu réactionnel soit le plus homogène possible. Ainsi, toutes les prises de mesures fixées seront erronées, puisqu'il fallait ajouter aux valeurs prises une certaine valeur Δt de temps.



Photo 1 : (a) – Acide citrique ; (b) – Sulfate d'ammonium

I.3.2. La réaction proprement dite

Elle consiste à mettre en contact le sulfate d'ammonium dissout et l'acide citrique pour qu'il y ait action du catalyseur sur le réactif. Cette mise en contact se fait dans le réacteur, à température contrôlée : le réacteur sera placé sur un agitateur à barreau magnétique, dans l'étuve à 50 [°C] (à défaut de plaque chauffante à agitation magnétique, on a mis l'installation dans l'étuve pour conserver une température optimum de réaction). De plus, le placement du réacteur dans l'étuve est idéal, puisqu'il offre une distribution homogène du chauffage du milieu réactionnel (rendant le système réactionnel plus homogène, donc se rapprochant des études théoriques).

Défini comme étant le temps d'arrêt de chaque réaction, les temps de prises de mesures seront : $t_1 = 1$ min, $t_2 = 5$ min, $t_3 = 10$ min, $t_4 = 15$ min, $t_5 = 30$ min. Ainsi, dès que le chronomètre donnera le temps d'arrêt, il faut arrêter la réaction en transvasant le milieu réactionnel dans un bécher, suivi à l'instant même d'ajout du solvant d'extraction de catalyseur.

I.3.3. La trempe ou arrêt de réaction

Utilisée par abus de langage, la trempe est définie par arrêt brusque, ou arrêt poussé de la réaction. On procède comme suit : le temps de réaction écoulé, on transfère le mélange réactionnel dans un bécher ; puis on y ajoute à l'instant même, le solvant d'extraction pour extraire le catalyseur (la présence de catalyseur dans le mélange réactionnel pourrait encore donner lieu à la continuité de la réaction). Cet ajout immédiat du solvant d'extraction est important puisqu'à part l'extraction du catalyseur, il conduit à l'abaissement de la température du milieu, réduisant d'éventuelle continuité de réaction. C'est de par ces deux actions qu'est née l'idée de nommer l'étape « trempe », puisque le résultat est de figer la réaction (ou du moins limiter au maximum sa continuité). La trempe se fera accompagner d'une extrême agitation du milieu pour maximiser l'extraction. Après un certain temps de contact avec le mélange réactionnel, le solvant d'extraction aura pris la majorité du catalyseur. On pourra ainsi le séparer du mélange réactionnel pour n'en laisser que

les produits de réaction, et d'éventuels réactifs non-transformés (et une trace de catalyseur non-récupéré).



Photo 2 : Trempe par ajout de DCM, suivi d'une agitation

I.3.4. La séparation des produits et du catalyseur

Après la trempe (arrêt de réaction par extraction du catalyseur au solvant), on sépare le solvant au catalyseur, du produit de réaction obtenu. Cette séparation se fera à l'aide d'une ampoule à décanter. Notons que la différence des valeurs de densité pour le solvant d'extraction et le mélange réactionnel, ainsi que la non-miscibilité des deux liquides (solvant organique et solution aqueuse non-miscibles) offrent deux phases bien distinctes : une phase organique (contenant le catalyseur) et une phase aqueuse (contenant les produits de réactions et le réactif non-réagissant).

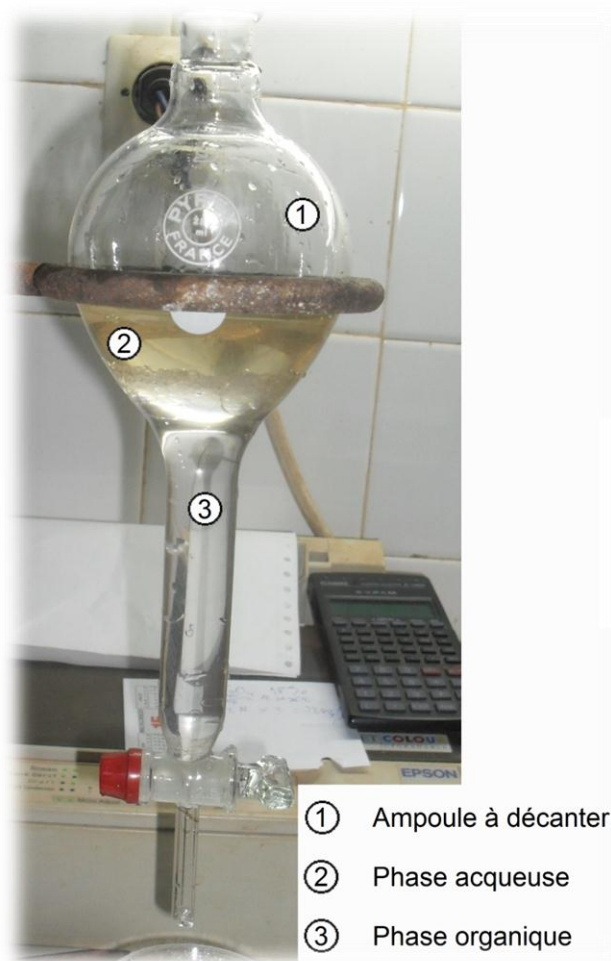


Photo 3 : Décantation lors de la séparation du produit et du catalyseur

I.3.5. Les analyses

La séparation accomplie, on passe maintenant aux analyses des produits. Pour mesurer les produits obtenus, on utilisera la méthode de dosage acido-basique, plus connue sous le nom de neutralisation. Cette méthode comprendra : le dosage de l'acide obtenue, le dosage de l'ion ammonium restant, et enfin, le dosage de l'ammoniac obtenu. La neutralisation inclura l'utilisation des bases : ammoniacque NH_4OH , et soude NaOH ; de l'acide sulfurique H_2SO_4 ; et des indicateurs colorés : phénolphthaléine ($\varphi\varphi$), bleu de bromothymol (BBT), Hélianthe (MO – abrégé de méthylorange). Quelques suivies et prises rapides de mesures ont été faites à l'aide de papiers d'indicateurs colorés universels (pour connaître si la réaction avait eu lieu ou non), et à l'aide d'un pH-mètre (pour d'éventuelles comparaisons de résultats).

CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Après avoir déduit de la possibilité de notre réaction (puisque'il a été démontré que la réaction de déprotonation de l'ion ammonium par l'acide citrique est possible suivant des conditions strictes), nous voici maintenant dans le rapport des résultats expérimentaux.

II.1 Conditions expérimentales

En ce qui concerne la variabilité de nos conditions d'expérimentations, nous avons tenu à conserver un volume unique du milieu réactionnel : on a instauré un volume identique de 50 [ml] du solvant eau pour toutes les manipulations. Mais, compte tenu de certains paramètres associés à nos réactifs (notamment la valeur de leurs solubilités), il a été nécessaire d'augmenter ce volume (qui est passé de 50 [ml] à 100 [ml] pour les deux dernières expériences). Notons que l'augmentation du volume du solvant ne change en rien les phénomènes existants lors de la réaction, et ne crée en aucun cas d'autres réactions. Les seuls paramètres touchés par cet ajout de volume sont ceux concernant la solubilité des réactifs. En gros, l'augmentation de volume concerne uniquement la concentration du milieu réactionnel, donc la modification des concentrations de chacun des entités présentes dans le mélange réactionnel. Toutefois, nous n'avons pas négligé ces changements, et nous les avons pris en compte lors de nos calculs pour ne pas fausser les résultats, afin d'en tirer les meilleurs des conclusions scientifiques possibles.

Nous avons aussi instauré, à nos manipulations, l'isotherme. La température a été fixée à 50 [°C] (sauf pour d'éventuelles manipulations de confirmation, pour l'étude des effets de variations de température).

A toutes nos expérimentations est associée une valeur unique de la masse de réactif (Cf. Deuxième partie : Chapitre I – 3.1) : 19,8 [g] de sulfate d'ammonium pour toutes les manipulations, soit une valeur de 0,15 [mol] de sulfate d'ammonium. Cette valeur n'était pas prise au hasard ; elle est 15 fois la valeur de la première quantité de catalyseur admis dans le milieu réactionnel. La première quantité d'acide citrique est donc de $n_{AC1} = 0,01$ [mol], qui correspond à 1,92 [g] en masse de catalyseur. Pour la suite, les quantités respectives de catalyseur seront fonctions de cette première valeur, soit x fois la valeur n_{AC1} (les valeurs de x sont : 2, 4, 7, 15, 30). Les variations des quantités de catalyseur seront :

- $n_{AC1} = 0,01$ [mol]
- $n_{AC2} = 2 n_{AC1} = 0,02$ [mol]
- $n_{AC3} = 4 n_{AC1} = 0,04$ [mol]
- $n_{AC4} = 7 n_{AC1} = 0,07$ [mol]
- $n_{AC5} = 15 n_{AC1} = 0,15$ [mol] ($= n_{SA0}$)
- $n_{AC6} = 30 n_{AC1} = 0,30$ [mol] ($= 2 n_{SA0} = n_{(NH_4^+)_0}$)

AC_i : Acide citrique de la manipulation i .

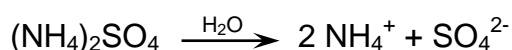
SA_0 : Sulfate d'ammonium pris initialement (pour toutes les manipulations effectuées, on a pris $n_{SA0} = 0,15$ [mol]).

Ainsi, les rapports entre quantités de sulfate d'ammonium et quantités d'acide citrique prises initialement seront :

- $n_{SA0} = 15 n_{AC1}$
- $n_{SA0} = 7,5 n_{AC1}$
- $n_{SA0} = 3,75 n_{AC1}$
- $n_{SA0} = 2,14 n_{AC1}$
- $n_{SA0} = n_{AC1}$
- $n_{SA0} = \frac{1}{2} n_{AC1}$

$(NH_4^+)_0$: ion ammonium dans le milieu réactionnel avant la réaction.

Notons que la dissolution du sulfate d'ammonium dans l'eau donne :



A l'instant $t = 0$ s, $n_{[NH_4^+]_0} = 2 n_{SA0} = 0,30$ [mol].

Pour la manipulation 5, nous formerons un mélange équimolaire entre l'acide citrique utilisé et le sulfate d'ammonium.

Pour la manipulation 6, nous formerons un mélange équimolaire vis-à-vis de la quantité d'acide citrique utilisé et celle de NH_4^+ à déprotomer.

Pour ces deux dernières manipulations, on a dû doubler le volume d'eau à 100 [ml], puisque le volume initial pris pour les autres manipulations ($v_{\text{eau}} = 50$ [ml]) ne permettait pas de dissoudre les solutés (problème de solubilité).

Les prises de mesures se feront aux instants :

$t_1 = 1$ min ; $t_2 = 5$ min ; $t_3 = 10$ min ; $t_4 = 15$ min ; $t_5 = 30$ min.

La réalisation des manipulations se fera dans l'installation proposée dans la figure 3 suivante :

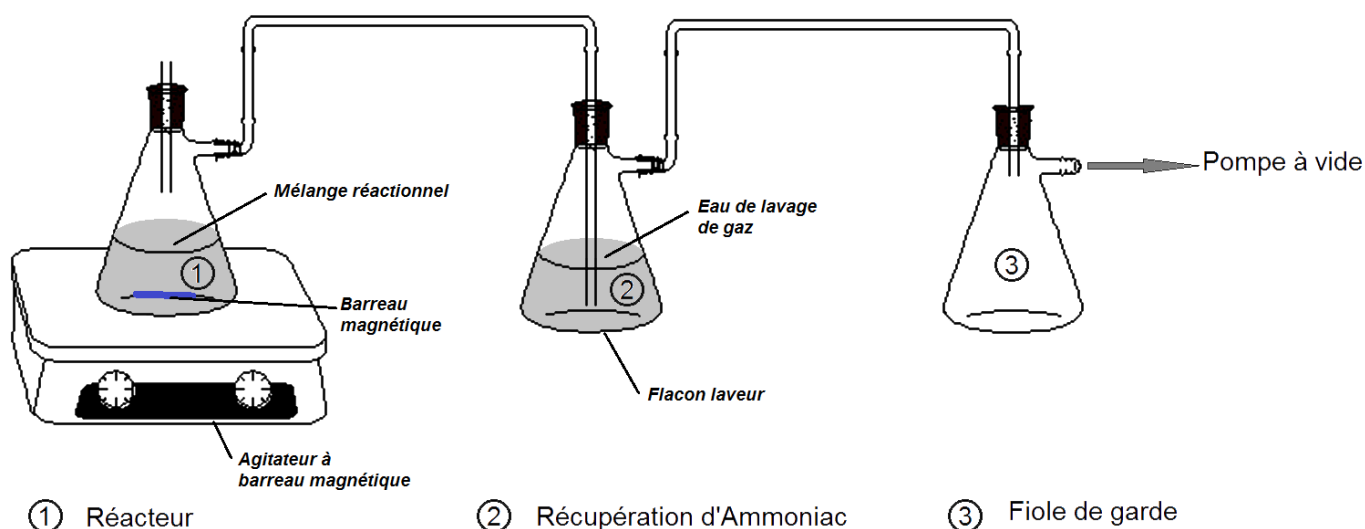
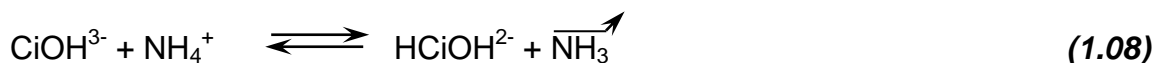
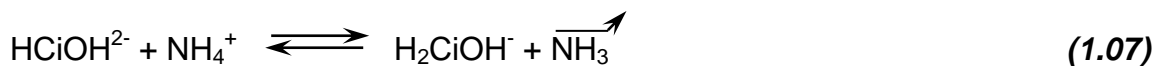
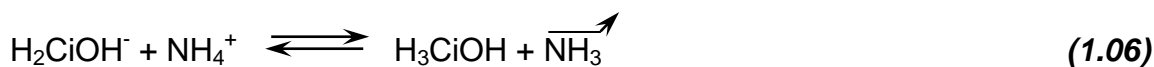
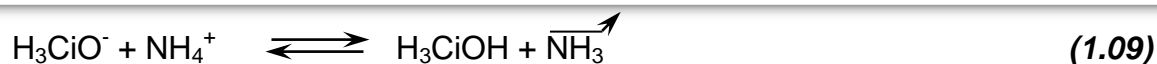


Figure 3 : Dispositif expérimental

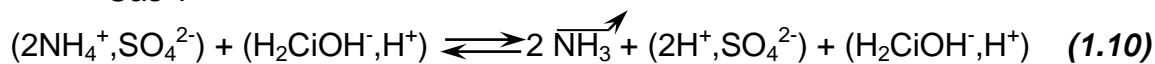
Dans le réacteur, nous avons :



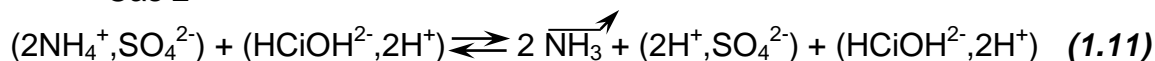


Soient :

- Cas 1



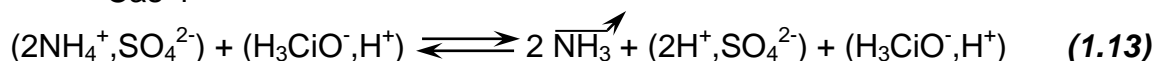
- Cas 2



- Cas 3



- Cas 4



Ou encore :

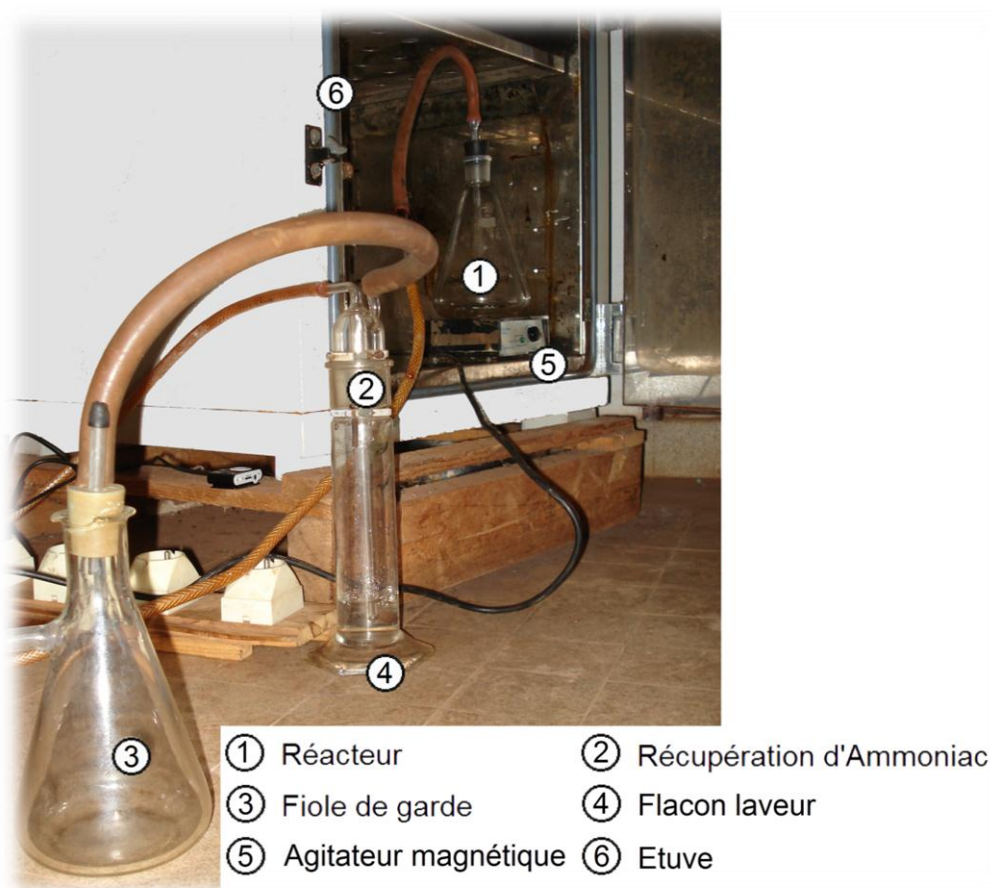
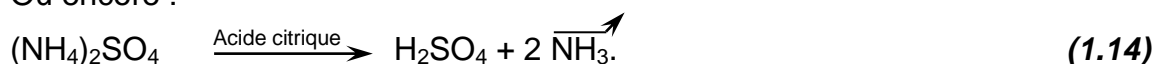


Photo 4 : Montage expérimental – Essai au laboratoire

A l'inverse de l'installation classique d'une fiole à vide et d'un flacon-laveur, on se propose de faire cette réalisation pour la récupération du gaz NH_3 . Pour récupérer le

gaz NH_3 , il faut l'aspirer dans un flacon-laveur contenant de l'eau distillée de volume 50 [ml]. Comme le gaz NH_3 est très soluble dans l'eau, ceci assure un barbotage pour récupérer la totalité du gaz, et empêche ainsi une redissolution du gaz produit lors de la réaction de déprotonation dans le réacteur. Compte tenu des réactions proposées précédemment (Cf. DEUXIEME PARTIE : CHAPITRE II – 1, (I.10), (I.11), (I.12), (I.13)), la récupération du gaz obtenu lors du dégagement ammoniacal par pompage est la condition sine qua non pour qu'il y ait non-retour de l'ammoniac dans le réacteur. De plus, l'appauvrissement en l'un des produits (ici, l'ammoniac dégagé) favorise la réaction dans le sens direct, c'est-à-dire dans le sens de la déprotonation de l'ion ammonium.

II.2 Mesures par rapport à l'acide formé

II.2.1. Essai 1 :

$n_{\text{AC1}} = 0,01$ [mol] ; $n_{\text{SA}} = 15 n_{\text{AC1}} = 0,15$ [mol] ; $T = 50$ [°C].

a) Résultats :

Tableau 4 : Résultats de l'essai 1

Temps t_i [min]	0	1	5	10	15	30
Masse m_{SA} en [g]	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8
Masse m_{AC1} en [g]	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92
Quantité de base utilisée lors du dosage en [mol]	0	0,0214	0,0306	0,0356	0,0404	0,0452
Quantité formée de H_3O^+ lors de la réaction, en [mol]	0	0,0214	0,0306	0,0356	0,0404	0,0452
$n_{\text{H}_3\text{O}^+}/n_{\text{AC}}$	0	2,14	3,06	3,56	4,04	4,52
Quantité formée de H_2SO_4 lors de la réaction, en [mol]	0	0,0107	0,0153	0,0178	0,0202	0,0226
$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{formé}}$ [mol.l ⁻¹]	0	0,214	0,306	0,356	0,404	0,452
Quantité restante de NH_4^+ en [mol]	0,3	0,2786	0,2694	0,2644	0,2596	0,2548
$[\text{NH}_4^+]_{\text{restant}}$ en [mol.l ⁻¹]	6	5,572	5,388	5,288	5,192	5,096
Rendement (%)	0	7,13	10,20	11,86	13,46	15,06

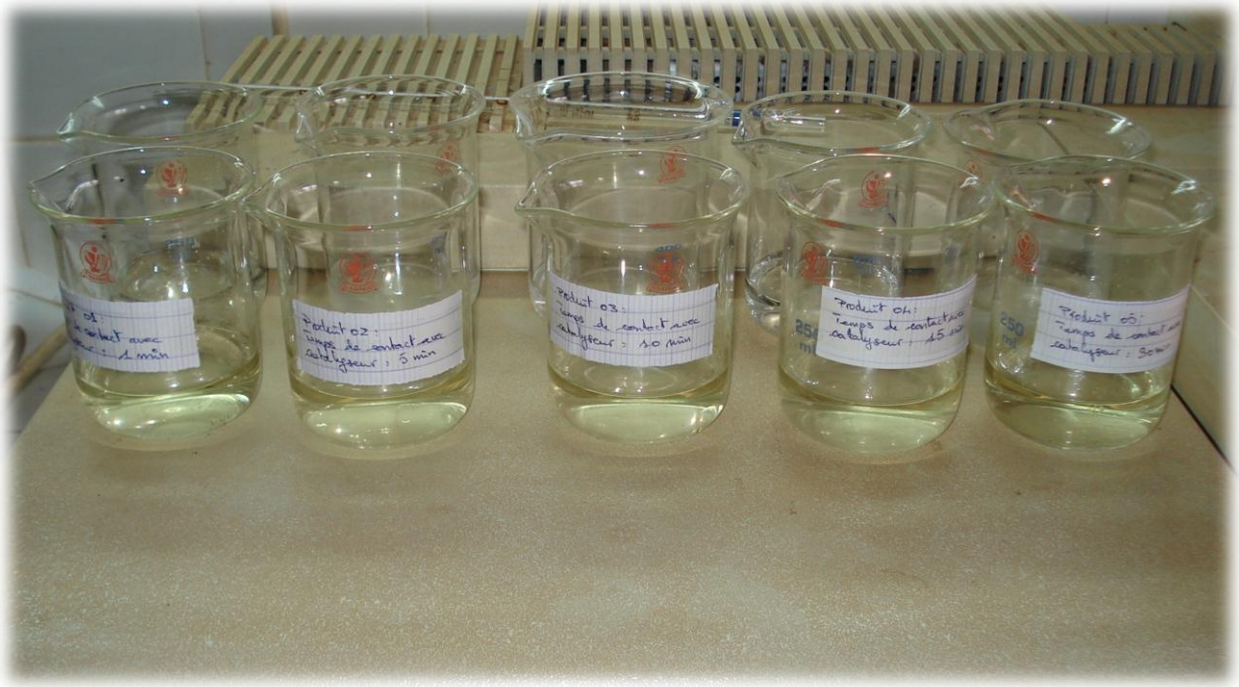
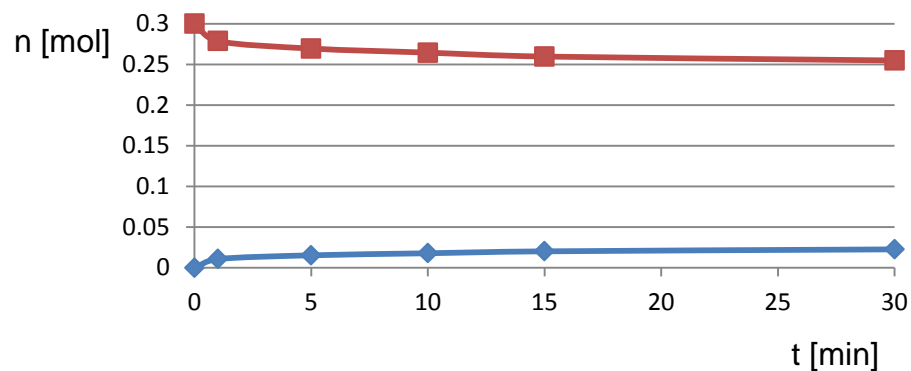


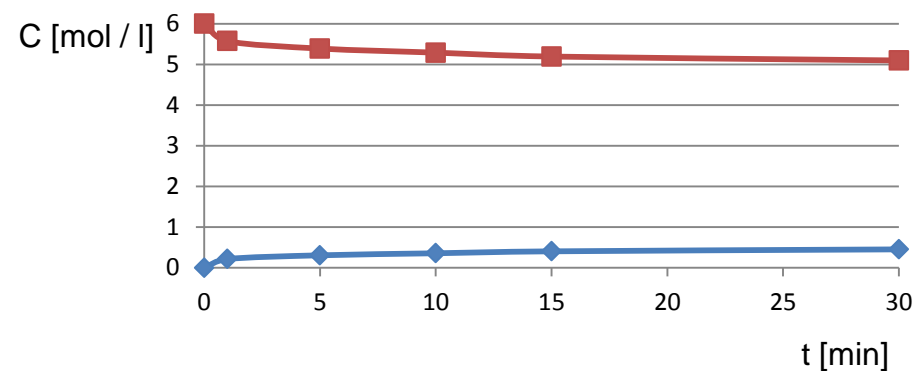
Photo 5 : Produits à doser

Premier plan : Acide sulfurique ; Second plan : Ammoniac



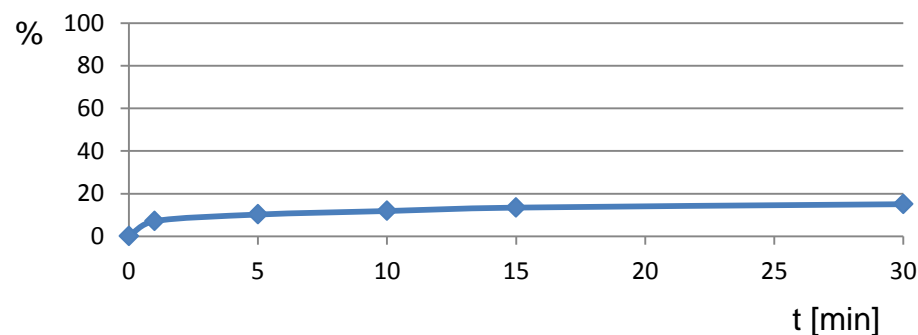
—◆— Acide sulfurique formé —■— Ion ammonium non-transformé

(a)



—◆— Acide sulfurique formé —■— Ion ammonium non-trasformé

(b)



—◆— Acide sulfurique formé

(c)

Graphe 1 : Représentations graphiques de l'essai 1

- (a) – Comparaison des quantités d'acide formé et d'ion ammonium non-transformé
- (b) – Comparaison des concentrations d'acide formé et d'ion ammonium non-transformé
- (c) – Rendement en acide sulfurique en fonction du temps

b) Interprétation :

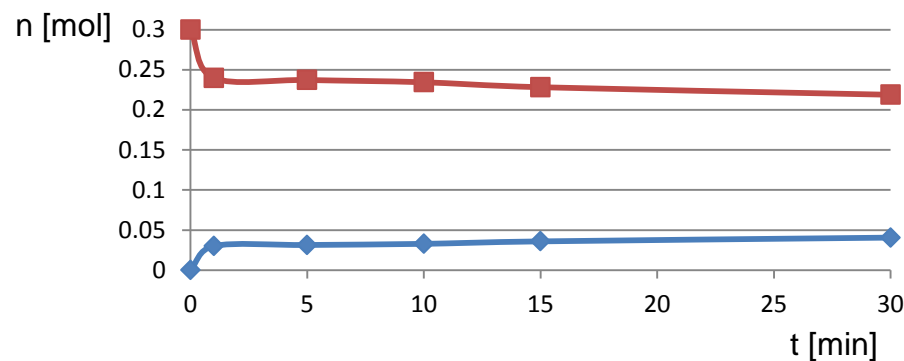
Bien qu'on observe une croissance au niveau de la formation d'acide sulfurique, elle tarde à se développer tout au long de la manipulation. Compte tenu des paramètres associés à l'expérimentation ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{max}} = 30\text{ min}$), mais aussi la faible quantité du catalyseur, le rendement obtenu pendant les 30 min de manipulation n'excède pas les 15 %. Ceci s'explique par le fait que : couplée à sa quantité faible, la dissociation de H_3CitOH en H_3CitO^- ($\text{pK}_a = 14,4$) qui est lente et limitée rend encore plus lente la déprotonation de l'ion NH_4^+ ; tandis qu'avec les autres formes d'ions citrates qui peuvent participer à la déprotonation de l'ion NH_4^+ en NH_3 gazeux, s'associe la réaction inverse de neutralisation entre NH_3 formé et les acides (protons H^+) du milieu réactionnel (Cf. PREMIERE PARTIE : CHAPITRE II – 1, (II.02)). L'emploi de la pompe est de mise pour limiter cette réaction de neutralisation. L'activité du catalyseur semble se stagner, il semble que le catalyseur soit désactivé.

II.2.2. Essai 2 :

$$n_{\text{AC}2} = 2 n_{\text{AC}1} = 0,02\text{ [mol]} ; n_{\text{SA}} = 7,5 n_{\text{AC}2} = 0,15\text{ [mol]} ; T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

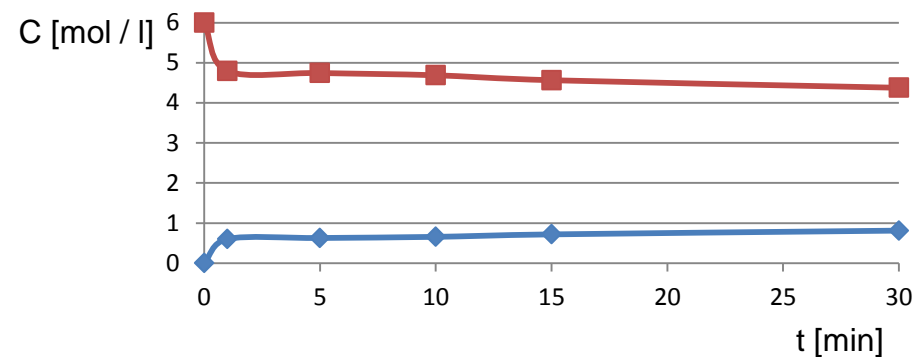
a) Résultats :**Tableau 5 : Résultats de l'essai 2**

Temps t_i [min]	0	1	5	10	15	30
Masse m_{SA} en [g]	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8
Masse $m_{\text{AC}2}$ en [g]	3,84	3,84	3,84	3,84	3,84	3,84
Quantité de base utilisée lors du dosage en [mol]	0	0,0602	0,0628	0,0656	0,0718	0,0812
Quantité formée de H_3O^+ lors de la réaction, en [mol]	0	0,0602	0,0628	0,0656	0,0718	0,0812
$n_{\text{H}_3\text{O}^+}/n_{\text{AC}}$	0	3,01	3,14	3,28	3,59	4,06
Quantité formée de H_2SO_4 lors de la réaction, en [mol]	0	0,0301	0,0314	0,0328	0,0359	0,0406
$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{formé}}$ en $[\text{mol.l}^{-1}]$	0	0,602	0,628	0,656	0,718	0,812
Quantité restante de NH_4^+ en [mol]	0,3	0,2398	0,2372	0,2344	0,2282	0,2188
$[\text{NH}_4^+]_{\text{restant}}$ en $[\text{mol.l}^{-1}]$	6	4,796	4,744	4,688	4,564	4,376
Rendement (%)	0	20,06	20,93	21,86	23,93	27,06



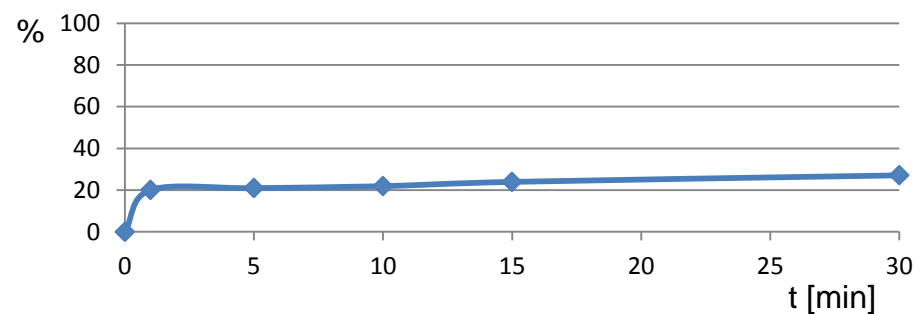
—◆— Acide sulfurique formé —■— Ion ammonium non-transformé

(a)



—◆— Acide sulfurique formé —■— Ion ammonium non-transformé

(b)



—◆— Acide sulfurique formé

(c)

Graphe 2 : Représentations graphiques de l'essai 2

- (a) – Comparaison des quantités d'acide formé et d'ion ammonium non-transformé
- (b) – Comparaison des concentrations d'acide formé et d'ion ammonium non-transformé
- (c) – Rendement en acide sulfurique en fonction du temps

b) Interprétation :

On voit maintenant une augmentation du rendement de la réaction. Toutefois, ce rendement progresse faiblement. Il est à noter que les formes activées du catalyseur s'épuisent dès la première minute de réaction pour revenir à l'état H_3CiOH , et il faut un certain temps au catalyseur pour passer de l'état fondamental (H_3CiOH) aux états activés (H_3CiO^- , et ions citrates), afin de revenir dans la phase active de la déprotonation suivant les réactions de dissociation de l'acide citrique (Cf. PREMIERE PARTIE : CHAPITRE II – 3, (II.08)). Ceci s'explique par un effet de concurrence entre l'acide formé et H_3CiOH : en milieu acide, les états activés (H_3CiO^- , H_2CiOH^- , HCiOH^{2-} , et CiOH^{3-}) ont tendance à se protoner avec les H^+ du milieu pour donner l'acide citrique correspondant, et le NH_3 formé a tendance à réagir avec l' H_2SO_4 formé (acide fort) pour aboutir à une reformation de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.



Photo 6 : Produits après dosage (acide sulfurique)

Premier plan : Acide sulfurique dosé ; Second plan : Ammoniac à doser

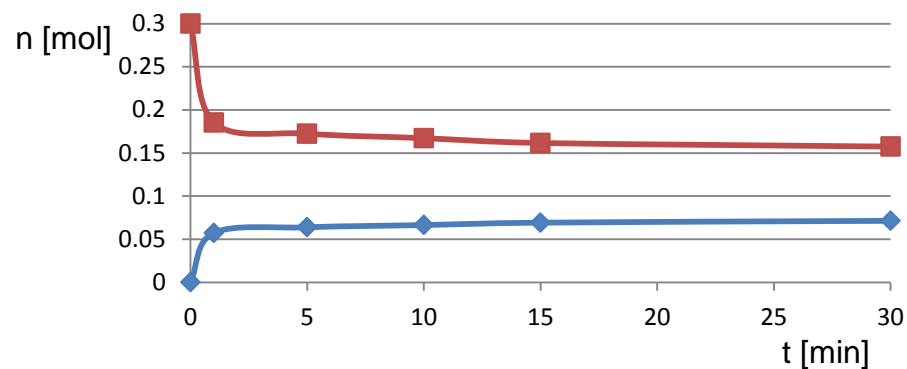
II.2.3. Essai 3 :

$n_{AC3} = 4 n_{AC1} = 0,04 \text{ [mol]}$; $n_{SA} = 3,75 n_{AC3} = 0,15 \text{ [mol]}$; $T = 50 \text{ [}^{\circ}\text{C]}$.

a) Résultats :

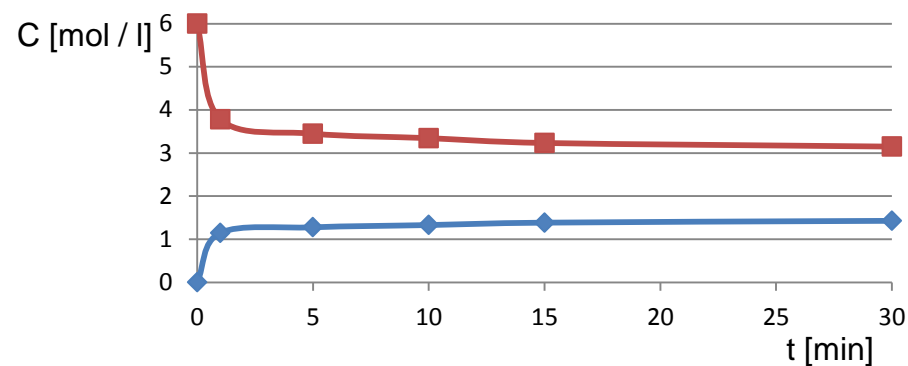
Tableau 6 : Résultats de l'essai 3

Temps t_i [min]	0	1	5	10	15	30
Masse m_{SA} en [g]	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8
Masse m_{AC3} en [g]	7,68	7,68	7,68	7,68	7,68	7,68
Quantité de base utilisée lors du dosage en [mol]	0	0,1146	0,1276	0,1328	0,1384	0,1426
Quantité formée de H_3O^+ lors de la réaction, en [mol]	0	0,1146	0,1276	0,1328	0,1384	0,1426
$n_{H_3O^+}/n_{AC}$	0	2,865	3,19	3,32	3,46	3,565
Quantité formée de H_2SO_4 lors de la réaction, en [mol]	0	0,0573	0,0638	0,0664	0,0692	0,0713
$[H_2SO_4]_{\text{formé}}$ en $[\text{mol.l}^{-1}]$	0	1,146	1,276	1,328	1,384	1,426
Quantité restante de NH_4^+ en [mol]	0,3	0,1854	0,1724	0,1672	0,1616	0,1574
$[NH_4^+]_{\text{restant}}$ en $[\text{mol.l}^{-1}]$	6	3,783	3,448	3,344	3,232	3,148
Rendement (%)	0	38,20	42,53	44,26	46,13	47,53



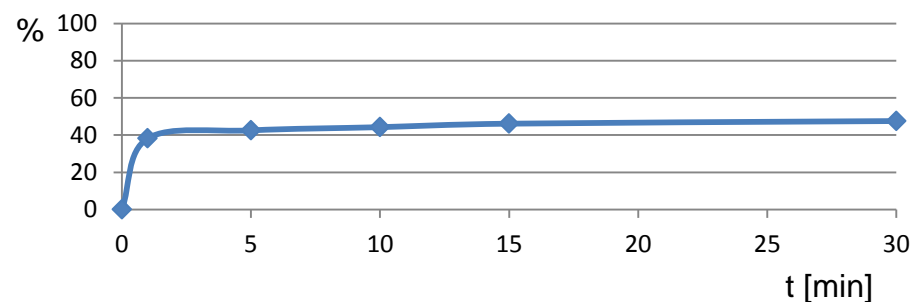
—◆— Acide sulfurique formé —■— Ion ammonium non-transformé

(a)



—◆— Acide sulfurique formé —■— Ion ammonium non-transformé

(b)



—◆— Acide sulfurique formé

(c)

Graphe 3 : Représentations graphiques de l'essai 3

- (a) – Comparaison des quantités d'acide formé et d'ion ammonium non-transformé
- (b) – Comparaison des concentrations d'acide formé et d'ion ammonium non-transformé
- (c) – Rendement en acide sulfurique en fonction du temps

b) Interprétation :

Pour une quantité de catalyseur $n_{AC3} = 0,04$ [mol] (environ 8 fois plus petit que la quantité d'ion ammonium), on atteint un rendement proche des 50 % (47,53 %).

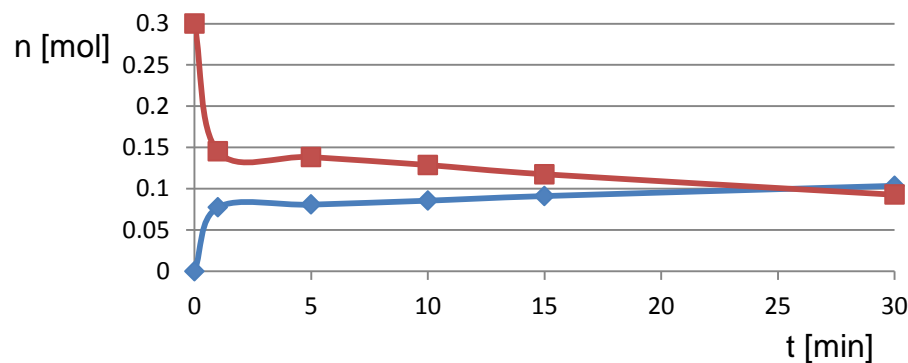
De 0 à 1 minute, le rendement varie de 0 à 38,20 %. Cette montée en flèche du rendement s'explique par l'action immédiate de la phase activée du catalyseur pour la déprotonation de l'ion ammonium. Mais après ce délai, le catalyseur semble retourner à l'état désactivé (H_3SiOH), pour ensuite se réactiver petit à petit. Cette phase de réactivation progressive tout au long du reste du temps de la manipulation s'explique par le fait que : comme précédemment, le NH_3 formé lors de l'action du catalyseur a tendance à réagir avec l' H_2SO_4 formé pour aboutir à une régénération du $(NH_4)_2SO_4$ (de 1 min à 30 min). Ainsi, on observe une progression à faible pente de la conversion à partir de la première minute et une diminution équivalente de NH_4^+ non-transformés, et qui s'observera toujours dans toutes les manipulations, quand la première vague d'activation du catalyseur sera passée.

II.2.4. Essai 4 :

$$n_{AC4} = 7 n_{AC1} = 0,07 \text{ [mol]} ; n_{SA} = 2,14 n_{AC4} = 0,15 \text{ [mol]} ; T = 50 \text{ [}^\circ\text{C]}.$$

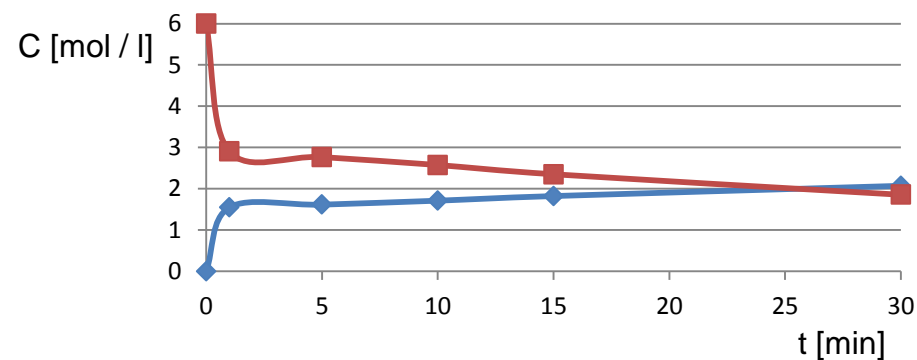
a) Résultats :**Tableau 7 : Résultats de l'essai 4**

Temps t_i [min]	0	1	5	10	15	30
Masse m_{SA} en [g]	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8
Masse m_{AC4} en [g]	13,44	13,44	13,44	13,44	13,44	13,44
Quantité de base utilisée lors du dosage en [mol]	0	0,1548	0,1616	0,1712	0,1824	0,2072
Quantité formée de H_3O^+ lors de la réaction, en [mol]	0	0,1548	0,1616	0,1712	0,1824	0,2072
$n_{H_3O^+}/n_{AC}$	0	2,211	2,308	2,445	2,605	2,96
Quantité formée de H_2SO_4 lors de la réaction, en [mol]	0	0,0774	0,0808	0,0856	0,0912	0,1036
$[H_2SO_4]_{formé}$ en [mol.l ⁻¹]	0	1,548	1,616	1,712	1,824	2,072
Quantité restante de NH_4^+ en [mol]	0,3	0,1452	0,1384	0,1288	0,1176	0,0928
$[NH_4^+]_{restant}$ en [mol.l ⁻¹]	6	2,904	2,768	2,576	2,352	1,856
Rendement (%)	0	51,60	53,86	57,06	60,8	69,06



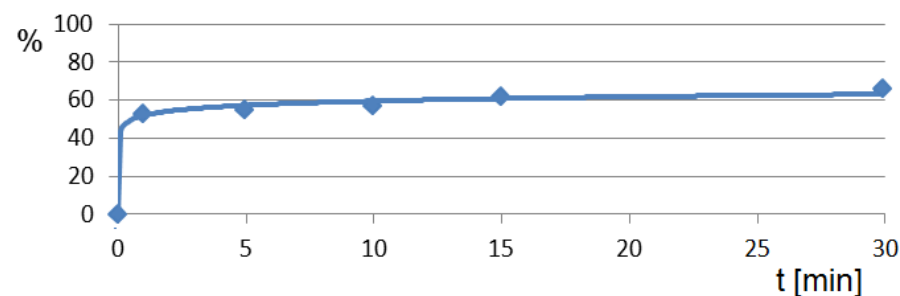
—◆— Acide sulfurique formé —■— Ion ammonium non-transformé

(a)



—◆— Acide sulfurique formé —■— Ion ammonium non-transformé

(b)



—◆— Acide sulfurique formé

(c)

Grphe 4 : Représentations graphiques de l'essai 4

- (a) – Comparaison des quantités d'acide formé et d'ion ammonium non-transformé
- (b) – Comparaison des concentrations d'acide formé et d'ion ammonium non-transformé
- (c) – Rendement en acide sulfurique en fonction du temps

b) Interprétation :

Dans cette quatrième manipulation (où $n_{AC4} = 0,07$ [mol], i.e. environ 4 fois plus petit que l'ion ammonium), le rendement atteint les 69,06 %. De 0 à 1 minute, on constate une conversion en flèche de l'ion ammonium en ammoniac, pour un rendement de 51,6 % en acide sulfurique. Ce phénomène s'explique comme précédemment. Par ailleurs, de 1 à 30min, on peut constater une nette progression du rendement : la valeur du rendement passe de 51,6 % à 69,06 %, soit une augmentation de 17,46 % en l'espace de 29 minutes. Par rapport à la manipulation précédente où la progression n'était que de 9,33 % pendant les 29 dernières minutes de réaction, on peut supposer (conclusion qu'on peut déduire par extrapolation) que plus il y a de catalyseur dans le milieu réactionnel (même à l'état désactivé, et qui pourra ensuite être réactivé), plus vite la réaction se déroulera. Cependant, l'augmentation continue de la quantité de catalyseur trouvera ses limites. Effectivement, une augmentation abusive de la quantité de catalyseur sature le milieu réactionnel en protons H^+ (donc en ions hydroniums H_3O^+) : outre les ions hydroniums issus de l'autoprotolyse de l'eau (Cf. *Première partie : Chapitre III – 1, (III.04)*), il existe les ions H_3O^+ issus de la dissolution de l'acide citrique dans le milieu réactionnel, et aussi ceux issus de la déprotonation des ions NH_4^+ . Cité dans le paragraphe des propriétés chimiques de l'acide sulfurique (Cf. *Première partie : Chapitre I – 3.2*), et expliqué lors des essais précédents (Cf. *Deuxième partie : Chapitre II – 2.2*), l'acide formé oblige le catalyseur activé à se protoner. Toutefois, la réactivation du catalyseur semble plus marquée que dans les manipulations précédentes : bien qu'expliqué ci-dessus que la présence d'ions H_3O^+ interfère avec l'activité du catalyseur, la quantité élevée du catalyseur ($n_{AC4} = 0,07$ [mol], soit 0,46 fois celle du sulfate d'ammonium) compense sa désactivation par les ions H_3O^+ (d'où l'augmentation du rendement à un taux de 17,46 % pendant les 29 dernières minutes de réaction).



Photo 7 : Produits après dosage (acide sulfurique et ammoniac)

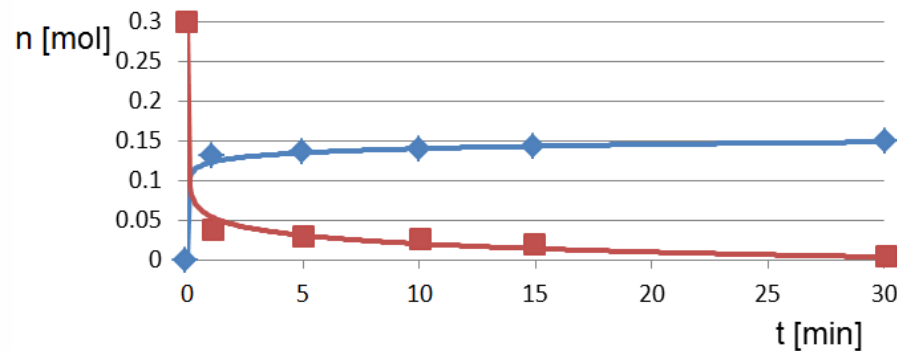
II.2.5. Essai 5 :

$n_{AC5} = n_{SA} = 0,15 \text{ [mol]} ; v_5 = 100 \text{ [ml]} ; T = 50 \text{ [}^{\circ}\text{C]}.$

a) Résultats :

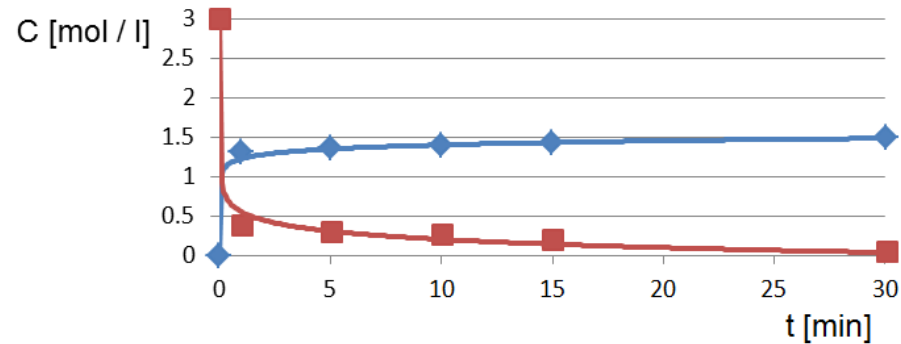
Tableau 8 : Résultats de l'essai 5

Temps t_i [min]	0	1	5	10	15	30
Masse m_{SA} en [g]	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8
Masse m_{AC5} en [g]	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8
Quantité de base utilisée lors du dosage en [mol]	0	0,2604	0,2690	0,2742	0,2800	0,2954
Quantité formée de H_3O^+ lors de la réaction, en [mol]	0	0,2604	0,2690	0,2742	0,2800	0,2954
$n_{H_3O^+}/n_{AC}$	0	1,736	1,793	1,828	1,866	1,969
Quantité formée de H_2SO_4 lors de la réaction, en [mol]	0	0,1302	0,1345	0,1371	0,1400	0,1477
$[H_2SO_4]_{\text{formé}}$ en $[\text{mol.l}^{-1}]$	0	1,302	1,345	1,371	1,400	1,477
Quantité restante de NH_4^+ en [mol]	0,3	0,0396	0,0310	0,0258	0,0200	0,0046
$[NH_4^+]_{\text{restant}}$ en $[\text{mol.l}^{-1}]$	3	0,396	0,310	0,258	0,200	0,046
Rendement (%)	0	86,80	89,66	91,40	93,33	98,46



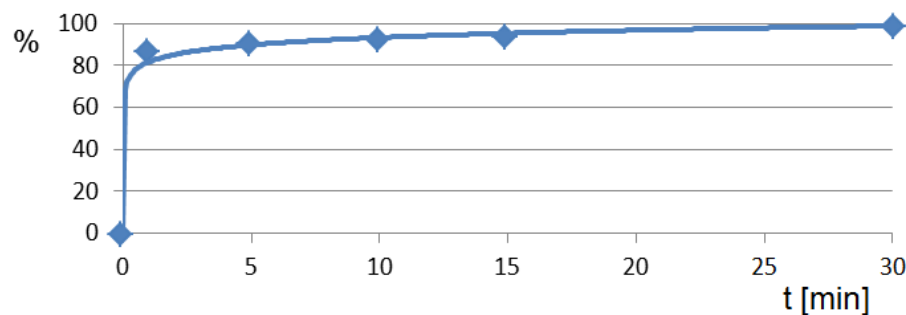
—◆— Acide sulfurique formé —■— Ion ammonium non-transformé

(a)



—◆— Acide sulfurique formé —■— Ion ammonium non-transformé

(b)



—◆— Acide sulfurique formé

(c)

Graphe 5 : Représentations graphiques de l'essai 5

- (a) – Comparaison des quantités d'acide formé et d'ion ammonium non-transformé
- (b) – Comparaison des concentrations d'acide formé et d'ion ammonium non-transformé
- (c) – Rendement en acide sulfurique en fonction du temps

b) Interprétation :

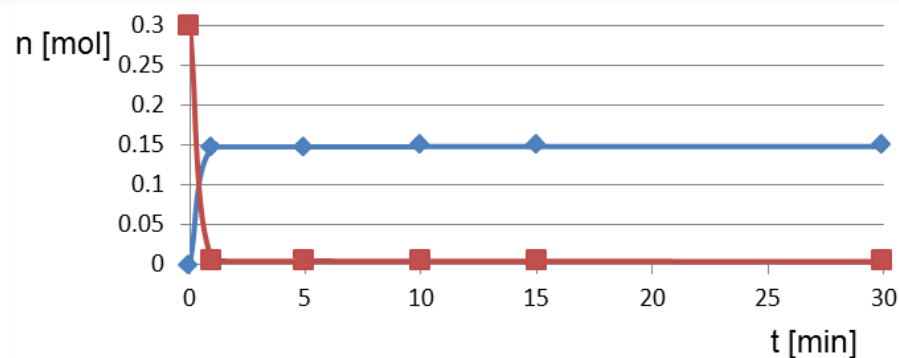
La quantité de catalyseur est de $n_{AC5} = 0,15$ [mol] (mélange équimolaire avec $(NH_4)_2SO_4$, ou 0,5 fois la quantité de l'ion NH_4^+). Dès la première minute, le taux de conversion atteint déjà le seuil des 86,80 %. Son explication est homologue à la précédente : plus de catalyseur activé au départ induit à plus de transformation des réactifs. On peut dire que le catalyseur est plus compétitif par rapport à sa désactivation due aux acides du milieu. Cependant, lors de la phase où cette grande quantité de catalyseur devrait se réactiver et donner lieu à une plus grande réaction post-réactivation, on ne constate que 11,66 % d'augmentation du rendement (98,46 % – 86,80 %). Ceci s'explique par une baisse de la concentration du catalyseur activé : le taux élevé d'ion H_3O^+ inhibe la réactivation du catalyseur, bien qu'on ait ajouté une quantité d'eau supplémentaire pour dissoudre réactif et catalyseur (pour cause de problème de saturation).

II.2.6. Essai 6 :

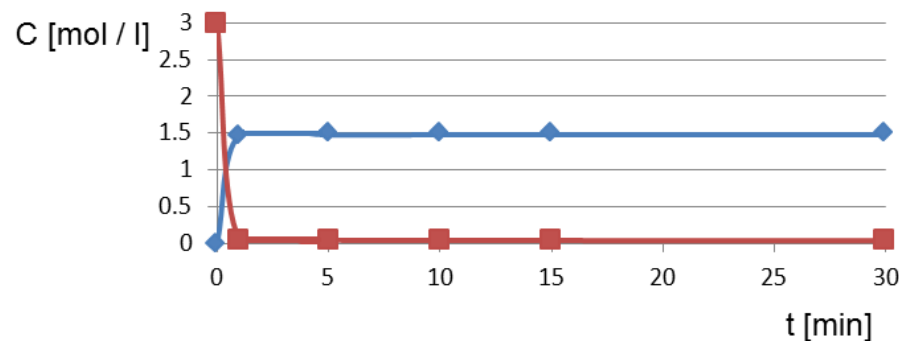
$$n_{AC6} = 30 \ n_{AC1} = 0,30 \text{ [mol]} ; n_{SA} = \frac{1}{2} \ n_{AC6} = 0,15 \text{ [mol]} ; v_6 = 100 \text{ [ml]}.$$

a) Résultats :**Tableau 9 : Résultats de l'essai 6**

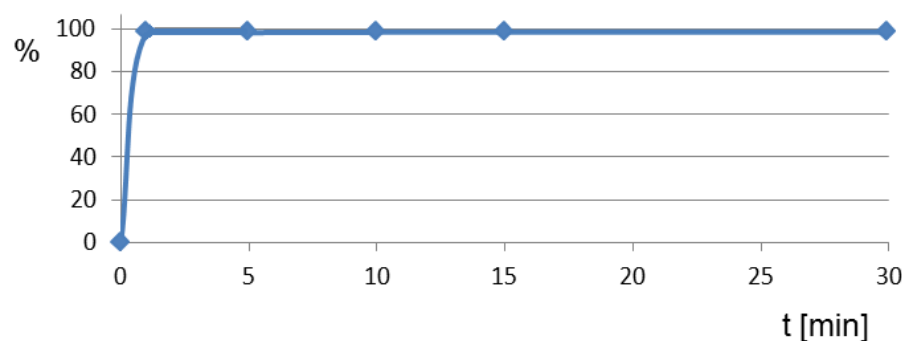
Temps t_i [min]	0	1	5	10	15	30
Masse m_{SA} en [g]	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8
Masse m_{AC6} en [g]	57,6	57,6	57,6	57,6	57,6	57,6
Quantité de base utilisée lors du dosage en [mol]	0	0,2947	0,2953	0,2958	0,2958	0,2960
Quantité formée de H_3O^+ lors de la réaction, en [mol]	0	0,2947	0,2953	0,2958	0,2958	0,2960
$n_{H_3O^+} / n_{AC}$	0	0,982	0,984	0,986	0,986	0,986
Quantité formée de H_2SO_4 lors de la réaction, en [mol]	0	0,1473	0,1476	0,1479	0,1479	0,1480
$[H_2SO_4]_{\text{formé}}$ en [mol.l ⁻¹]	0	1,473	1,476	1,479	1,479	1,480
Quantité restante de NH_4^+ en [mol]	0,3	0,0053	0,0047	0,0042	0,0042	0,0040
$[NH_4^+]_{\text{restant}}$ [mol.l ⁻¹]	3	0,053	0,047	0,042	0,042	0,040
Rendement (%)	0	98,20	98,40	98,60	98,60	98,66



—◆— Acide sulfurique formé —■— Ion ammonium non-transformé
(a)



—◆— Acide sulfurique formé —■— Ion ammonium non-transformé
(b)



—◆— Acide sulfurique formé
(c)

Graphe 6 : Représentations graphiques de l'essai 6

- (a) – Comparaison des quantités d'acide formé et d'ion ammonium non-transformé
- (b) – Comparaison des concentrations d'acide formé et d'ion ammonium non-transformé
- (c) – Rendement en acide sulfurique en fonction du temps

b) Interprétation :

Dans cette dernière manipulation, et déjà durant la première minute de réaction, on obtient 98 % de rendement. Cette grande valeur de la transformation du sulfate d'ammonium en acide sulfurique s'explique comme précédemment : une plus grande quantité de catalyseur confère à une plus grande valeur de la quantité de catalyseur activé, donc offre plus de transformation dès le départ que par rapport aux autres manipulations. Mais contrairement aux effets des catalyseurs dans les autres manipulations (où les quantités de catalyseur sont encore inférieures à la quantité d'ion ammonium à transformer), le rendement de la réaction ne veut pas dépasser le seuil des 99 % de transformation.

Une hypothèse à cette stagnation est : une augmentation de la quantité de catalyseur induit à l'atteinte rapide de la valeur de solubilité pour les autres solutés dans le mélange réactionnel. Ainsi, pour la manipulation 6, à $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'ajout de $n_{\text{AC}_6} = 0,30\text{ [mol]}$ pour une quantité $n_{\text{SA}} = 0,15\text{ [mol]}$ de sulfate d'ammonium (mélange équimolaire entre le catalyseur et l'ion ammonium à déprotoner) dans $v_6 = 100\text{ [ml]}$ d'eau, conduit à une saturation en solutés dans la solution. Les expériences effectuées montrent d'ailleurs ces affirmations : il y a présence de dépôt cristallin au fond du réacteur, et une baguette plongée dans la solution saturée montre la germination de cristaux après quelques instants de refroidissement et de séchage à l'air libre. Effectivement, une partie du catalyseur ne peut plus se transformer en sa forme active pour procéder à la déprotonation. Ceci est dû au fait que : l'acide formé au cours de la première minute de réaction oblige les anciennes formes actives du catalyseur à rester sous la forme désactivée.

II.2.7. Confrontation des résultats liés à l'acide formé

Il est nécessaire de faire une comparaison des divers essais effectués pour avoir une idée sur la quantité de catalyseur la mieux adaptée pour l'étude de recyclage de l'acide sulfurique à partir du sulfate d'ammonium sur l'acide citrique, ou encore la méthode la plus adéquate pour réaliser l'expérimentation. Certes, nous ne reproduirons plus tous les précédents tableaux de résultats, mais nous nous focaliserons sur des valeurs clés de ces tableaux. Ces valeurs, entre autre se rapportent sur le rendement, donc sur la quantité d'acide formé lors de la

déprotonation de l'ion ammonium. Ainsi, il nous est utile de comparer le rapport de la quantité d'acide formé sur la quantité de catalyseur utilisé, dans le tableau 10.

Tableau 10 : Rapport entre quantité de H_3O^+ formé et quantité de catalyseur utilisé

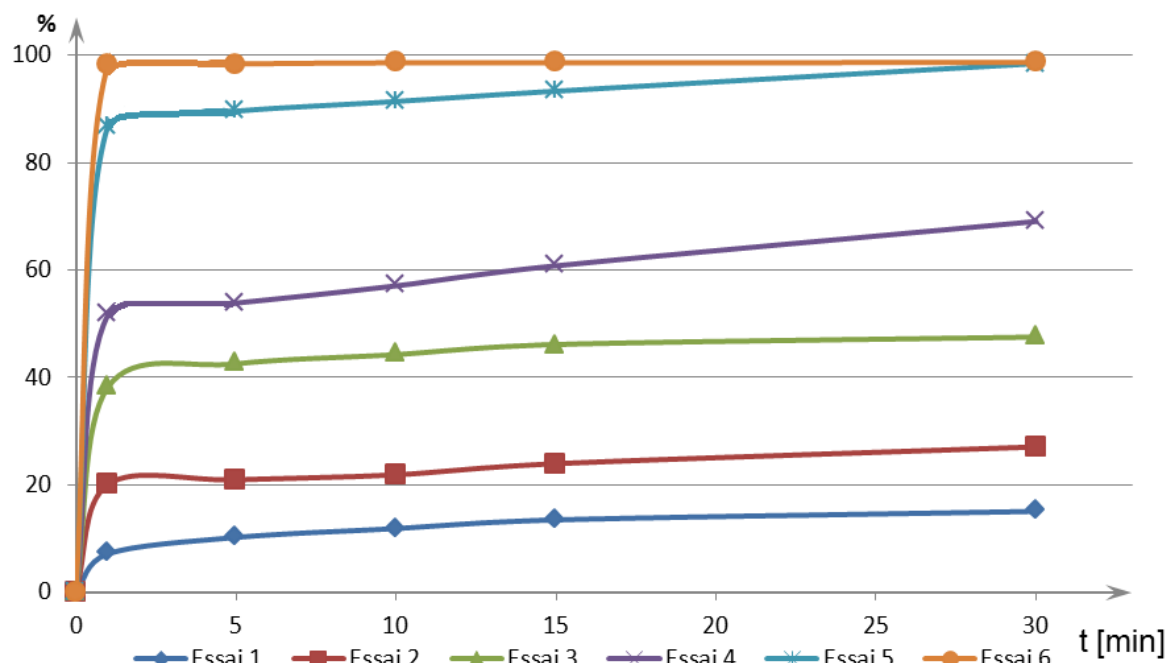
Temps t_i [min]		0	1	5	10	15	30
$n_{\text{H}_3\text{O}^+}/n_{\text{AC}}$	Essai 1	0	2,14	3,06	3,56	4,04	4,52
	Essai 2	0	3,01	3,14	3,28	3,59	4,06
	Essai 3	0	2,865	3,19	3,32	3,46	3,565
	Essai 4	0	2,211	2,308	2,445	2,605	2,96
	Essai 5	0	1,736	1,793	1,828	1,866	1,969
	Essai 6	0	0,982	0,984	0,986	0,986	0,986

Interprétations :

Pour chaque essai, on constate que le rapport entre la quantité de H_3O^+ formé et la quantité de catalyseur utilisé ($n_{\text{H}_3\text{O}^+}/n_{\text{AC}}$) croisse au fil du temps (de 0 à 30 min) :

on peut en déduire que la quantité d'acide formé croisse au cours de la manipulation alors que la quantité de catalyseur est la même pendant une manipulation. Ceci montre que la déprotonation de NH_4^+ par le catalyseur s'effectue pendant toute la durée de la manipulation. Toutefois, les écarts entre les valeurs adjacentes d'une même ligne (dans un même essai) diminuent au fur et à mesure qu'on descend dans le tableau (i.e. quand on passe de l'essai 1 à l'essai 2, de l'essai 2 à l'essai 3, de l'essai 3 à l'essai 4,...). Comme expliqué précédemment (dans les diverses interprétations de résultats effectuées), la plus grande phase de déprotonation de l'ion ammonium se situe dans la première minute de réaction. Cette déprotonation est telle que, dès cette première minute, pour la plupart des essais, on a une formation de deux à trois moles d'ion H_3O^+ pour une mole d'acide citrique. Le milieu réactionnel s'acidifie : à part les ions hydroniums apportés par la dissociation de l'acide citrique dans l'eau, mais aussi ceux issus de l'autoprotolyse de l'eau, s'ajoutent les protons H^+ enlevés sur les ions NH_4^+ pendant la déprotonation qui forment des ions hydroniums par association avec l'eau du milieu réactionnel. Il a été dit qu'un milieu acide est défavorable à la réaction de déprotonation, cela inhibe l'action du catalyseur. Ainsi, plus la quantité d'acide produit juste dans la première minute de réaction est élevée, moins la réaction se fera par la suite : l'acide formé

retarde la réactivation du catalyseur. Le produit formé (l'acide formé) se trouve être en lui-même le poison de sa propre formation. Pour avoir un rendement plus élevé, la première minute de réaction est l'instant clé de la déprotonation de l'ion ammonium. Il est donc profitable de préparer le catalyseur pour que la majorité de la déprotonation se fasse durant cette première minute.



Graph 7 : Comparaison Graphique des résultats des 6 essais

II.3 Mesures par rapport à l'ammoniac recueilli

L'ammoniac fut pompé au moyen d'une trompe à eau, et recueilli dans une solution de lavage de gaz par l'intermédiaire d'un flacon laveur. Les quantités mesurées feront l'objet d'une comparaison avec les calculs théoriques obtenus pour une quantité mesurée d'acide formé. Le gaz ammoniac étant extrêmement soluble dans l'eau ($590 \text{ [g.l}^{-1}\text{]}$), pour toutes les manipulations, on a utilisé 50 [ml] d'eau distillée, puisque pour une quantité de sulfate d'ammonium égale à $0,15 \text{ [mol]}$, on pourrait récupérer, théoriquement, une quantité de $0,30 \text{ [mol]}$ de gaz ammoniac NH_3 (pour une transformation complète du réactif). La masse théorique maximale de NH_3 est : $m_{\text{NH}_3} = 5,1 \text{ [g]}$, qui sera dissoute dans 50 [ml] d'eau (cette masse théorique maximale n'excède pas la limite de solubilité de l'ammoniac dans l'eau), de plus il n'y a pas conflit de solubilité avec d'autres produits (l'ammoniac est le seul gaz récupéré à dissoudre dans la solution de lavage). La mesure de la quantité d'ammoniac formé se fera par neutralisation à l'aide d'un acide fort étalonné.

II.3.1. Essai 1 :

$n_{AC1} = 0,01$ [mol] ; $n_{SA} = 15 n_{AC1} = 0,15$ [mol] ; $T = 50$ [°C].

Résultats :

Tableau 11 : Résultats de l'essai 1

Temps t_i [min]	0	1	5	10	15	30
Masse m_{SA} en [g]	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8
Masse m_{AC1} en [g]	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92
Quantité formée de H_3O^+ lors de la réaction, en [mol]	0	0,0214	0,0306	0,0356	0,0404	0,0452
Quantité restante de NH_4^+ dans le mélange réactionnel, en [mol]	0,3	0,2786	0,2694	0,2644	0,2596	0,2548
Quantité théorique formée de NH_3 lors de la réaction, en [mol]	0	0,0214	0,0306	0,0356	0,0404	0,0452
Quantité d'acide utilisé lors du dosage en [mol]	0	0,0214	0,0306	0,0349	0,0400	0,0434
Quantité mesurée de NH_3 lors du dosage en [mol]	0	0,0214	0,0306	0,0349	0,0400	0,0434
Efficacité de la récupération (%)	0	100	100	98,03	99,00	96,01



Photo 8 : Solutions d'ammoniaque récupérées
(solutions avant dosage, et sans indicateur coloré)

II.3.2. Essai 2 :

$$n_{AC2} = 2 n_{AC1} = 0,02 \text{ [mol]} ; n_{SA} = 7,5 n_{AC2} = 0,15 \text{ [mol]} ; T = 50 \text{ [}^{\circ}\text{C]}.$$

Résultats :

Tableau 12 : Résultats de l'essai 2

Temps t_i [min]	0	1	5	10	15	30
Masse m_{SA} en [g]	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8
Masse m_{AC2} en [g]	3,84	3,84	3,84	3,84	3,84	3,84
Quantité formée de H_3O^+ lors de la réaction, en [mol]	0	0,0602	0,0628	0,0656	0,0718	0,0812
Quantité restante de NH_4^+ dans le mélange réactionnel, en [mol]	0,3	0,2398	0,2372	0,2344	0,2282	0,2188
Quantité théorique formée de NH_3 lors de la réaction, en [mol]	0	0,0602	0,0628	0,0656	0,0718	0,0812
Quantité d'acide utilisé lors du dosage en [mol]	0	0,0600	0,0620	0,0634	0,0702	0,0800
Quantité mesurée de NH_3 lors du dosage en [mol]	0	0,0600	0,0620	0,0634	0,0702	0,0800
Efficacité de la récupération (%)	0	99,66	98,72	96,64	97,77	98,52



Photo 9 : Dosage de l'ammoniac – Virage de couleur
(du bleu au jaune)

II.3.3. Essai 3 :

$n_{AC3} = 4 n_{AC1} = 0,04$ [mol] ; $n_{SA} = 3,75 n_{AC3} = 0,15$ [mol] ; $T = 50$ [°C].

Résultats :

Tableau 13 : Résultats de l'essai 3

Temps t_i [min]	0	1	5	10	15	30
Masse m_{SA} en [g]	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8
Masse m_{AC3} en [g]	7,68	7,68	7,68	7,68	7,68	7,68
Quantité formée de H_3O^+ lors de la réaction, en [mol]	0	0,1146	0,1276	0,1328	0,1384	0,1426
Quantité restante de NH_4^+ dans le mélange réactionnel, en [mol]	0,3	0,1854	0,1724	0,1672	0,1616	0,1574
Quantité théorique formée de NH_3 lors de la réaction, en [mol]	0	0,1146	0,1276	0,1328	0,1384	0,1426
Quantité d'acide utilisé lors du dosage en [mol]	0	0,1140	0,1264	0,1310	0,1383	0,1419
Quantité mesurée de NH_3 lors du dosage en [mol]	0	0,1140	0,1264	0,1310	0,1383	0,1419
Efficacité de la récupération (%)	0	99,47	99,05	98,64	99,92	99,50

II.3.4. Essai 4 :

$n_{AC4} = 7 n_{AC1} = 0,07$ [mol] ; $n_{SA} = 2,14 n_{AC4} = 0,15$ [mol] ; $T = 50$ [°C].

Résultats :

Tableau 14 : Résultats de l'essai 4

Temps t_i [min]	0	1	5	10	15	30
Masse m_{SA} en [g]	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8
Masse m_{AC4} en [g]	13,44	13,44	13,44	13,44	13,44	13,44
Quantité formée de H_3O^+ lors de la réaction, en [mol]	0	0,1548	0,1616	0,1712	0,1824	0,2072
Quantité restante de NH_4^+ dans le mélange réactionnel, en [mol]	0,3	0,1452	0,1384	0,1288	0,1176	0,0928
Quantité théorique formée de NH_3 lors de la réaction, en [mol]	0	0,1548	0,1616	0,1712	0,1824	0,2072
Quantité d'acide utilisé lors du dosage en [mol]	0	0,1500	0,1592	0,1670	0,1820	0,2000
Quantité mesurée de NH_3 lors du dosage en [mol]	0	0,1500	0,1592	0,1670	0,1820	0,2000
Efficacité de la récupération (%)	0	96,89	98,51	97,54	99,78	96,52

II.3.5. Essai 5 :

$n_{AC5} = n_{SA} = 0,15$ [mol] ; $v_5 = 100$ [ml] ; $T = 50$ [°C].

Résultats :

Tableau 15 : Résultats de l'essai 5

Temps t_i [min]	0	1	5	10	15	30
Masse m_{SA} en [g]	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8
Masse m_{AC5} en [g]	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8
Quantité formée de H_3O^+ lors de la réaction, en [mol]	0	0,2604	0,2690	0,2742	0,2800	0,2954
Quantité restante de NH_4^+ dans le mélange réactionnel, en [mol]	0,3	0,0396	0,0310	0,0258	0,0200	0,0046
Quantité théorique formée de NH_3 lors de la réaction, en [mol]	0	0,2604	0,2690	0,2742	0,2800	0,2954
Quantité d'acide utilisé lors du dosage en [mol]	0	0,2501	0,2680	0,2733	0,2740	0,2950
Quantité mesurée de NH_3 lors du dosage en [mol]	0	0,2501	0,2680	0,2733	0,2740	0,2950
Efficacité de la récupération (%)	0	96,04	99,62	99,67	97,85	99,86

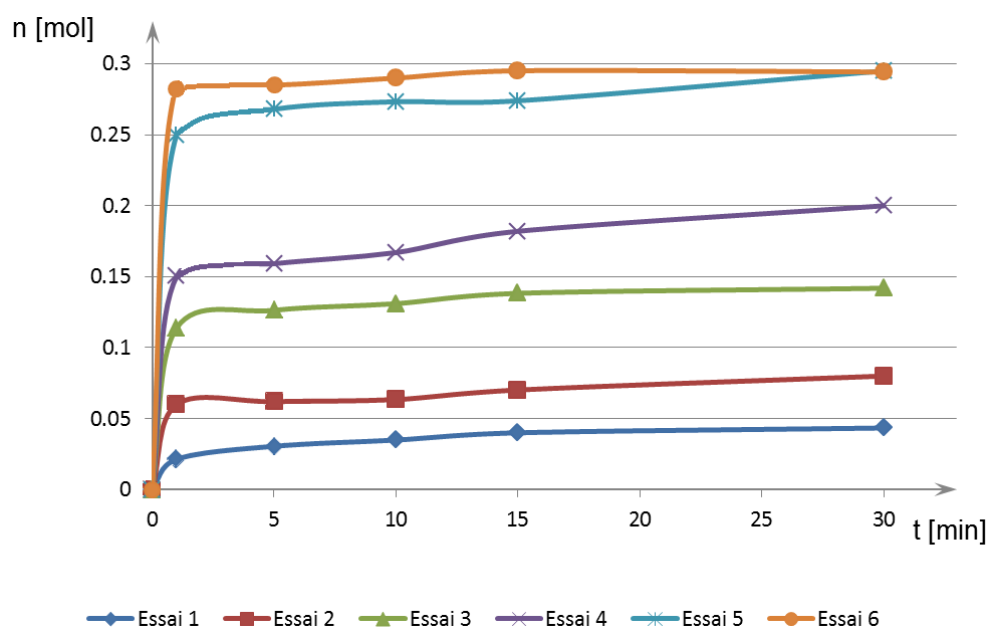
II.3.6. Essai 6 :

$n_{AC6} = 30 n_{AC1} = 0,30$ [mol] ; $n_{SA} = \frac{1}{2} n_{AC6} = 0,15$ [mol] ; $v_6 = 100$ [ml].

Résultats :

Tableau 16 : Résultats de l'essai 6

Temps t_i [min]	0	1	5	10	15	30
Masse m_{SA} en [g]	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8
Masse m_{AC6} en [g]	57,6	57,6	57,6	57,6	57,6	57,6
Quantité formée de H_3O^+ lors de la réaction, en [mol]	0	0,2947	0,2953	0,2958	0,2958	0,2960
Quantité restante de NH_4^+ dans le mélange réactionnel, en [mol]	0,3	0,0053	0,0047	0,0042	0,0042	0,0040
Quantité théorique formée de NH_3 lors de la réaction, en [mol]	0	0,2947	0,2953	0,2958	0,2958	0,2960
Quantité d'acide utilisé lors du dosage en [mol]	0	0,2850	0,2850	0,2900	0,2951	0,2943
Quantité mesurée de NH_3 lors du dosage en [mol]	0	0,2850	0,2850	0,2900	0,2951	0,2943
Efficacité de la récupération (%)	0	96,70	96,65	98,03	99,76	99,42



Graph 8 : Graphique comparatif des quantités récupérées de NH_3

Interprétation globale des résultats liés aux mesures de l'ammoniac

Les deux premières mesures d'acide utilisé pour le dosage du NH_3 , faites lors de l'essai 1 correspondant à 100 % de récupération, ainsi que les deux premières quantités mesurées de NH_3 , correspondent aux quantités théoriques estimées de NH_3 . Il a été plus pratique de placer ces valeurs (0,0214 [mol] et 0,0306 [mol]) dans le tableau des résultats, puisque en fait, les deux premières mesures étaient faussées : 0,1270 [mol] et 0,0643 [mol]. Ces incohérences entre valeurs théoriques et valeurs mesurées ne pouvaient être interprétées que par de fausses manipulations. Ainsi, pour faire la comparaison au niveau des graphes, on a dû remplacer ces valeurs erronées par les valeurs théoriques calculées (0,0214 [mol] et 0,0306 [mol]). De cette manière, la quantité de NH_3 récupéré se compare bien avec la quantité théorique de NH_3 , calculée à partir des mesures faites pour les constituants des produits dans le milieu réactionnel. On constate que, pour la plupart des valeurs calculées de l'efficacité de la récupération, ces valeurs se situent dans la plage des 96,01 % à 99,92 %. La valeur inférieure (96,01 %) démontre très bien l'efficacité de la récupération par pompage (utilisation de la trempe à eau), tandis que la valeur limite supérieure (99,92 %) s'explique par : lors de l'arrêt de la réaction, c'est-à-dire au moment où l'on désinstalle le matériel pour récupérer les produits, la

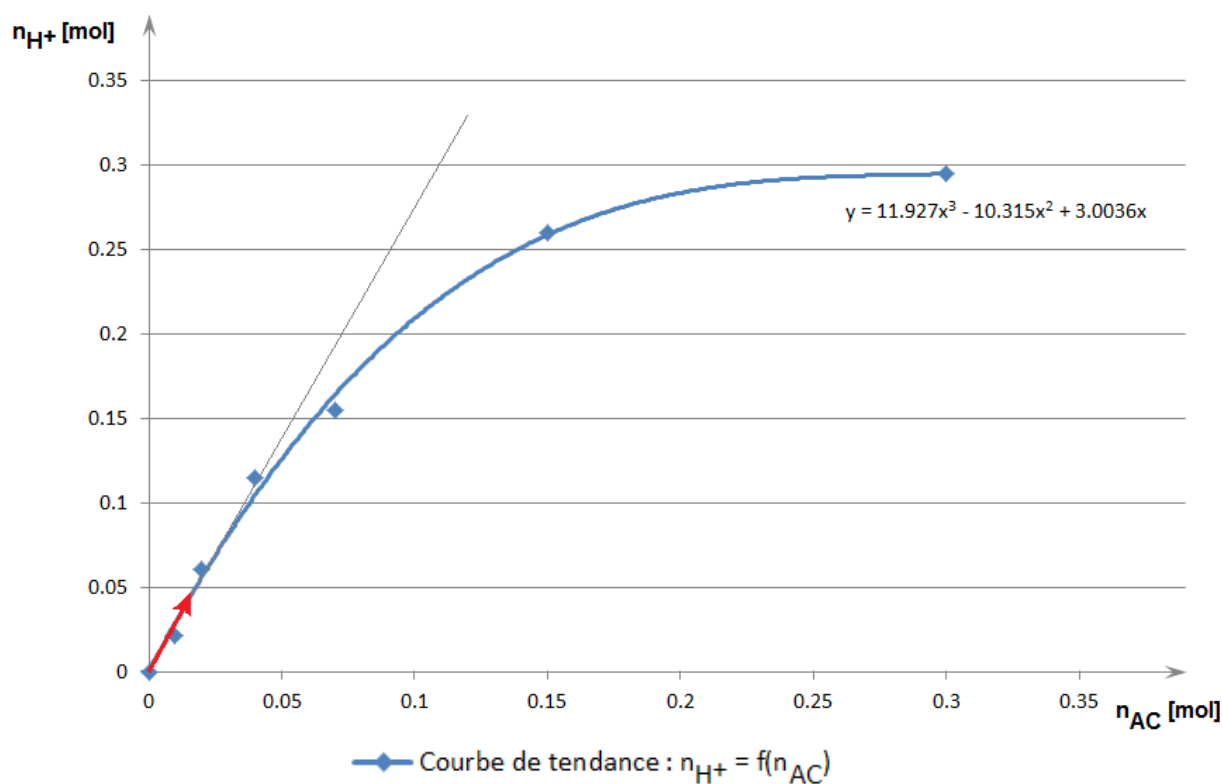
connexion entre le flacon laveur et le réacteur n'existe plus ; le peu de gaz formé durant la phase d'extraction de catalyseur n'est donc plus récupéré dans le flacon laveur.

II.4 Efficacité du catalyseur

Il est important de connaître l'efficacité du catalyseur pour savoir si son utilisation est rentable ou non. Ici, nous nous proposerons d'étudier la quantité du produit obtenu en fonction de la quantité de catalyseur utilisé pendant la première minute d'expérimentation (puisque'il a été démontré que la majorité de la réaction de déprotonation se situait dans la première minute de réaction).

Le graphe obtenu lors de cette étude du produit en fonction du catalyseur sera notre seul point de repère mais surtout point d'appui lors de l'établissement d'une formule empirique reliant les valeurs de la quantité du produit (H_2SO_4), et celles du catalyseur (acide citrique).

Le graphe 9 suivant représente la quantité d'acide obtenu en fonction de la quantité d'acide citrique utilisé.



Graph 9 : Courbe représentative de $n_{H^+} = f(n_{AC})$

Microsoft Excel propose une courbe de tendance liée à la fonction $n_{H^+} = f(n_{AC})$, où n_{H^+} représente la quantité d'acide produit (variant de 0 [mol] à 0,3 [mol]) en fonction de n_{AC} qui représente la quantité utilisée de catalyseur.

L'expression de cette courbe est :

$$y = 11,927x^3 - 10,315x^2 + 3,0036x$$

Comme y représente n_{H^+} , et x représente n_{AC} , on peut écrire :

$$n_{H^+} = 11,927 n_{AC}^3 - 10,315 n_{AC}^2 + 3,0036 n_{AC}$$

On sait que :

$$n_{H^+} \in [0 ; 0,3]$$

Où n_{H^+} est la quantité d'acide formé lors de la réaction

$$n_{H^+} = 11,927 n_{AC}^3 - 10,315 n_{AC}^2 + 3,0036 n_{AC}$$

$$\Rightarrow n_{H^+} = n_{AC} (11,927 n_{AC}^2 - 10,315 n_{AC} + 3,0036)$$

Pour : $n_{H^+} = 0$

$$\Rightarrow n_{AC} = 0 \quad \text{ou} \quad 11,927 n_{AC}^2 - 10,315 n_{AC} + 3,0036 = 0$$

Comme : $11,927 n_{AC}^2 - 10,315 n_{AC} + 3,0036 > 0$,

Alors : $n_{AC} = 0$.

Pour : $n_{H^+} = 0,3$

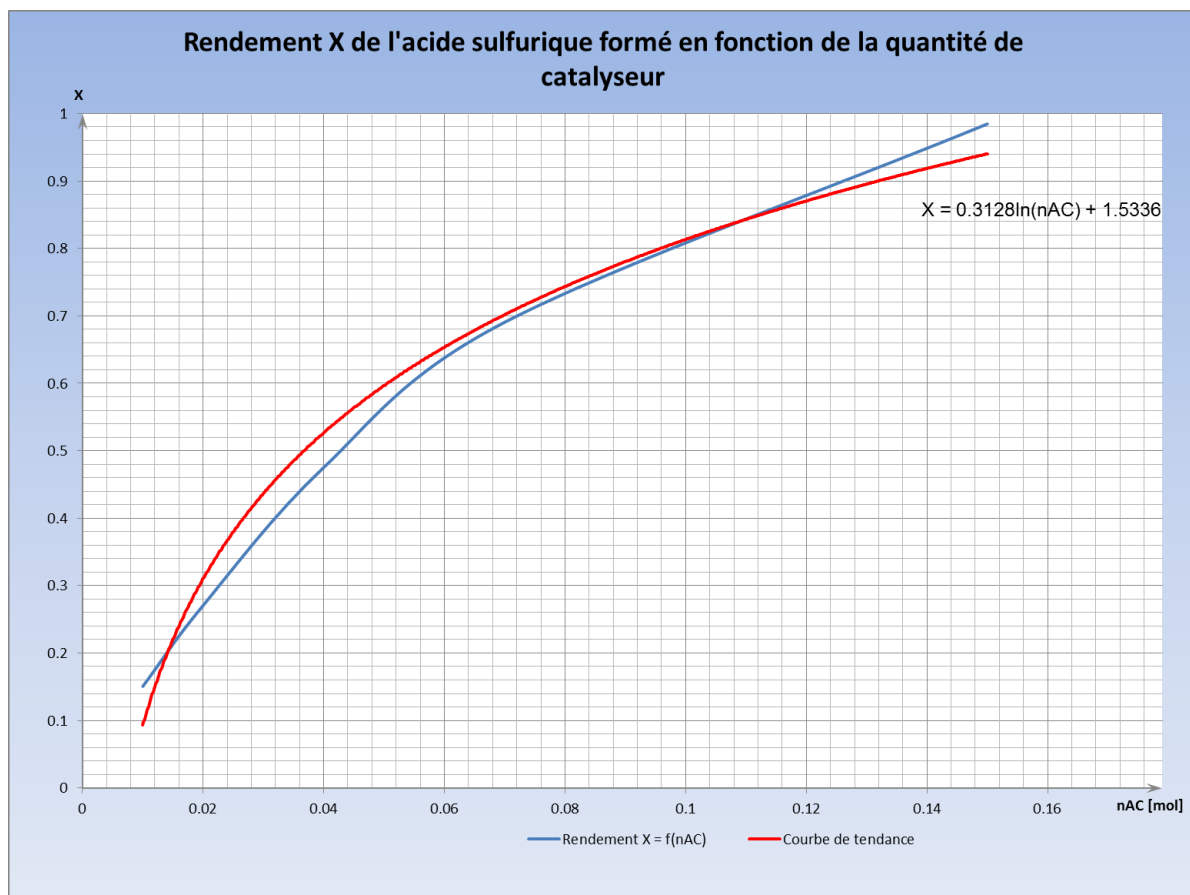
$$\Rightarrow 11,927 n_{AC}^3 - 10,315 n_{AC}^2 + 3,0036 n_{AC} = 0,3$$

Alors : $n_{AC} \approx 0,354$.

Soit : $0 \text{ [mol]} \leq n_{AC} \leq 0,354 \text{ [mol]}$ pour $0 \text{ [mol]} \leq n_{H^+} \leq 0,3 \text{ [mol]}$.

On en déduit que la quantité de catalyseur nécessaire et suffisante pour transformer 19,8 [g] (0,15 [mol]) de sulfate d'ammonium se trouve dans la plage de 0 [mol] à 0,354 [mol]. En dessous de cette plage, la réaction n'existe pas ; au-dessus de la valeur maximale, on a un excès de catalyseur qui est inutile, puisque 0,354 [mol] d'acide citrique conduirait, dès la première minute à un rendement de 100 % en acide sulfurique. Graphiquement, la pente de la tangente à l'origine est de 2,66 : l'activité initiale du catalyseur avoisine les 2,66 [mol] de H^+ par mole de H_3CiOH .

Dans ce même paragraphe, le graphe 10 représente le rendement total acquis lors de la réaction de déprotonation, en fonction de la quantité utilisée d'acide citrique, pendant le temps d'expérimentation (qui est de 30 min), reliant ainsi les valeurs de la quantité du produit (H_2SO_4), du réactif ($(NH_4)_2SO_4$) et celles du catalyseur (acide citrique).



Graph 10 : Rendement X de la réaction en fonction de n_{AC}

La courbe de tendance liée à la fonction $X = f(n_{AC})$ proposée par Microsoft Excel, où X représente le rendement de la réaction (variant de 0 à 1), et n_{AC} représente la quantité utilisée de catalyseur, est donnée par l'expression suivante :

$$X = 0,3128 \ln(n_{AC}) + 1,5336.$$

On sait que :

$$X = \frac{n_{H_2SO_4}}{n_{(NH_4)_2SO_4}} \quad X \in [0 ; 1]$$

Où $n_{H_2SO_4}$ est la quantité de H_2SO_4 formé lors de la réaction ;

$n_{(NH_4)_2SO_4}$ est la quantité initiale de $(NH_4)_2SO_4$.

$$X = 0,3128 \ln(n_{AC}) + 1,5336.$$

$$\Rightarrow \ln(n_{AC}) = (X - 1,5336) / 0,3128$$

$$\Rightarrow n_{AC} = e^{\frac{X-1,5336}{0,3128}} \quad n_{AC} \in \left[e^{\frac{-1,5336}{0,3128}} ; e^{\frac{-0,5336}{0,3128}} \right]$$

$$\text{Soit :} \quad 7,42 \cdot 10^{-3} [\text{mol}] \leq n_{AC} \leq 0,181 [\text{mol}].$$

Pour transformer 19,8 [g] (0,15 [mol]) de sulfate d'ammonium, la quantité de catalyseur se trouve dans la plage de $7,42 \cdot 10^{-3}$ [mol] à 0,181 [mol]. En dessous de $7,42 \cdot 10^{-3}$ [mol], la réaction n'existe pas ; à partir de 0,181 [mol], on peut dire qu'on a un excès de catalyseur qui est inutile (d'ailleurs, nous avons montré que trop de catalyseur conduirait à une saturation en solutés du milieu réactionnel).

Il ne faut pas oublier que les équations :

$$n_{H^+} = 11,927 n_{AC}^3 - 10,315 n_{AC}^2 + 3,0036 n_{AC}, \text{ et}$$

$$X = 0,3128 \ln(n_{AC}) + 1,5336$$

ne sont pas des formules généralisées pour la recherche de la quantité de catalyseur à utiliser de n'importe quelle réaction catalytique. Ce sont des formules empiriques obtenues à partir de la courbe de tendance de la fonction $n_{H^+} = f(n_{AC})$ et $X = f(n_{AC})$, qui sont propres à nos manipulations uniquement (suivant les conditions opératoires exigées par cette recherche).

II.5 Efficacité de la trempe et de l'extraction par solvant

Tableau 17 : Variations entre quantités d'acide formé et estimé

Temps t_i [min]		0	1	5	10	15	30
Quantité formée de H_3O^+ lors de la réaction $n_{H_3O^+ \text{ prod}}$ [mol]	Essai 1	0	0,0214	0,0306	0,0356	0,0404	0,0452
	Essai 2	0	0,0602	0,0628	0,0656	0,0718	0,0812
	Essai 3	0	0,1146	0,1276	0,1328	0,1384	0,1426
	Essai 4	0	0,1548	0,1616	0,1712	0,1824	0,2072
	Essai 5	0	0,2604	0,2690	0,2742	0,2800	0,2954
	Essai 6	0	0,2947	0,2953	0,2958	0,2958	0,2960
Quantité estimée de H_3O^+ à partir des mesures de l'ammoniac $n_{H_3O^+ \text{ théo}}$ [mol]	Essai 1	0	0,0214	0,0306	0,0349	0,0400	0,0434
	Essai 2	0	0,0600	0,0620	0,0634	0,0702	0,0800
	Essai 3	0	0,1140	0,1264	0,1310	0,1383	0,1419
	Essai 4	0	0,1500	0,1592	0,1670	0,1820	0,2000
	Essai 5	0	0,2501	0,2680	0,2733	0,2740	0,2950
	Essai 6	0	0,2850	0,2850	0,2900	0,2951	0,2943
Variation entre la quantité formée et la quantité estimée de H_3O^+ $\Delta_{H_3O^+} = n_{H_3O^+ \text{ prod}} - n_{H_3O^+ \text{ théo}}$	Essai 1	0	0	0	0,0007	0,0004	0,0018
	Essai 2	0	0,0002	0,0008	0,0022	0,0016	0,0012
	Essai 3	0	0,0006	0,0012	0,0018	0,0001	0,0007
	Essai 4	0	0,0048	0,0024	0,0042	0,0004	0,0072
	Essai 5	0	0,0103	0,0010	0,0009	0,0060	0,0004
	Essai 6	0	0,0097	0,0103	0,0058	0,0007	0,0017

Interprétations

La variation entre la quantité d'acide formé et celle estimée du tableau 17, nous renseigne sur l'efficacité de la trempe, et l'efficacité de l'extraction par solvant. La trempe et l'extraction sont efficaces pour des faibles valeurs de variations. Dans notre cas, ces variations se situent entre 0,0001 [mol] et 0,0103 [mol]. Il ne faut pas oublier que les valeurs 0 [mol] pour les deux premières prises de mesures de l'essai 1 ne peuvent être prises en considération : comme expliqué plus haut, on a dû remplacer les valeurs mesurées à partir de l'ammoniac récupéré lors de l'expérimentation par les valeurs théoriques estimées à partir des mesures d'acide, les premières étant erronées pour cause d'erreur de manipulation, lors des expérimentations. Les valeurs 0,0001 [mol] et 0,0103 [mol] s'interprètent ainsi :

- 0,0001 mol correspond à la différence entre 0,1384 [mol] et 0,1383 [mol] (valeur prise à $t = 15$ min de l'essai 3, et valeur estimée à $t = 15$ min du même essai). Puisque 0,0001 [mol] ne représente que 0,072 % du produit mesuré, on peut dire que la trempe et l'extraction au solvant sont excellentes lors de la récupération du catalyseur. A l'instant même où l'on a versé le solvant d'extraction, que ce dernier a commencé à éluer la majorité du catalyseur du milieu réactionnel.
- 0,0103 [mol] représente les variations maximales des quantités formées et estimées de l'acide, dans les essais 5 et 6, respectivement aux temps de prises de mesures 1 min et 5 min. Pour l'essai 5, la valeur 0,0103 [mol] correspond à 3,955 % du produit mesuré : cette valeur peut être due à un retard de la trempe, et/ou éventuellement due à une petite partie du catalyseur non extrait dans le milieu réactionnel. Pour l'essai 6, la valeur 0,0103 [mol] correspond à 3,487 % du produit mesuré. L'explication est identique à la précédente.

La trempe et l'extraction au solvant du catalyseur sont efficaces puisque les variations des quantités mesurées et estimées d'acide sont minimales.

Tableau 18 : Variations entre quantités d'ammoniac formé et estimé

Temps t_i [min]		0	1	5	10	15	30
Quantité formée de NH_3 lors de la récupération $n_{\text{NH}_3 \text{ prod}}$ [mol]	Essai 1	0	0,0214	0,0306	0,0349	0,0400	0,0434
	Essai 2	0	0,0600	0,0620	0,0634	0,0702	0,0800
	Essai 3	0	0,1140	0,1264	0,1310	0,1383	0,1419
	Essai 4	0	0,1500	0,1592	0,1670	0,1820	0,2000
	Essai 5	0	0,2501	0,2680	0,2733	0,2740	0,2950
	Essai 6	0	0,2850	0,2850	0,2900	0,2951	0,2943
Quantité estimée de NH_3 à partir des mesures d'acide $n_{\text{NH}_3 \text{ théo}}$ [mol]	Essai 1	0	0,0214	0,0306	0,0356	0,0404	0,0452
	Essai 2	0	0,0602	0,0628	0,0656	0,0718	0,0812
	Essai 3	0	0,1146	0,1276	0,1328	0,1384	0,1426
	Essai 4	0	0,1548	0,1616	0,1712	0,1824	0,2072
	Essai 5	0	0,2604	0,2690	0,2742	0,2800	0,2954
	Essai 6	0	0,2947	0,2953	0,2958	0,2958	0,2960
Variation entre la quantité formée et la quantité estimée de NH_3 $\Delta_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3 \text{ prod}} - n_{\text{NH}_3 \text{ théo}}$	Essai 1	0	0	0	-0,0007	-0,0004	-0,0018
	Essai 2	0	-0,0002	-0,0008	-0,0022	-0,0016	-0,0012
	Essai 3	0	-0,0006	-0,0012	-0,0018	-0,0001	-0,0007
	Essai 4	0	-0,0048	-0,0024	-0,0042	-0,0004	-0,0072
	Essai 5	0	-0,0103	-0,0010	-0,0009	-0,0060	-0,0004
	Essai 6	0	-0,0097	-0,0103	-0,0058	-0,0007	-0,0017

Interprétations

Nous venons de voir que la variation des valeurs mesurées et estimées d'acide concerne l'efficacité de la trempe et de l'extraction du catalyseur. La variation entre les quantités formées d'ammoniac et les quantités estimées d'ammoniac du tableau 18, quant à elle, se rapporte à l'efficacité de l'utilisation de la trompe à eau et du lavage du gaz produit dans le flacon laveur, lors de la récupération de l'ammoniac. Comme les paramètres et mesures faites pour la trempe et l'extraction au solvant (cas du catalyseur), ainsi que les opérations et mesures faites pour la récupération du gaz ammoniac (récupération par pompage et lavage) sont complémentaires, les interprétations qui suivent sont assez analogues à celles citées précédemment (pour les variations $\Delta_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ prod}} - n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ théo}}$). Toutefois, pour les valeurs négatives de $\Delta_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3 \text{ prod}} - n_{\text{NH}_3 \text{ théo}}$, on considèrera les valeurs absolues des variations. Ces valeurs absolues varieront de 0,0001 [mol] à 0,0103 [mol], telles que :

- 0,0001 mol est la plus petite valeur de $\Delta_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3 \text{ prod}} - n_{\text{NH}_3 \text{ théo}}$ en valeur absolue, et qui correspond à $|0,1383 - 0,1384|$ [mol] (variation des valeurs

de l'essai 3, prises à $t = 15$ min, respectivement des mesures effectuée et estimée). Cette petite valeur nous renseigne sur l'efficacité de la trompe à eau et du lavage de l'ammoniac. On peut dire que la majorité du gaz ammoniac produit dans le réacteur, lors de la déprotonation, est aspirée par pompage, et que la totalité de ce gaz aspiré est dissoute dans l'eau de lavage.

- Pour les valeurs 0,0103 [mol] de l'essai 5 et 0,0103 [mol] de l'essai 6, qui correspondent aux plus grandes valeurs (en absolue) des variations des quantités d'ammoniac $\Delta_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3\text{prod}} - n_{\text{NH}_3\text{théo}}$, on peut dire que malgré l'efficacité de la trompe à eau et du lavage de gaz, ces valeurs élevées peuvent s'interpréter comme étant le résultat du retard de la trempe, mais aussi d'un faible résidu de catalyseur non-extrait dans le milieu réactionnel. On ne peut pas dire de l'inefficacité de la trompe à eau ou du lavage de l'ammoniac.

La récupération de l'ammoniac, par pompage et par lavage est donc excellente. D'ailleurs, elle se situe parmi les points clés de notre manipulation : on favorise la formation de produits (acide sulfurique et ammoniac) par l'élimination de l'un ou l'autre des produits (ici, l'ammoniac), pour instaurer le sens direct de la réaction liée au recyclage de l'acide sulfurique (Cf. *Première partie : Chapitre II – 1, (II.06)*).

En résumé, pour les deux tableaux, les opérations effectuées lors des essais sont satisfaisantes. Les variations de quantités mesurées de produits et de quantités estimées de produits s'expliquent par :

- Un léger retard de la trempe (arrêt de réaction par récupération du catalyseur au moyen d'un solvant d'extraction) : la connexion entre le flacon laveur n'existe plus, alors qu'une petite partie du catalyseur continue toujours de catalyser la réaction de déprotonation de l'ion ammonium. L'infime quantité d'ammoniac produit après la déconnexion du flacon laveur n'est donc plus récupérée. C'est ainsi que la quantité mesurée d'ammoniac est légèrement inférieure à celle estimée à partir de la mesure d'acide.
- La présence d'une trace de catalyseur dans le milieu réactionnel, en dépit de l'extraction du catalyseur par un solvant approprié. L'extraction par solvant d'une entité est rarement absolue (même dans les grands industriels de la chimie), il y a toujours une trace non extraite de cette entité dans le milieu d'extraction.
- Une partie exiguë des ions ammoniums du milieu réactionnel, dosée lors de la neutralisation, en vue de mesurer la quantité d'acide produit. L'ion ammonium est un acide (bien que faible), et peut (en partie) être neutralisé par une base.

II.6 Influence de la température

Dans toutes nos manipulations, nous avons maintenu l'isotherme ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$), il est cependant nécessaire de voir l'influence d'une variation de température. En effet, pour bon nombre de réactions, la variation de la température (plus précisément, l'augmentation de la température lors d'une réaction chimique) jusqu'à la limite de la décomposition (dégradation) de l'un ou l'autre des réactifs (et éventuellement, des produits) constitue un facteur majeur de l'amélioration du rendement : plus on augmente la température, mieux la réaction se fera. Ce qui suit sera donc l'étude de l'un des essais effectués auparavant, mais à différentes températures. On prendra l'essai 3 comme essai de référence, et on notera les manipulations : essai 3', pour une température de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; essai 3'', pour une valeur de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ de température. Pour ces essais 3' et 3'', à l'exception des valeurs des températures qui ont été modifiées, les autres paramètres et conditions opératoires sont restés inchangés, à savoir :

- La quantité de sulfate d'ammonium utilisé qui est de $n_{\text{SA}} = 0,15\text{ [mol]}$,
- La quantité de catalyseur utilisé : $n_{\text{AC3'}} = n_{\text{AC3''}} = n_{\text{AC3}} = 0,04\text{ [mol]}$,
- Le volume d'eau utilisée : $v_3 = v_{3'} = v_{3''} = 50\text{ [ml]}$,
- Les temps de prises de mesures : 1 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min.
- Le dispositif expérimental : utilisation d'un réacteur, raccordé à un flacon laveur, lui-même raccordé à la fiole de garde, vers une trompe à eau,
- Récupération par lavage du gaz NH_3 dans le flacon laveur (contenant 50 [ml] d'eau).

La gestion de la température étant identique aux manipulations précédentes : on place le réacteur dans l'étuve pour homogénéiser la température du milieu réactionnel avec celle de l'extérieure, c'est-à-dire la température de l'étuve (dans les CNTP, l'étuve offrait un réglage de la température variant de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Les tableaux 19, 20, et 21 regroupent les résultats obtenus par variation de température (la température étant la seule variable) :

- Tableau 19 pour $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- Tableau 20 pour $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- Tableau 21 pour $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

II.6.1. Essai 3

$n_{AC3} = 0,04$ [mol] ; $n_{SA} = 3,75$ $n_{AC3} = 0,15$ [mol] ; $T = 50$ [°C].

Tableau 19 : Résultats de l'essai 3

Temps t_i [min]	0	1	5	10	15	30
Quantité de base utilisée lors du dosage en [mol]	0	0,1146	0,1276	0,1328	0,1384	0,1426
Quantité supposée formée de H_3O^+ lors de la réaction, en [mol]	0	0,1146	0,1276	0,1328	0,1384	0,1426
$n_{H_3O^+}/n_{AC}$	0	2,865	3,19	3,32	3,46	3,565

II.6.2. Essai 3'

$n_{AC3'} = 0,04$ [mol] ; $n_{SA} = 3,75$ $n_{AC3'} = 0,15$ [mol] ; $T = 25$ [°C].

Tableau 20 : Résultats de l'essai 3'

Temps t_i [min]	0	1	5	10	15	30
Quantité de base utilisée lors du dosage en [mol]	0	0,0012	0,0010	0,0006	0,0014	0,0010
Quantité supposée formée de H_3O^+ lors de la réaction, en [mol]	0	0,0012	0,0010	0,0006	0,0014	0,0010
$n_{H_3O^+}/n_{AC}$	0	0,03	0,025	0,015	0,035	0,025

II.6.3. Essai 3''

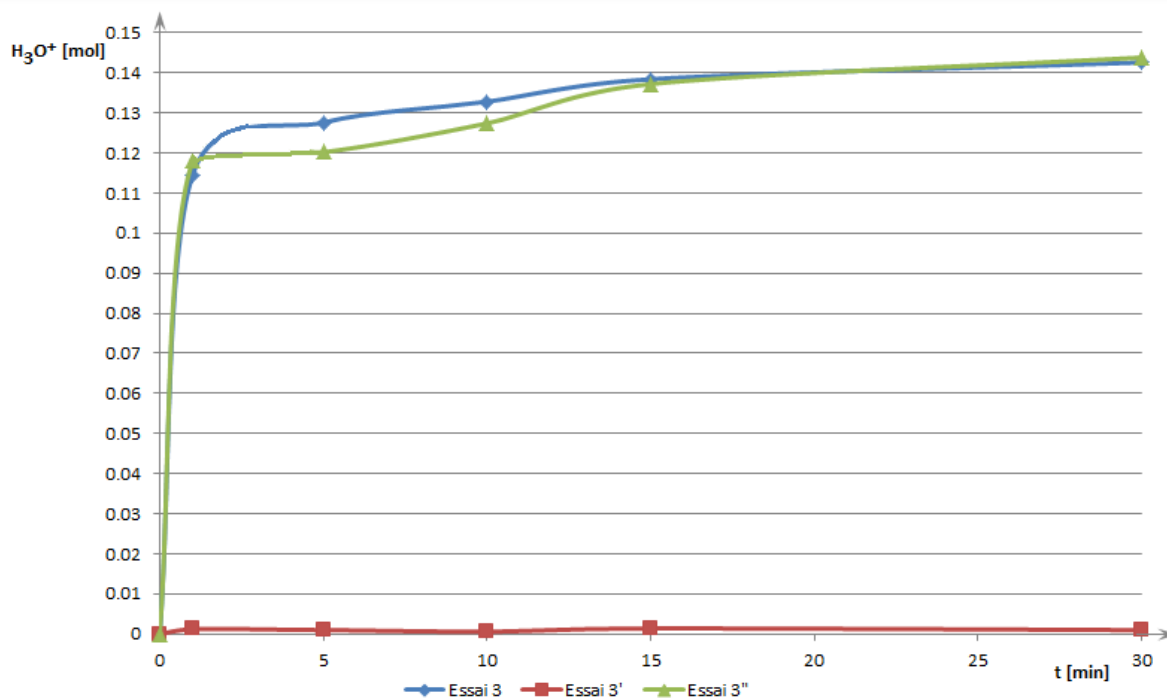
$n_{AC3''} = 0,04$ [mol] ; $n_{SA} = 3,75$ $n_{AC3''} = 0,15$ [mol] ; $T = 80$ [°C].

Tableau 21 : Résultats de l'essai 3''

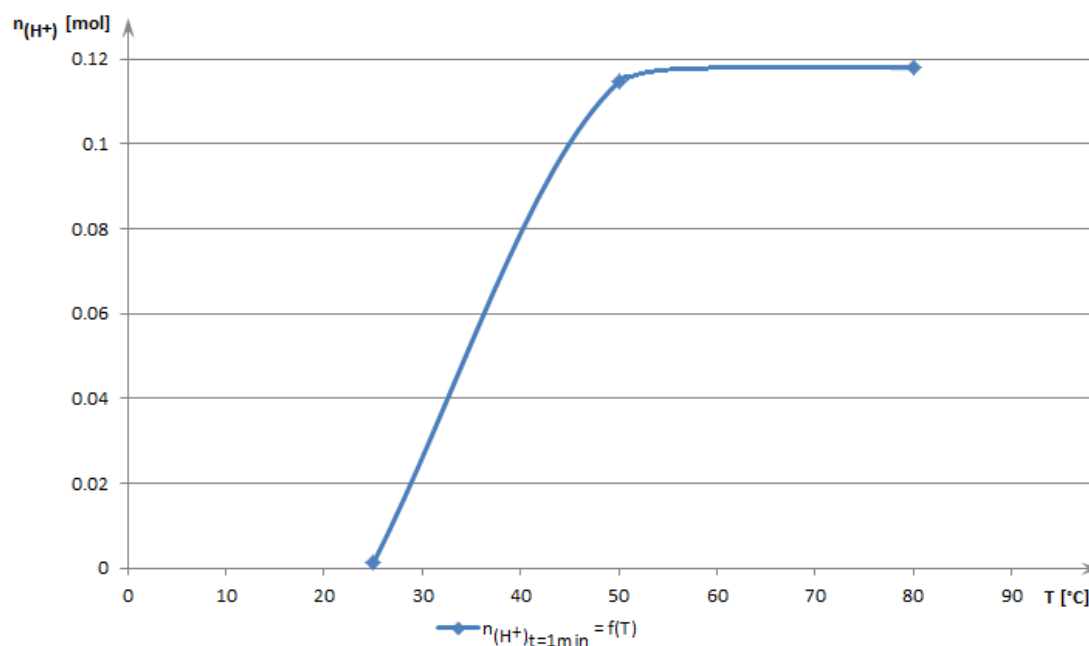
Temps t_i [min]	0	1	5	10	15	30
Quantité de base utilisée lors du dosage en [mol]	0	0,1180	0,1202	0,1274	0,1372	0,1438
Quantité supposée formée de H_3O^+ lors de la réaction, en [mol]	0	0,1180	0,1202	0,1274	0,1372	0,1438
$n_{H_3O^+}/n_{AC}$	0	2,95	3,005	3,185	3,43	3,595

II.6.4. Confrontation des résultats et interprétation globale

Pour une même quantité de réactifs (sulfate d'ammonium à 0,15 [mol], et acide citrique à 0,04 [mol]), on constate des variations colossales, notamment entre les résultats de l'essai 3 et l'essai 3', ainsi que l'essai 3' et l'essai 3''.



Graph 11 : Graphique comparatif des résultats des essais 3, 3', 3''



Graph 12 : Quantité d'ion H^+ formé à $t = 1$ min, en fonction de la température T

Le tableau 19 (un extrait du tableau 6) nous renseigne sur la quantité produite d'acide lors d'un essai à $T_3 = 50$ [$^{\circ}C$]. Ainsi, comme pour l'interprétation du tableau 6 (Cf. Deuxième partie : Chapitre II – 2.2), la mesure d'une valeur élevée dès la première minute est la conséquence d'une action immédiate du catalyseur activé sur le sulfate d'ammonium (plus précisément sur l'ion ammonium, lors de la

déprotonation). Les autres valeurs prises à partir de la cinquième minute de réaction correspondent à une croissance à faible pente de la déprotonation.

Le tableau 20, quant à lui correspond aux résultats obtenus lors de l'essai 3'. On constate, dès la première vue des valeurs mesurées qu'il y a peu d'ion H_3O^+ neutralisé. Deux hypothèses se posent :

- Il y a peu d'acide formé durant la réaction,
- Il n'y a pas d'acide formé lors de la réaction.

L'idée de dire qu'il y a peu d'acide formée lors de la déprotonation (idée qui se place en premier lieu à l'esprit) constitue un *a priori*. Effectivement, c'est une affirmation gratuite puisque on ne constate en rien l'évolution de la supposée déprotonation (pas de phase évolutive quant aux mesures effectuées). Après analyse des données, on pourrait répondre de la véracité ou non de ces présupposées. En réalité, la présence d'acide citrique n'induit tout au moins à la déprotonation de l'ion ammonium. D'ailleurs, les expériences faites montrent que même en présence d'acide citrique à quantité plus élevée, et à température ambiante, la déprotonation de l'ion ammonium ne se fait pas ; et que même si la réaction pouvait se faire, les conditions expérimentales ne permettraient pas d'extraire l'ammoniac dégagé du milieu réactionnel : le gaz ammoniac formé se dissoudra instantanément dans la solution mère (l'ammoniac étant très soluble dans l'eau, l'ammoniaque formé a une température d'ébullition de 38 [°C]). La neutralisation observée lors de l'expérimentation n'est donc pas celle de la base utilisée et de l'acide supposé formé au cours de la manipulation, mais de la base utilisée et une trace d'acide citrique non-récupéré du milieu réactionnel. C'est ainsi que le résultat observé est peu évolutif, ne montrant qu'une variation minimale de la base utilisée (entre 0,0006 [mol] et 0,0014 [mol]).

Le tableau 21 de l'essai 3'' montre une légère différence par rapport au tableau 19 de l'essai 3. Pour l'essai 3'', l'expérimentation a été faite à 80 [°C] ; dès la première minute de réaction, la quantité d'acide dosé (0,1180 [mol]) est légèrement supérieure à celle dosée dans l'essai 3 (qui est de 0,1146 [mol]). Ceci montre que la température influe sur le comportement du catalyseur et celui de la réaction de déprotonation :

- Comme énoncées dans la première partie (Cf. Première partie : Chapitre III - 1.2), les constantes réactionnelles varient avec la température : les constantes d'acidités augmentent avec la température. Par conséquent,

l'augmentation de la température favorise l'activation du catalyseur (les formes actives du catalyseur sont ses anions : carboxylates et alcoolate).

- A l'exception des thermodurcissables, l'élévation de la température réactionnelle fragilise les liaisons chimiques. Les liaisons H–N deviennent alors plus cassantes, et la déprotonation s'opère aisément.
- L'accroissement de la température dans le milieu réactionnel augmente l'agitation dans ce dernier : la probabilité de rencontre entre le réactif et le catalyseur est plus élevée, impliquant une interaction plus rapide.

L'élévation de la température se trouve donc comme étant un facteur favorisant la réaction de déprotonation de l'ion ammonium par l'acide citrique. Néanmoins, comme pour toutes les autres manipulations, une grande quantité d'acide formé dès la première minute de déprotonation constituera en elle-même le poison de sa propre formation. L'accroissement des valeurs mesurées pour les 29 dernières minutes de réaction est assez faible.

II.7 Recherche de l'ordre de la réaction

Quand on parle d'ordre réactionnel, on fait souvent référence à la vitesse d'une réaction donnée : ordre et vitesse d'une réaction sont interdépendants. Il est intéressant de savoir l'ordre d'une réaction pour prévoir la vitesse de formation du ou des produits voulus. Une réaction chimique peut être d'ordre 0, d'ordre 1, d'ordre 2, d'ordre n , ou au contraire ne possède pas d'ordre (pour ce dernier, la recherche de l'ordre étant difficile et que la réaction chimique étant plus complexe, pour que le chimiste supposera une réaction chimique sans ordre).

Dans la première partie (*Cf. Première partie : Chapitre III – 3*), nous avons expliqué la manière de rechercher l'ordre d'une réaction. Mais encore, il a été dit que les facteurs influençant la vitesse d'une réaction en milieu homogène sont : la concentration, la température du milieu réactionnel, et d'éventuels catalyseurs (notons que le catalyseur modifie la vitesse d'une réaction chimique sans toutefois apparaître dans le bilan de la réaction).

Nos conditions opératoires (notamment l'utilisation de l'acide citrique comme catalyseur,...), et les paramètres associés avec (désactivation du catalyseur au fur et à mesure de la formation de produit,...), permettent mal de trouver l'ordre de notre

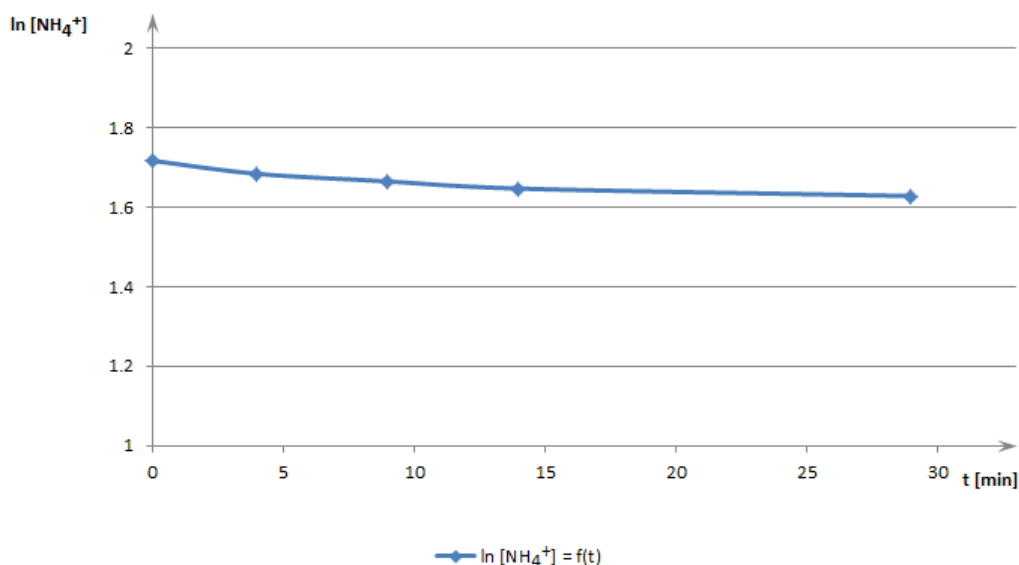
réaction. Malgré cela, nous avons tenté de trouver l'ordre de la réaction en faisant quelques modifications et suppositions, compte tenu de ces paramètres associés :

- Hypothèse 1 : comme la réaction de déprotonation de la première minute constitue la phase active de la réaction (dès la première minute de transformation, la majorité de la phase active du catalyseur agit sur l'ion ammonium), à partir de cette première minute, l'évolution de la déprotonation semble se stabiliser (le catalyseur acquiert peu à peu un équilibre entre sa forme désactivée et ses formes actives). On supposera que l'évolution de la réaction est uniforme à partir de cette première minute.
 - Solution : lors de la recherche de l'ordre, nous ne tiendrons compte que des mesures faites après la première minute, et en supposant que cette dernière constitue le temps initial de la réaction.
- Hypothèse 2 : comme l'essai 1 correspond à la plus petite quantité de catalyseur ($n_{AC1} = 0,01$ [mol]), nous rechercherons l'ordre à partir de ses résultats, en supposant que peu de catalyseur ne donnant que peu d'acide à la première minute, induirait à une stabilisation rapide et nette entre la forme désactivée et la forme active du catalyseur.
- Hypothèse 3 : comme la première prise de mesure (à $t = 1$ min) se trouve encore trop près de la phase active de la réaction, sa représentation dans le graphe liée à l'ordre de la réaction n'est que pour illustrer l'allure de la courbe (ici une droite).
 - Solution : Sa prise en compte dans les calculs n'est pas obligatoire (puisque cela induirait une très grande erreur).

Le tableau 22 suivant (extrait modifié du tableau 4 de l'essai 1) représente l'évolution de la concentration d'ion ammonium fonction du temps t , suivant les hypothèses et modifications proposées ci-dessus.

Tableau 22 : Extrait modifié des résultats de l'essai 1 du tableau 4

Temps t_i [min]	0	4	9	14	29
Quantité restante de NH_4^+ en [mol]	0,2786	0,2694	0,2644	0,2596	0,2548
$[NH_4^+]$ en [mol.l ⁻¹]	5,572	5,388	5,288	5,192	5,096
$\ln [NH_4^+]$	1,717	1,684	1,665	1,647	1,628



Grphe 13 : $\ln [\text{NH}_4^+] = f(t)$, traduisant l'évolution de $[\text{NH}_4^+]$ en fonction du temps
Pour une réaction d'ordre 1

La vitesse de la réaction est :

$$r = \frac{d[\text{NH}_4^+]}{dt} = k[\text{NH}_4^+]$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\ln \frac{[\text{NH}_4^+]_0}{[\text{NH}_4^+]} = kt$$

On peut vérifier cette équation par représentation graphique de $\ln C = f(t)$, où k est la pente de la droite obtenue ; ou bien en calculant k pour chaque couple de valeurs $[[\text{NH}_4^+] ; t]$.

On trouve : $k = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

La réaction de déprotonation de l'ion ammonium est de premier ordre. Ici, la constante de vitesse k est issue de l'approche de la recherche de cet ordre, à partir d'une minute de réaction.

TROISIEME PARTIE :

ASPECTS

ENVIRONNEMENTAUX ET

ECONOMIQUES DU PROJET

PRESENTATION

Indubitablement, l'étude de faisabilité d'un projet ne se repose plus uniquement sur l'intérêt et la qualité scientifiques du travail, mais s'accompagne toujours de critères économiques et moraux, c'est-à-dire d'études économiques et environnementales.

Effectivement, à quoi servirait d'envisager et d'élaborer un projet s'il s'avérait que le prix de revient (frais d'installation, frais de lancement,...) serait plus élevé que le prix de vente du produit. Un exemple comme tel est : la production d'aluminium par la méthode Henri Sainte-Claire-Deville, qui mènerait le prix de l'aluminium plus élevé que celui de l'or ou de l'argent.

Et même si l'on obtiendrait du bénéfice sur un projet quelconque, il faut considérer le côté environnemental pour préserver un avenir meilleur.

Seulement, le temps et les paramètres associés à nos recherches ne nous sont pas donnés pour satisfaire aux détails de ces études de faisabilités techniques et économiques. Sur ce, nous n'apporterons ici qu'un aperçu relatif aux termes économiques et environnementaux, conduisant sommairement à la poursuite ou non des travaux sur le développement du projet.

1. Aspects environnementaux du projet

Ici, nous ne pouvons pas nous permettre de faire une étude élargie des facteurs environnementaux relatifs à notre projet.

Nous ne pouvons que citer les bénéfices obtenus avec la réalisation du projet. Pour le reste (les points négatifs du projet), seule l'étude économique le dira.

Ainsi, pour un projet d'étude de recyclage d'acide sulfurique à partir de sulfate d'ammonium selon notre procédé, les points positifs sont :

- Notre matière première – le sulfate d'ammonium – est un sous-produit industriel : on ne le crée pas exprès, on l'obtient secondairement à partir d'autres procédés.
- La transformation ne nécessite que peu d'apport calorifique. C'est d'ailleurs le but de nos recherches : le minimum d'énergie nécessaire pour un maximum de rendement possible.

- Le catalyseur utilisé est l'acide citrique : c'est un composé naturel, non-toxique même à grande quantité, biodégradable, et ne présente pas de danger pour le manipulateur bien avisé.
- La réaction de transformation ne passe pas par des intermédiaires toxiques (comme les oxydes de soufre et les dérivés nitrés) : on obtient directement de l'acide sulfurique H_2SO_4 et de l'ammoniac NH_3 (bien que l'ammoniac en lui-même soit toxique, on a déjà évalué (limité) ces dangers en récupérant le gaz dans l'eau pour avoir une solution aqueuse commercialisable d'ammoniaque NH_4OH).
- Le solvant d'extraction – chlorure de méthylène (DCM) – est recyclable. Son recyclage se faisant par évaporation à partir de 40 [°C] de température, il peut être recyclé à 100 % puisque l'acide citrique ne fusionne qu'à 153 [°C] (bien au-delà de la température nécessaire pour le recyclage). On pourra récupérer l'acide citrique sous forme solide, tandis que le DCM sera sous forme liquide, et le catalyseur reviendra dans le réacteur pour un nouveau cycle catalytique.
- D'après ces points cités ci-dessus, l'implantation d'une usine de recyclage d'acide sulfurique à partir du sulfate d'ammonium s'associe très bien en auxiliaire avec des usines utilisant l'acide sulfurique, et dont le sous-produit est le sulfate d'ammonium. Une telle usine existe à Madagascar, et opère dans l'extraction minière. On parle ici de Sherritt International Corp. qui fera encore ses preuves pendant environ 27 ans.
- L'implantation d'une telle usine comme auxiliaire réduira l'importation en soufre pour la production d'acide sulfurique nécessaire, donc limitera les dangers liés aux transformations du soufre en oxydes de soufre (dioxyde de soufre, trioxyde de soufre,...).

Les éléments cités ci-dessus ne sont qu'une simple vue optimiste, mais rationnelle.

2. Aspects économiques

Les aspects économiques d'un projet relèvent d'études en gestion, en économie, et de management de projet. Toutefois, nous ne ferons ici que des études basiques sur la valeur économique de notre projet, reposant sur les prix connus sur le marché international. Pour ce faire, il est impératif de faire une comparaison des prix de

vente par rapport au prix d'achat, et terminer par une comparaison de la valeur ajoutée relative aux achats.

Prix pratiqués sur les marchés (les unités d'origine étaient le dollar américain \$ (USD) et l'euro €) :

- Sulfate d'ammonium industriel 96 % : Ar 4 859 / kg,
- Acide citrique 99 % : Ar 14 931 / kg,
- Acide sulfurique 20 % : Ar 7 365 / l,
- Ammoniac 25 % : Ar 19 768 / l,
- Chlorure de méthylène 99,9 % : Ar 5 544 / kg.

Dans cette étude, nous supposons que le sulfate d'ammonium utilisé provient des usines Sherritt International Corp.

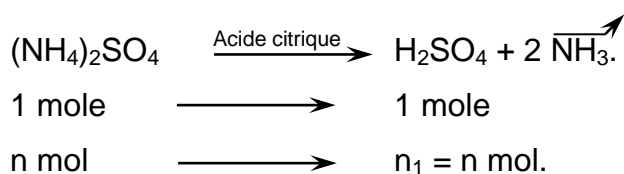
Sherritt génère 210 000 [t] par an de sulfate d'ammonium comme sous-produit. Certes, l'entreprise ne prévoit pas encore de vendre ce sous-produit à Madagascar, dû au fait que les agriculteurs malgaches ne connaissent pas encore vraiment l'utilisation du sulfate d'ammonium sur le plan agricole ; il ne prévoit guère non plus de recycler l'acide sulfurique par régénération du sulfate d'ammonium, puisque les techniques de recyclage d'acide sulfurique par utilisation du sulfate d'ammonium sont presque toutes à l'état d'essai expérimental (comme la nôtre).

La société SEPCM était la seule à proposer le sulfate d'ammonium sur ses étalages, quelques années plutôt.

2.1. Quantités de produits à obtenir

2.1.1. Acide sulfurique

Soit la réaction :



Le rendement maximal prévu d'acide sulfurique dans les conditions optimales d'expérimentation est de 98 %, on a :

$$m_1 = n_1 \cdot M_1 \cdot \frac{98}{100}$$

$$= n_{SA} \cdot M_1 \cdot \frac{98}{100}$$

$$m_1 = \frac{m_{SA}}{M_{SA}} \cdot M_1 \cdot \frac{98}{100}$$

avec m_{SA} : masse de sulfate d'ammonium,
 n_{SA} : nombre de mole de sulfate d'ammonium,
 M_{SA} : masse molaire moléculaire du sulfate d'ammonium,
 m_1 : masse d'acide sulfurique obtenu,
 n_1 : nombre de mole d'acide sulfurique obtenu,
 M_1 : masse molaire moléculaire de l'acide sulfurique.

Application numérique : $M_{SA} = 132,14 \text{ [g.mol}^{-1}\text{]},$

$$M_1 = 98,078 \text{ [g.mol}^{-1}\text{]}.$$

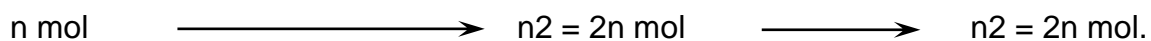
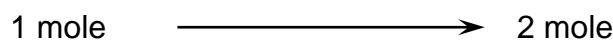
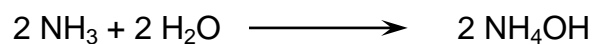
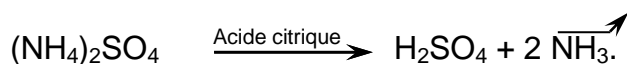
Pour $m_{SA} = 1 \text{ [t]}$ de sulfate d'ammonium industriel à 96%

$$m_1 = \frac{960 \cdot 10^3}{132,14} \cdot 98,078 \cdot \frac{98}{100}$$

$m_1 = 698,2880 \text{ kg}$ d'acide sulfurique par tonne de sulfate d'ammonium.

2.1.2. Ammoniaque

Soient les réactions :



Pour un rendement moyen d'ammoniac estimé à 98 % (98,34 %), on a :

$$m_2 = n_2 \cdot M_2 \cdot \frac{98}{100}$$

$$= 2n_{SA} \cdot M_2 \cdot \frac{98}{100}$$

$$m_2 = 2 \frac{m_{SA}}{M_{SA}} \cdot M_2 \cdot \frac{98}{100}$$

avec m_{SA} : masse de sulfate d'ammonium,

n_{SA} : nombre de mole de sulfate d'ammonium,

M_{SA} : masse molaire moléculaire du sulfate d'ammonium,

m_2 : masse d'ammoniaque obtenue,

n_2 : nombre de mole d'ammoniac obtenu,

M_2 : masse molaire moléculaire de l'ammoniaque.

Application numérique : $M_{SA} = 132,14 \text{ [g.mol}^{-1}\text{]},$

$M_2 = 35,045 \text{ [g.mol}^{-1}\text{]}.$

Pour $m_{SA} = 1 \text{ [t]}$ de sulfate d'ammonium industriel à 96%

$$m_2 = 2 \cdot \frac{960 \cdot 10^3}{132,14} \cdot 35,045 \cdot \frac{98}{100}$$

$m_2 = 499,0212 \text{ kg}$ d'ammoniaque par tonne de sulfate d'ammonium.

2.2. Quantités des intrants

2.2.1. Acide citrique

On a vu que pour transformer 19,8 [g] de sulfate d'ammonium, il nous fallait une quantité de catalyseur dans la plage de $7,42 \cdot 10^{-3} \text{ [mol]}$ à 0,181 [mol].

L'essai 4 nous montre que la quantité d'acide citrique $n_{AC4} = 0,07 \text{ [mol]}$ est plus que suffisante pour réaliser un rendement supérieur à 50 % en moins de 30 min. on peut en déduire qu'au bout d'une heure, le rendement est à son maximum. On prendra alors comme référence la valeur dans l'essai 4, c'est-à-dire 0,07 [mol] (13,44 [g]) d'acide citrique pour 19,8 [g] de sulfate d'ammonium.

Pour 1 [t] de sulfate d'ammonium, l'application de la règle des trois donne :

$m_3 = 678,7878 \text{ kg}$ d'acide citrique par tonne de sulfate d'ammonium.

2.2.2. Chlorure de méthylène

Pour extraire tout le catalyseur dans le mélange réactionnel, il faut au moins le double de sa quantité.

On a :

$$\begin{aligned} m_4 &= n_4 \cdot M_4 \\ &= 2n_3 \cdot M_4 \end{aligned}$$

$$m_4 = 2 \frac{m_3}{M_3} \cdot M_4$$

avec m_3 : masse d'acide citrique,

n_3 : nombre de mole d'acide citrique,

M_3 : masse molaire moléculaire d'acide citrique,

m_4 : masse de chlorure de méthylène,

n_4 : nombre de chlorure de méthylène,

M_4 : masse molaire moléculaire de chlorure de méthylène.

Application numérique : $M_3 = 192,123 \text{ [g.mol}^{-1}\text{]},$

$M_4 = 84,933 \text{ [g.mol}^{-1}\text{]}.$

$$m_4 = 2 \cdot \frac{678,7878 \cdot 10^3}{192,123} \cdot 84,933$$

$m_4 = 600,1518 \text{ kg}$ de chlorure de méthylène pour $m_3 = 678,7878 \text{ kg}$ d'acide citrique.

Soit : $m_4 = 600,1518 \text{ kg}$ de chlorure de méthylène par tonne de sulfate d'ammonium.

2.3. Calcul de la valeur ajoutée

2.3.1. Rappels

En économie, la valeur ajoutée (VA) est une notion qui s'efforce de mesurer la contribution apportée, la création de richesse faite par un agent économique.

Les agents économiques qui créent de la valeur sont les entreprises, les organisations, ou encore le secteur public.

La création de valeur (création de richesse) ne dépend pas du mode de production, mais seulement de la valeur des produits finaux et des matières premières.

2.3.2. Formule

Soit la formule liant la valeur ajoutée aux chiffres d'affaire (Trv) et aux achats (Pch) :

$$VA = Trv - Pch$$

On a :

$$\circ Trv = P_1 + P_2$$

avec P_1 : Prix de vente de l'acide sulfurique produit,

P_2 : Prix de vente de l'ammoniaque produite.

$$\circ \quad P_{ch} = P_{SA} + P_3 + P_4$$

avec P_{SA} : Prix du sulfate d'ammonium industriel,

P_3 : Prix de l'acide citrique,

P_4 : Prix du chlorure de méthylène

a) Calcul de P_{SA}

Pour une tonne de sulfate d'ammonium industriel au départ, on a :

$$P_{SA} = 1000 \cdot 4859$$

$$P = \text{Ar } 4\,859\,000.$$

Le prix d'achat d'une tonne de sulfate d'ammonium industriel vaut Ar 4 859 000.

b) Calcul de P_1

A partir d'une tonne de sulfate d'ammonium, on a prévu d'obtenir $m_1 = 698,2880$ kg d'acide sulfurique.

On a :

$$P_1 = \frac{698,2880 \cdot 100}{1,16 \cdot 20} \cdot 7365$$

$$P_1 = \text{Ar } 22\,167\,634.$$

Le prix de vente de l'acide sulfurique obtenu vaut Ar 22 167 634.

c) Calcul de P_2

On aurait $m_2 = 499,0212$ kg d'ammoniaque par tonne de sulfate d'ammonium.

$$P_2 = \frac{499,0212 \cdot 100}{0,910 \cdot 25} \cdot 19768$$

$$P_2 = \text{Ar } 43\,361\,103.$$

Le prix de vente de l'ammoniaque sera Ar 43 361 103.

d) Calcul de P_3

On utiliserait $m_3 = 678,7878$ kg d'acide citrique par tonne de sulfate d'ammonium.

$$P_3 = 678,7878 \cdot 14931$$

$$P_3 = \text{Ar } 10\,134\,980.$$

Le prix d'achat de l'acide citrique utilisé comme catalyseur par tonne de sulfate d'ammonium vaut Ar 10 134 980.

e) Calcul de P_4

Pour extraire l'acide citrique utilisé pour la transformation d'une tonne de sulfate d'ammonium, on aurait besoin de $m_4 = 600,1518$ kg de chlorure de méthylène.

$$P_4 = 600,1518 \cdot 5544$$

$$P_4 = \text{Ar } 3\,327\,241.$$

L'achat du solvant d'extraction nécessite Ar 3 327 241 d'investissement pour une tonne de sulfate d'ammonium à transformer.

2.3.3. Valeur ajoutée

Comme : $VA = Trv - Pch$

Applications numériques :

- $Trv = \text{Ar } 65\,528\,737.$

- $Pch = \text{Ar } 18\,321\,221.$

$$VA = 65\,528\,737 - 18\,321\,221$$

Soit, une valeur ajoutée d'Ar 47 207 516.

Pour 10 transformations d'une tonne de réactif par transformation, avec un recyclage de 90 % du catalyseur et du solvant d'extraction, on aurait :

$$VA_{10t} = 10 (P_1 + P_2) - (10P + P_3 (1 + 0,9) + P_4 (1 + 0,9))$$

Soit : $VA_{10t} = \text{Ar } 581\,119\,150.$

Pour 10 tonnes de sulfate d'ammonium au départ, en partant d'Ar 74 168 219, avec les conditions et paramètres techniques s'associant à la transformation, une valeur ajoutée d'Ar 581 119 150 pourrait s'espérer.

Une telle valeur est nettement suffisante pour satisfaire aux dépenses et frais d'installations d'une nouvelle usine ou d'usine auxiliaire à un procédé dont le sous-produit est le sulfate d'ammonium.

Conclusion

A titre de référence, le prix de vente de 10 tonnes de sulfate d'ammonium industriel est d'Ar 48 590 000, qui est 0,083 fois plus petit que sa valeur après transformation en acide sulfurique et ammoniac.

A partir de ces résultats, une perspective d'élargissement du projet et d'études plus approfondies est envisageable. La poursuite d'études ultérieures (faisabilités techniques et économiques) en partant de l'échelle pilote à l'échelle industrielle serait très intéressante.

CONCLUSION GENERALE

Les essais expérimentaux effectués au sein du laboratoire du Département Génie Chimique nous ont permis de conclure que la formation d'acide sulfurique à partir du sulfate d'ammonium sur du catalyseur organique est concevable. Ainsi, le recyclage de l'acide sulfurique suivant des modalités plus douces telles que température modérée, ou à basse pression, est réalisable, puisque l'utilisation d'un composé organique comme catalyseur requiert souvent l'application de conditions opératoires plus modérées pour ne pas dégrader la molécule.

Nous venons de voir que ce recyclage d'acide sulfurique à partir du sulfate d'ammonium n'est en fait que la réaction inverse de neutralisation de l'acide sulfurique par de l'ammoniac. La formation de l'acide est donc issue de la déprotonation de l'ion ammonium par le catalyseur.

Ainsi, le catalyseur activé sous ses formes ioniques agit sur les ions ammoniums telle qu'une base agit sur un acide. En d'autres termes, la réaction de déprotonation rencontrée au cours de nos essais est une réaction acido-basique ou de neutralisation : les formes ioniques de l'acide citrique sont l'alcali, les ions ammoniums forment l'acide.

Dans les conditions standards, cette déprotonation reste à désirer, et n'est pas apparente. Pour réaliser nos expérimentations, il a fallu procéder à des manipulations plus délicates afin de réunir plusieurs conditions qui doivent être obligatoirement satisfaites : il faut opérer à une température minimale de 50 [°C] ; trouver le rapport optimum entre la quantité de sulfate d'ammonium, d'acide citrique, d'eau pour que les solutés soient bien dissouts, et que le mélange soit homogène ; éliminer l'ammoniac dégagé, par aspiration à l'aide d'une trompe à eau pour empêcher un retour dans le mélange réactionnel ; et enfin, séparer le produit du catalyseur pour récupérer l'acide obtenu. Bien que l'augmentation de la température réactionnelle soit favorable à la réaction chimique de déprotonation, elle est en outre défavorable aux conditions physiques exigées par le procédé : une température trop élevée conduirait à l'évaporation du solvant eau, limitant ainsi la solvation des solutés dans le milieu réactionnel. Ceci compromettrait le contact entre le catalyseur et le réactif. Nous avons montré que la phase active de déprotonation de l'ion ammonium se situe dans la première minute de réaction (bien qu'il y ait toujours de

déprotonation pour le reste du temps de réaction), est que cette phase active est d'autant plus considérable que la quantité de catalyseur est élevée, on a aussi vu qu'une déprotonation massive dès la première minute de réaction constituerait le blocage même de sa propre formation. En effet, au commencement de la réaction, tous les sites actifs du catalyseur prend part à la déprotonation des ions ammoniums. Au fur et à mesure que le milieu s'acidifie, l'un des sites se désactive progressivement jusqu'à l'obtention d'un équilibre pour rétablir l'activation du site désactivé : les premiers sites à être désactivés sont ceux dont les pKa sont les plus élevés. En gros, avant même qu'un site à pKa élevé puisse fonctionner à nouveau dans le cycle, les sites à pKa plus bas aient déjà fonctionné plusieurs fois au cours de la catalyse. D'ailleurs, il se pourrait qu'une partie des molécules d'acide citrique restent à l'état désactivé, laissant place à l'action de l'autre partie activée pour la déprotonation de l'ion ammonium. Ce retour en cycle d'une partie de catalyseur, laissant l'autre partie indifférent, s'appelle « *turnover number catalyzer* » (nombre de cycle de catalyse), qui se traduit par le nombre de moles (ou de sites) de catalyseur qui travaille efficacement pendant la catalyse.

Certes, les résultats sont concluants. Cependant, les manipulations mériteraient quelques perfectionnements notamment au niveau de la mise en œuvre de la trompe à eau, puisque c'est l'élément clé de notre expérimentation. En l'absence de cette trompe, l'expérience serait vaine car l'ammoniac dégagé se dissoudra immédiatement dans le milieu réactionnel.

Enfin, des perspectives d'avenir pour l'élargissement de l'étude et la construction d'une unité pilote de transformation de sulfate d'ammonium en acide sulfurique et ammoniac seraient envisageables. Effectivement, l'acide sulfurique constitue l'un des produits chimiques les plus employés, et le marché de l'ammoniac est à un prix élevé que, produire de l'ammoniac et de l'acide sulfurique par un procédé simple est assez bénéfique. De plus, la politique verte sur la gestion de produits miniers qui contraint les pays développés à adopter d'autres voies de synthèses pour la production d'acide sulfurique défend l'idée de perfectionnement et de renforcement d'un tel projet, bien même que Madagascar ne soit pas parmi les pays consommateurs d'acide sulfurique. L'environnementalisme n'est pas un flux de pensée propre aux pays industrialisés et développés, il est le souci de tout le genre humain.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ET WEBOGRAPHIQUES

[1] A. Dubois, Salmon

« Chimie - 2, Chimie de L'état Solide », **MASSON**, Issy-les-Moulineaux, France.

[2] Christian Pierre RATSIMBAZAFY

« Contribution à l'étude de l'utilisation de sulfate d'ammonium pour la fertilisation agricole dans le cadre de la révolution verte durable dans la région Atsinanana de Madagascar », Mémoire de Fin d'Études pour l'Obtention du Diplôme d'Étude Approfondie en Chimie Appliquée à l'Industrie et à l'Environnement, ESPA Vontovorona, Antananarivo, Madagascar.

[3] C. MOREAU, J.-P. PAYEN

« Chimie, maths sup MPSI et PTSI », Guide prépas, **BELIN**, Paris, France.

[4] Danielle PREVOTEAU, Dominique BOURDIN, René PRUNET

« Structure de la matière - Chimie Inorganique », **DUNOD**, Paris, France.

[5] de AGUIRRE I., Marie-Anne Van de WIEL

« Introduction à la Chimie Générale - Chimie Minérale », Tome 2, **De BOECK UNIVERSITE**, Bruxelles, Belgique.

[6] Evelyne CHELAIN, Nadège LUBIN-GERMAIN, Jacques UZIEL

« Chimie Organique », Maxi Fiches, **DUNOD**, Paris, France.

[7] Heritiana Hedy ANDRIAMAHENINA, Andry Tahina RABEHARITSARA

« Étude sur le recyclage d'acide sulfurique », Mémoire de Fin d'Études d'Ingénieur, Génie Chimique, ESPA Vontovorona, Antananarivo, Madagascar.

[8] « Introduction à la Chimie pour Ingénieurs », 2^e édition, PRESSES POLYTECHNIQUES ET UNIVERSITAIRES ROMANDES, Lausanne, suisse.

[9] Jean-Claude LABBE, Jacques MEXMAIN

« Traité général de chimie, structures, thermodynamique et cinétique chimiques », **ELLIPSES**, Paris, France.

[10] Kurt Peter C. VOLLHARDT, Neil E. SCHORE

« Traité de chimie organique », **De BOECK UNIVERSITE**, Bruxelles, Belgique.

[11] Maurice BERNARD

« Cours de Chimie Minérale », 2^e édition, **DUNOD**, Paris, France.

[12] Norman N. GREENWOOD, A. EARNSHAW

« Chemistry of the Elements », 2^e édition, **OXFORD : BUTTERWORTH-HEINEMANN**.

[13] O. SIBOUKEUR, M.D. OULD EL HADJ, F. ZARGAT

« Contribution à l'Etude de la Production d'Acide Citrique par *Aspergillus niger* Cultivée sur Moût de Dattes de la Variété Ghars », **INSTITUT D'HYDRAULIQUE ET D'AGRONOMIE SAHARIENNE**, Centre Universitaire de Ouargla, Algérie.

[14] Paul ARNAUD

« Exercices résolus de chimie physique », 3^e édition, revue par Françoise Rouquérol, Gilberte Chambaud, Roland Lissillour, **DUNOD**, Paris, France.

[15] Paul BERNARD

« Nouveau Traité de Chimie Minérale », Tome XIII - Deuxième fascicule.

[16] Paul DEPOVERE

« Oh, La chimie! Quiz, tours de magie et autres anecdotes chimiques extraordinaires! », Oh, les Sciences!, 2^e édition, **DUNOD**, Paris, France.

[17] Pierre KRAUSZ, Rachida BENHADDOU, Robert GRANET

« Mini Manuel de Chimie Organique », Cours + Exos, **Dunod**, Paris, France.

[18] QUEYREL J. L.

« Précis de Chimie - Atomistique et Chimie Minérale - Cours et exercices résolus », **BREAL**, Montreuil, Paris, France.

[19] R. PERRIN & J.P. SCHARFF

« Chimie Industrielle 1 », **MASSON**, Issy-les-Moulineaux, France.

[20] R. PERRIN & J.P. SCHARFF

« Chimie Industrielle 2 », **MASSON**, Issy-les-Moulineaux, France.

Revues

[21] International Conference on Information Systems (ICIS)

« PentaSul 2008 », Paris 2008.

[22] Madagascar Matin

« Ambatovy, les usines de sulfate d'ammonium en route », parution du Samedi 14 Août 2010.

Encyclopédies

[23] Encyclopædia Universalis 2011.

[24] Microsoft Encarta 2008.

[25] Wikipédia (offline) : Kiwix 0.9 beta 2.

Sites Webs

[26] <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19288211>.

« Determination of the pKa value of the hydroxyl group in the alpha-hydroxycarboxylates citrate, malate and lactate by ^{13}C NMR: implications for metal coordination in biological systems », Silva AM, Kong X, Hider RC, Pharmaceutical Sciences Research Division, King's College London, London, UK, consultation du 22 Octobre 2011.

ANNEXES

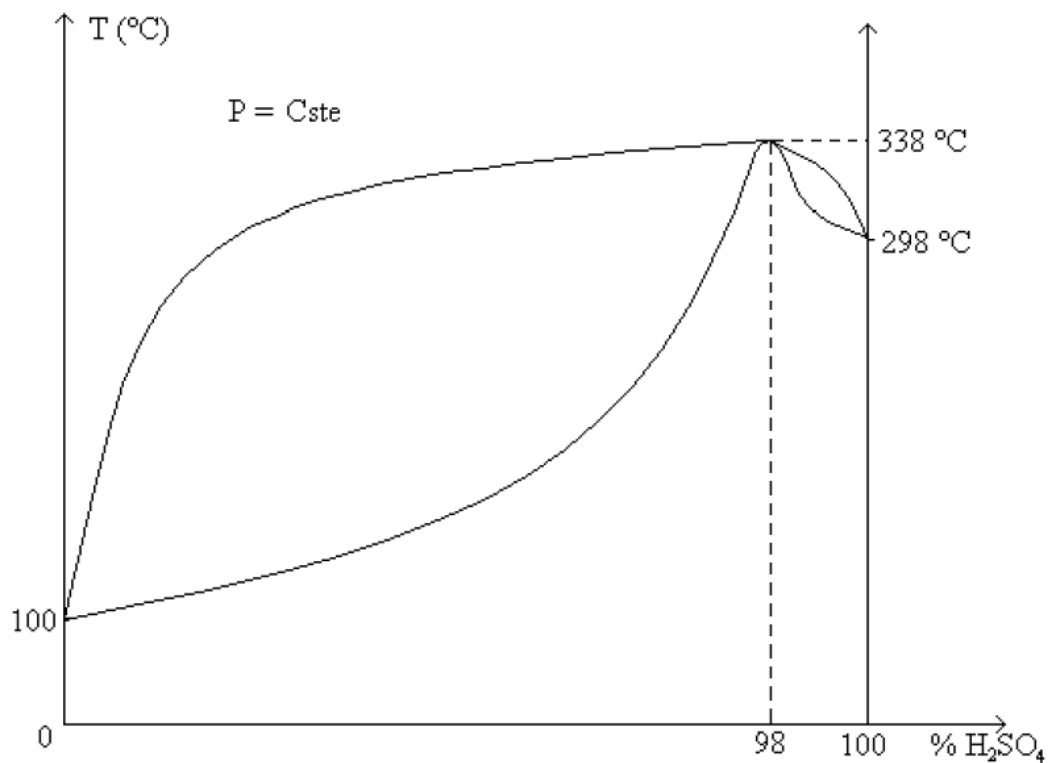
Annexe 1 : Les 50 produits chimiques les plus utilisés dans le monde des grandes industries ^[19]

Produits top 50

1	Acide sulfurique	26	Xylènes
2	Azote	27	Acide chlorhydrique
3	Ethylène	28	p-xylène
4	Oxygène	29	Oxyde d'éthylène
5	Ammoniac	30	Ethylèneglycol
6	Chaux	31	Sulfate d'ammonium
7	Acide phosphorique	32	Cumène
8	Soude	33	Potasse
9	Chlore	34	Acide acétique
10	Propylène	35	Oxyde de propylène
11	Carbonate de sodium	36	Phénol
12	Urée	37	Butadiène
13	Acide nitrique	38	Noir de carbone
14	Nitrate d'ammonium	39	Acrylonitrile
15	1,2-dichloroéthane	40	Acétate de vinyle
16	Benzène	41	Sulfate d'aluminium
17	Chlorure de vinyle	42	Cyclohexane
18	Dioxyde de carbone	43	Oxyde de titane
19	Méthyltertiobutyléther	44	Acétone
20	Ethylbenzène	45	Silicate de Sodium
21	Styrène	46	Acide adipique
22	Méthanol	47	Sulfate de sodium
23	Acide téréphtalique	48	Alcool isopropylique
24	Toluène	49	Chlorure de calcium
25	Formaldéhyde	50	Caprolactame

Annexe 2 : Azéotrope ^{[11] [15]}

Le diagramme d'ébullition sous 1 [atm] (graphe 14) montre l'existence d'un azéotrope à maximum (98% H_2SO_4) bouillant à 338 °C.



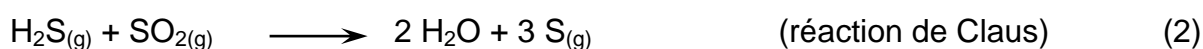
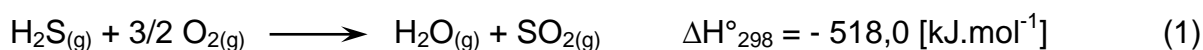
Graphe 14 : Courbes d'ébullition des mélanges eau - acide sulfurique

L'azéotrope est donné à 98 % d'acide et 2% d'eau. On notera qu'un acide, même concentré, émet lorsqu'il commence à bouillir une vapeur contenant très peu d'acide.

Annexe 3 : Procédé Claus ^[19]

Le soufre peut être aussi récupéré à partir de sulfure d'hydrogène H_2S (ou hydrogène sulfuré) provenant soit des gaz acides issus de la désulfuration du gaz naturel, soit des opérations d'hydrodésulfuration de produits organiques et notamment de produits pétroliers.

Dans le premier cas, le gaz acide contient simultanément CO_2 et H_2S . Le procédé Claus consiste en l'oxydation de H_2S selon les réactions :



Ces réactions sont mises en œuvre au cours de deux étapes successives de traitement (Figure 4).

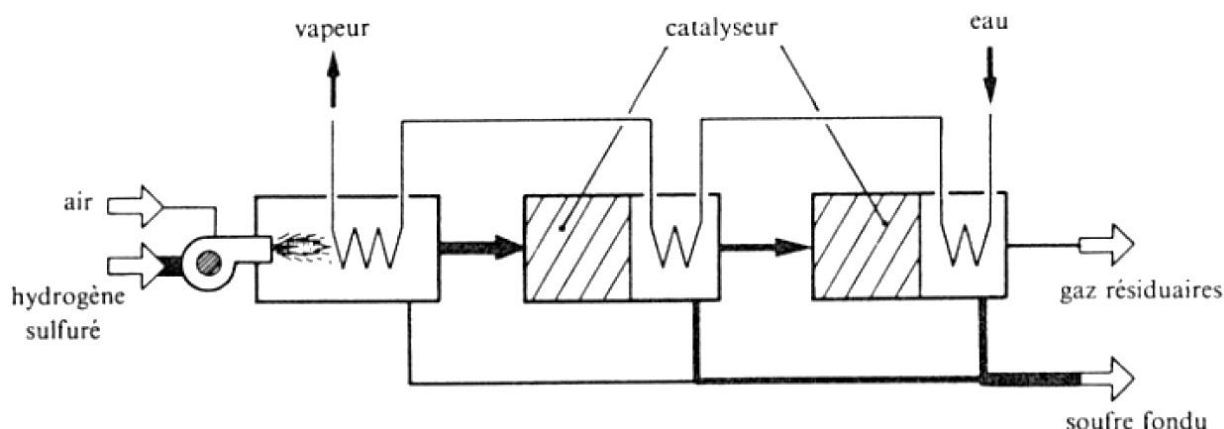
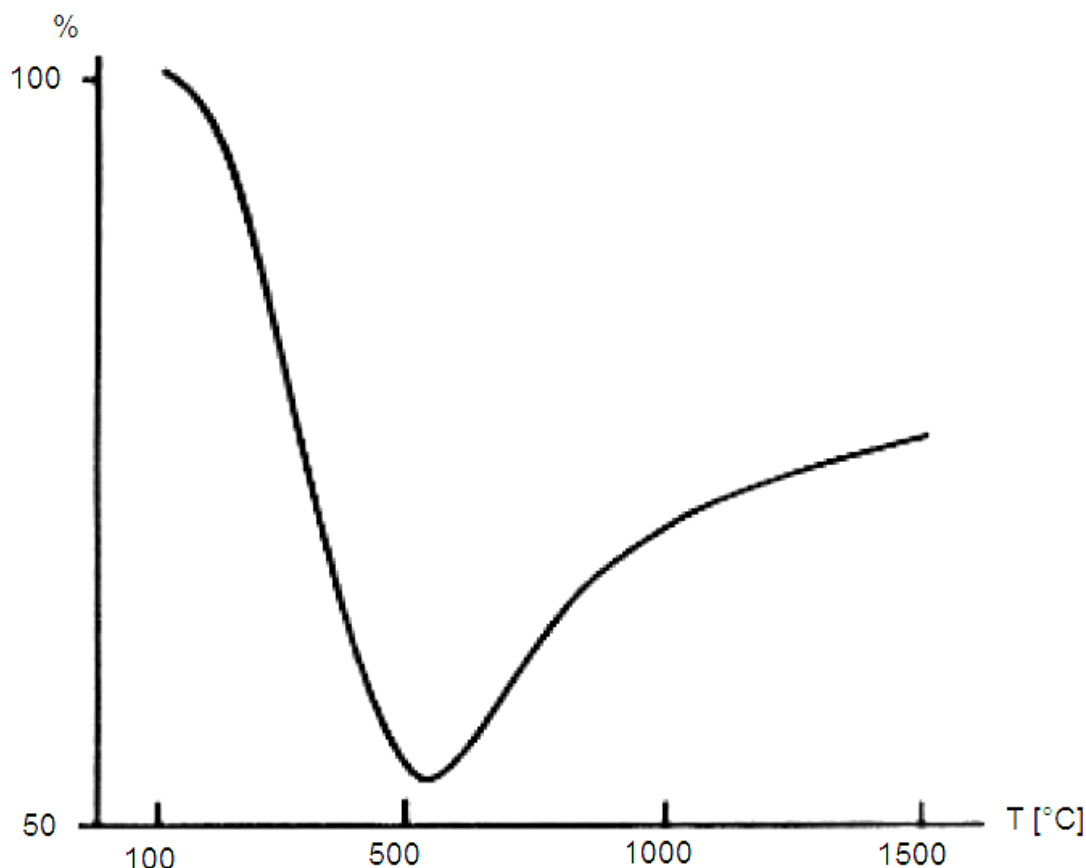


Figure 4 : Schéma de principe du procédé Claus

La première étape dite thermique a lieu dans un four à réaction où le tiers de l' H_2S est oxydé en SO_2 selon la réaction (1). Cette réaction, fortement exothermique, s'accompagne d'une élévation importante de température jusqu'à $1000 \text{ [}^\circ\text{C]}$, ce qui permet à la réaction de Claus (2) de se développer simultanément. Cependant, le graphe 11 montre qu'à de telles températures le taux de conversion reste limité à un peu plus de 50 %.



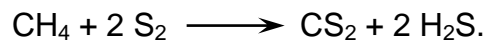
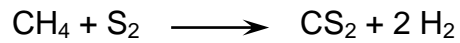
Graphe 15 : Taux de conversion de H_2S en fonction de la température

À l'équilibre, sous 1[bar], pour la réaction de Claus

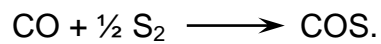
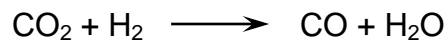
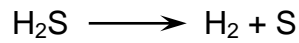
La deuxième étape catalytique se compose de 2 ou 3 étages catalytiques où la réaction de Claus (2), qui est une réduction de SO_2 par H_2S , se poursuit à plus basse température entre 230 [°C] et 330 [°C] ; le graphe 15 montre que l'on pourra alors atteindre des taux de conversion élevés mais, la réaction est plus lente et doit être catalysée par des alumines activées.

Le soufre est récupéré à l'état liquide par condensation après chaque étape de réaction. Il peut être stocké soit sous forme liquide dans des bacs maintenus à une température de 140 [°C], soit sous forme solide.

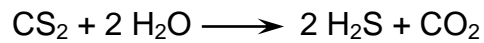
Lors de la réaction du gaz acide, $H_2S + CO_2$, avec l'oxygène on pourrait penser que CO_2 ne pouvant pas être oxydé, il n'y aurait pas intervention du dioxyde de carbone. Il y a cependant des réactions secondaires impliquant des quantités de méthane résiduel qui sont de l'ordre de 0,5%. En effet, aux températures élevées de la réaction (1), on a formation de sulfure de carbone CS_2 .



Simultanément, H_2S se dissocie et l'hydrogène formé réduit partiellement le CO_2 en CO qui forme le sulfure de carbonyle COS.



Il y a donc des pertes en raison de ces phénomènes bien que CS_2 et COS subissent une hydrolyse partielle dans les convertisseurs catalytiques.



Annexe 4 : Autres catalyseurs ^[18]**Le platine (Pt)**

Il est dispersé sur un support d'amiante ou d'alumine.

Le grand avantage de ce catalyseur est que l'on obtient un rendement théorique dès 300 [°C]. Mais, le platine est sensible aux poisons (As_2O_3 , H_2S) et sa consommation est prohibitive.

L'oxyde de fer III (Fe_2O_3)

Il ne permet qu'un rendement limité à 80 % vers 550 [°C]. Son seul avantage est qu'il est insensible aux poisons.

L'utilisation de ces deux catalyseurs est abandonnée depuis plus de 10 ans.

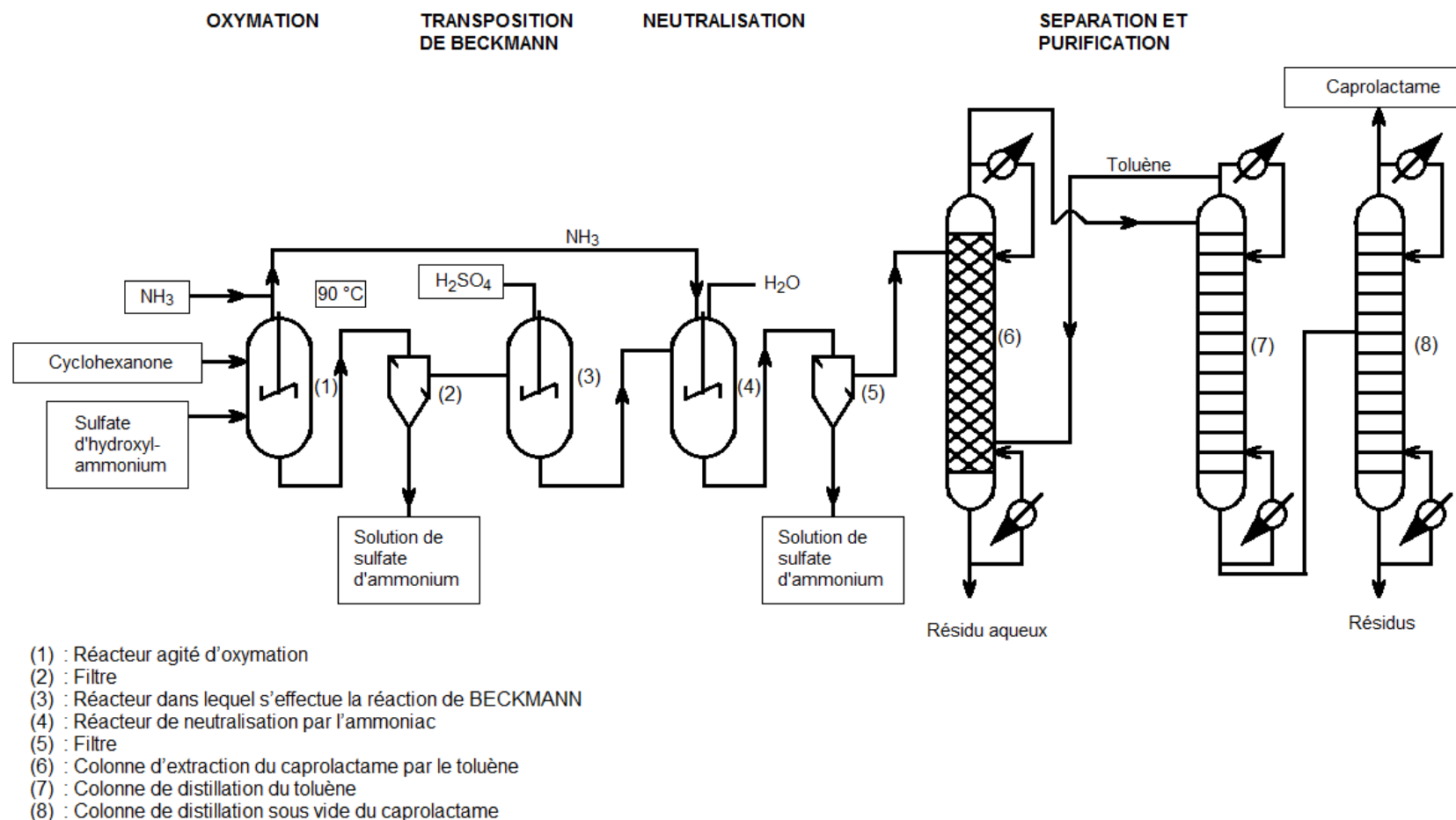
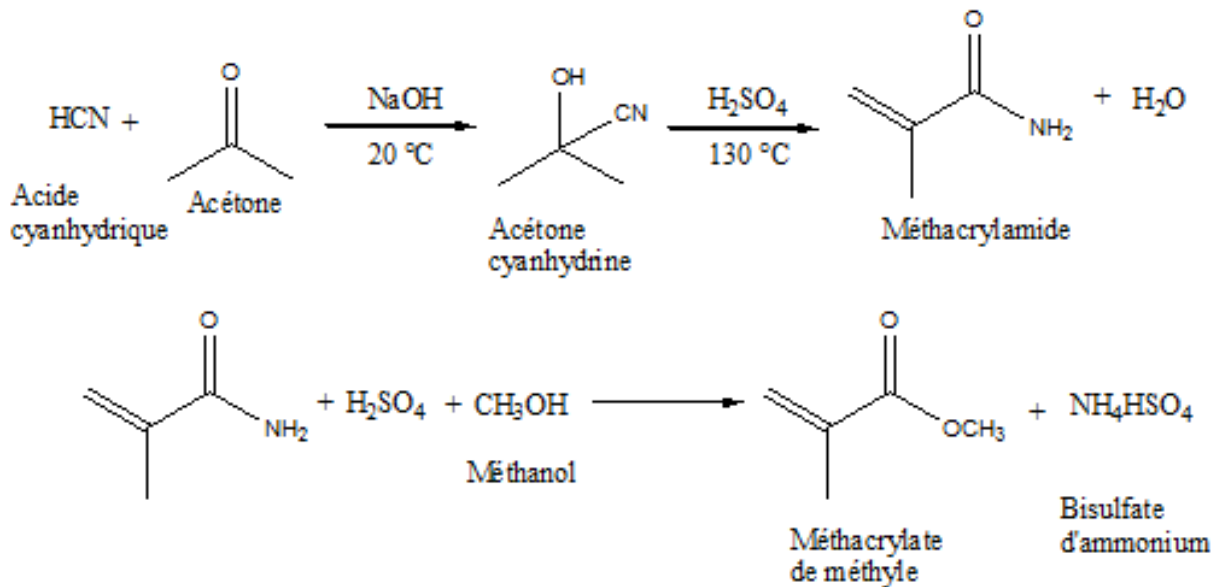
Annexe 5 : Le caprolactame ^[19]

Figure 5 : Schéma du procédé de production du caprolactame

Annexe 6 : Le méthacrylate de méthyle ou MAM ^[19]

Le principe du procédé de production du méthacrylate de méthyle repose sur les réactions suivantes :



Les matières premières nécessaires sont l'acide cyanhydrique, l'acétone, le méthanol et l'acide sulfurique. Il se forme un coproduit qui est le sulfate d'ammonium. Le rendement en méthacrylate de méthyle est de l'ordre de 85 % par rapport à l'acétone cyanhydrine. Le sulfate d'ammonium s'obtient par recyclage du bisulfate d'ammonium.

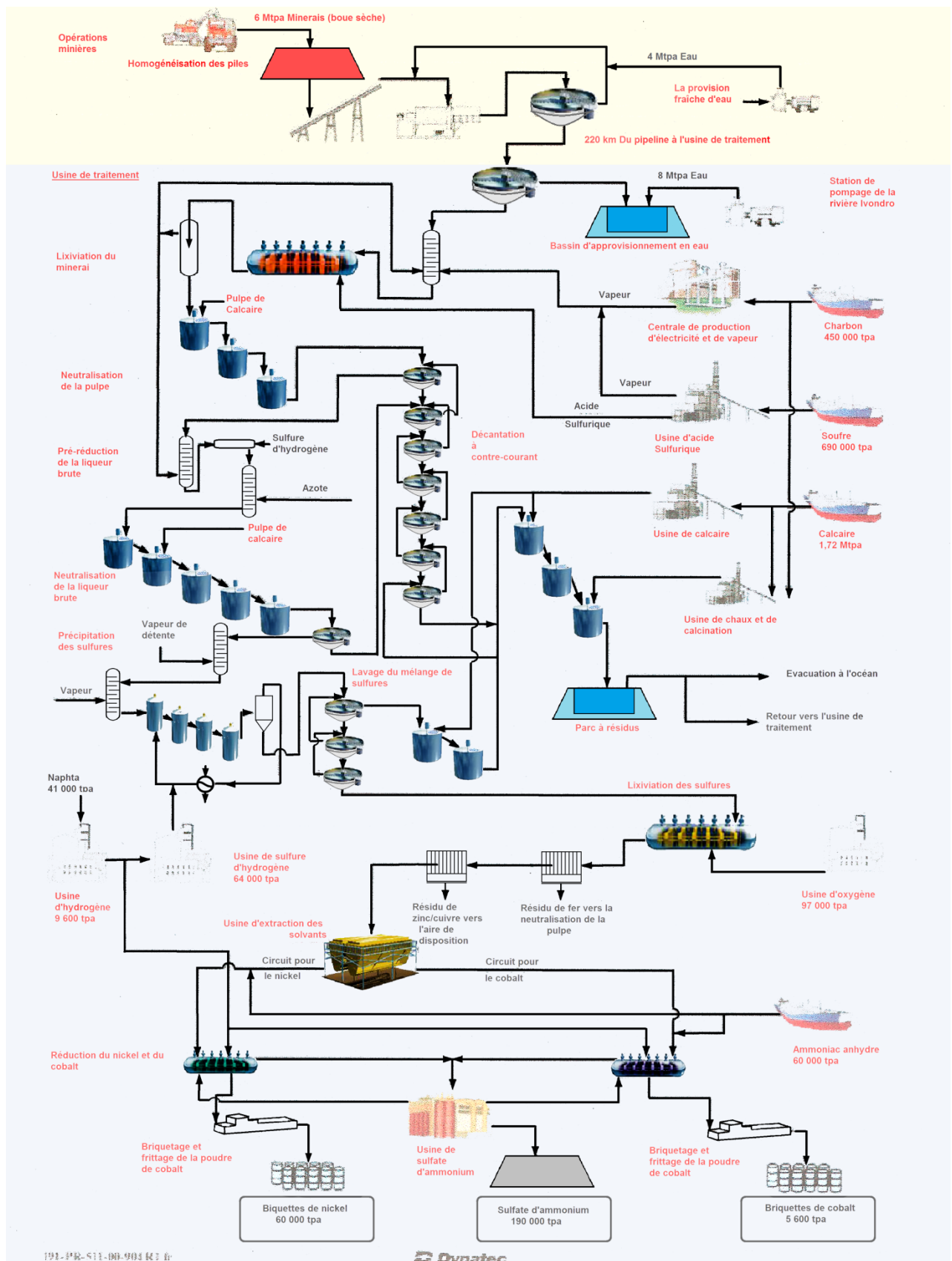
Annexe 7 : Le procédé hydrométallurgique du nickel/cobalt ^[2]

Figure 6 : Schéma de procédé de traitement du nickel/cobalt adopté par Sherritt

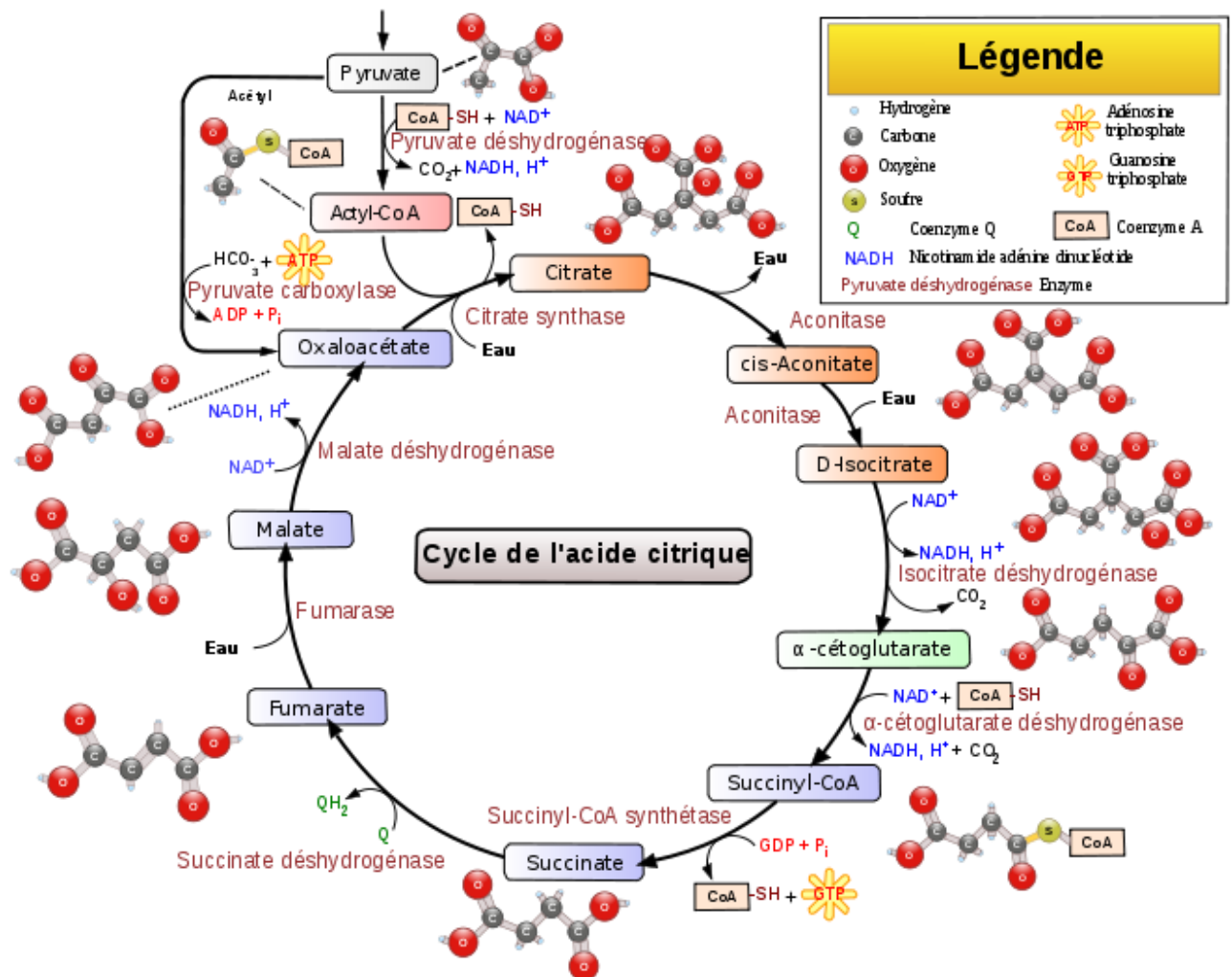
Annexe 8 : Le cycle de Krebs ^[25]

Figure 7 : Cycle de Krebs ou cycle de l'acide citrique

Table des matières

Remerciements	I
GLOSSAIRE	V
ACRONYMES.....	VIII
NOTATIONS ET UNITES.....	IX
LISTE DES FIGURES	XI
LISTE DES GRAPHES	XII
LISTE DES PHOTOGRAPHIES.....	XIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XIV
INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE : ÉTUDES BIBLIOGRAPHIQUES	3
CHAPITRE I : GENERALITES	4
I.1 L'acide sulfurique	4
I.2 Historique.....	4
I.3 Propriétés physico-chimiques.....	6
I.3.1. Propriétés physiques.....	6
I.3.2. Propriétés chimiques	7
I.4 Utilisation.....	13
I.5 Obtention de l'acide sulfurique	15
I.5.1. Etat natif.....	15
I.5.2. Production industrielle.....	16
I.5.3. Synthèse en laboratoire	25
I.5.4. Synthèse à partir d'autres sulfates ^[7]	25
CHAPITRE II : RECYCLAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE.....	26
II.1 Idées de base	26
II.2 Matière première.....	28
II.2.1. Le sulfate d'ammonium	28
II.2.2. Propriétés et caractéristiques du sulfate d'ammonium	29

II.2.3.	Les différents modes d'obtention du sulfate d'ammonium	29
II.2.4.	Détails du processus adopté par le projet Ambatovy ^[2]	32
II.3	Catalyseur	37
II.3.1.	Notion de catalyse ^[10]	37
II.3.2.	Acide citrique ^[25]	38
II.3.3.	Propriétés et caractéristiques de l'acide citrique	39
	Propriétés physico-chimiques.....	39
II.3.4.	Procédés d'obtention d'acide citrique.....	41
II.4	Solvant	42
II.4.1.	Chlorure de méthylène ^[25]	42
II.4.2.	Propriétés et caractéristiques.....	42
	Propriétés physico-chimiques.....	42
CHAPITRE III :	NOTION SUR LES ECHANGES DE PARTICULES DANS UN SOLVANT	44
III.1	Rappels sur les réactions acido-basiques (neutralisation).....	44
III.1.1.	Quelques définitions ^{[24] [25]}	44
III.1.2.	Thermodynamique des réactions acido-basiques	46
III.2	Avancement d'une réaction.....	51
III.2.1.	Rappels (Quelques définitions) ^[3]	51
III.2.2.	Détermination pratique de l'avancement d'une réaction ^[3]	53
III.3	Ordre d'une réaction en milieu homogène	53
III.3.1.	Facteurs influençant la vitesse d'une réaction dans un système homogène ^[3]	53
III.3.2.	Définition de l'ordre ^{[3] [9]}	53
DEUXIEME PARTIE :	ÉTUDES EXPERIMENTALES	57
CHAPITRE I :	LE PROCEDE	58
I.1	Présentation.....	58
I.2	Matériels utilisés.....	59
I.3	Conduite des essais.....	60
I.3.1.	La préparation des réactifs	61

I.3.2.	La réaction proprement dite	62
I.3.3.	La trempe ou arrêt de réaction	62
I.3.4.	La séparation des produits et du catalyseur	63
I.3.5.	Les analyses.....	64
CHAPITRE II :	RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	65
II.1	Conditions expérimentales	65
II.2	Mesures par rapport à l'acide formé	69
II.2.1.	Essai 1 :.....	69
II.2.2.	Essai 2 :.....	72
II.2.3.	Essai 3 :.....	75
II.2.4.	Essai 4 :.....	77
II.2.5.	Essai 5 :.....	80
II.2.6.	Essai 6 :.....	82
II.2.7.	Confrontation des résultats liés à l'acide formé.....	84
II.3	Mesures par rapport à l'ammoniac recueilli.....	86
II.3.1.	Essai 1 :.....	87
II.3.2.	Essai 2 :.....	88
II.3.3.	Essai 3 :.....	89
II.3.4.	Essai 4 :.....	89
II.3.5.	Essai 5 :.....	90
II.3.6.	Essai 6 :.....	90
	Interprétation globale des résultats liés aux mesures de l'ammoniac	91
II.4	Efficacité du catalyseur	92
II.5	Efficacité de la trempe et de l'extraction par solvant.....	95
II.6	Influence de la température	99
II.6.1.	Essai 3.....	100
II.6.2.	Essai 3'	100
II.6.3.	Essai 3''	100

II.6.4.	Confrontation des résultats et interprétation globale	100
II.7	Recherche de l'ordre de la réaction.....	103
TROISIEME PARTIE :	ASPECTS ENVIRONNEMENTAUX ET ECONOMIQUES DU PROJET	106
PRESENTATION.....		107
1.	Aspects environnementaux du projet	107
2.	Aspects économiques	108
2.1.	Quantités de produits à obtenir.....	109
2.1.1.	Acide sulfurique	109
2.1.2.	Ammoniaque.....	110
2.2.	Quantités des intrants.....	111
2.2.1.	Acide citrique	111
2.2.2.	Chlorure de méthylène	111
2.3.	Calcul de la valeur ajoutée.....	112
2.3.1.	Rappels.....	112
2.3.2.	Formule	112
2.3.3.	Valeur ajoutée.....	114
Conclusion.....		114
CONCLUSION GENERALE.....		116
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ET WEBOGRAPHIQUES.....		118
ANNEXES.....		121

Auteur : ANDRIAMBALOHERY Setrarivo
Contact : (0) 261 33 09 785 13 – (0) 261 32 83 828 17
E-mail : dynas_setrarivo@yahoo.fr



Titre : ÉTUDE DE LA FORMATION D'ACIDE SULFURIQUE ET D'AMMONIAC
A PARTIR DU SULFATE D'AMMONIUM SUR DU
CATALYSEUR ORGANIQUE (ACIDE CITRIQUE)

Nombre de pages	:	120
Nombre de tableaux	:	22
Nombre de photographies	:	9
Nombre de graphes	:	15
Nombre de figures	:	7
Nombre d'annexe	:	8

RESUME

Ce travail présente une nouvelle méthode d'obtention d'acide sulfurique et d'ammoniac par utilisation d'un catalyseur organique (acide citrique) sur du sulfate d'ammonium, en milieu aqueux. Le processus s'illustre par le retour en milieu réactionnel des protons H^+ , issus de la déprotonation d'ions ammoniums par les ions citrates et alcoolates de l'acide citrique.

Les résultats expérimentaux faits sous diverses conditions (variations de température et de quantités de catalyseur), montrent les incidences de ces variations de paramètres sur le rendement en acide sulfurique et ammoniac.

L'ammoniac (NH_3) est aspiré dans un flacon laveur durant toute l'opération de déprotonation, et formera l'ammoniaque liquide (NH_4OH) ; à la fin de chaque essai, on extrait l'acide citrique à l'aide de solvant organique. La séparation se fait par décantation, et l'acide sulfurique formé se trouve dans le substrat.

Mots clés : acide citrique, acide sulfurique, ammoniac, analyse chimique, catalyse, catalyseur organique, citrate, déprotonation, sulfate d'ammonium

SUMMARY

This work will focus on an experimental survey concerning the obtention of sulphuric acid and ammonia. We will use an organic catalyst (citric acid) to react on ammonium sulphate in a watery medium. We will notice that protons H^+ come back in a reactional medium, issued from the deprotonation of ammonium ions by citrate ions and citric acid alcoholates.

The experimental results, done in variant conditions (temperature variations and catalysts quantity) show the incidences of these parameter variations on an ammonia and sulphuric acid yield.

The ammonia is sucked up in a washing flask during this deprotonation process, and will form the liquid ammonia at the end of each trial experiment. Citric acid is extracted using the organic solvent. This separation is done by decantation, the final sulphuric acid is found in a substitute free from citric acid.

Key-words : Citric acid, sulphuric acid, ammonia, chemical test, catalysis, organic catalyst, citrate, deprotonation, ammonium sulphate

Rapporteur : Monsieur RABEHARITSARA Andry Tahina, Docteur en Chimie Organique
Appliquée, Maître de conférences à l'ESPA.