Fabrication de l'acide sulfurique et des engrais chimiques (1887) : quand Ernest Sorel (1850-1904) faisait du « génie des réacteurs » ...

Fabrication de l'acide sulfurique et des engrais chimiques (1887) : when Ernest Sorel (1850-1904) acted as a chemical reaction engineer...

Jacques Breysse

Édition électronique

URL : <http://journals.openedition.org/dht/559>

DOI : 10.4000/dht.559

ISSN : 1775-4194

Éditeur :

Centre d'histoire des techniques et de l'environnement du Cnam (CDHTE-Cnam), Société des élèves du CDHTE-Cnam

Édition imprimée

Date de publication : 31 mars 2009

Pagination : 209-218

ISBN : 978-2-95-30779-3-3

ISSN : 0417-8726

Référence électronique

Jacques Breysse, « Fabrication de l'acide sulfurique et des engrais chimiques (1887) : quand Ernest Sorel (1850-1904) faisait du « génie des réacteurs » ... », *Documents pour l'histoire des techniques* [En ligne], 17 | 1^{er} semestre 2009, mis en ligne le 06 avril 2011, consulté le 07 septembre 2020. URL : <http://journals.openedition.org/dht/559> ; DOI : <https://doi.org/10.4000/dht.559>

Fabrication de l'acide sulfurique et des engrais chimiques (1887) : quand Ernest Sorel (1850-1904) faisait du « génie des réacteurs » ...

Jacques Breyse

CDHTE-Cnam

RÉSUMÉ

Ernest Sorel est internationalement connu pour ses travaux en distillation/rectification. Il l'est beaucoup moins pour ses contributions à l'étude et à l'amélioration des grands procédés industriels en chimie minérale et plus particulièrement à celui de la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb. Il publie pourtant en 1887 un livre extrêmement complet sur ce dernier sujet. Cet ouvrage présente beaucoup d'éléments atypiques par comparaison avec des ouvrages de chimie industrielle de la même époque, comme par exemple en introduction de très nombreux tableaux de constantes physiques et autres données de base, ou encore diverses parties sur la manière de « conduire » une unité. Mais surtout, à plusieurs reprises il essaie de « modéliser » les phénomènes physico-chimiques rencontrés sous forme d'équations mathématiques, caractéristique d'une « approche modélisation » tout à fait moderne. C'est ainsi qu'il essaie de modéliser la transformation chimique tout au long des chambres de plomb avec l'aide d'une équation cinétique équivalente à une vitesse de réaction du pseudo premier ordre associé à un fonctionnement de type « piston », approche qui ne sera formalisée que bien plus tard, à partir des années 1930. Sorel, déjà grand précurseur dans le domaine de la distillation continue, apparaît ici comme un des pionniers du « génie des réacteurs ».

Résumés et mots clés en anglais sont regroupés en fin de volume, accompagnés des mots clés français

Ernest Sorel est internationalement connu pour ses travaux dans le domaine de la distillation¹, domaine dans lequel il a acquis une notoriété comme pionnier, célébré par ses pairs². Il est par contre beaucoup

moins connu pour ses contributions à l'étude et à l'amélioration des grands procédés industriels de chimie minérale et plus particulièrement à celui de la fabrication de l'acide sulfurique. Il publie pourtant en 1887 un ouvrage extrêmement complet concernant

1 Ernest Sorel (1850-1904) est diplômé de l'École polytechnique (Corps des manufactures de l'État) en 1871. Après un long passage dans l'industrie chimique (Malétra, Saint-Gobain), il se spécialise en distillation et en particulier dans celle de l'alcool. Il devient directeur technique de l'entreprise Savalle, fabricant de colonnes à distiller, au début des années 1890 avant de se consacrer à l'enseignement et à des missions d'expert au tournant du siècle et jusqu'à sa mort en 1904. Sorel est l'auteur de nombreux articles en distillation/rectification et de trois ouvrages : *La rectification de l'alcool*, Encyclopédie des aide-mémoires, Paris, Gauthier-Villars/Masson, 1893 ; *La distillation*, Encyclopédie des aide-mémoires, Paris, Gauthier-Villars/Masson, 1895 ; *Distillation et rectification industrielles*, Paris, Carré et Naud, 1899.

2 William H. Walker Warren K. Lewis & William H. McAdams, auteurs en 1923 d'un des tout premiers ouvrages aux États-

Unis d'ingénierie chimique, *Principles of chemical engineering*, McGraw-Hill, 1923, soulignent ainsi son rôle : « La théorie mathématique des colonnes de rectification dans le cas de mélanges binaires, a été définie pour la première fois par Ernest Sorel, qui a calculé l'enrichissement progressif plateau par plateau au moyen de bilans matières et énergie entrée/sortie de chaque étage et en considérant que l'équilibre thermodynamique était réalisé entre les vapeurs et le liquide » (« The mathematical theory of the rectifying column as applied to the distillation of binary mixtures was first developed by Ernest Sorel, who calculated the enrichment from plate to plate by equating the amount of energy and of matter entering and leaving each plate and by assuming that equilibrium was realized between the vapors and the liquid through which it bubbled ») (p. 594).

la fabrication de l'acide sulfurique³, *Fabrication de l'acide sulfurique et des engrais chimiques*, après avoir pris un brevet l'année précédente sur l'amélioration du procédé⁴. Il s'appuie alors sur sa riche expérience industrielle, d'abord chez Malétra de 1873 à 1882 (Rouen et Saint Denis) puis chez Saint-Gobain de 1882 à 1886 (Usine de l'Oseraie dans le Vaucluse). Il reprendra aussi certains éléments de cet ouvrage dans les années 1890 à travers des articles publiés dans des grandes revues scientifiques⁵.

3 Ernest Sorel, *Fabrication de l'acide sulfurique et des engrais chimiques*, Paris, Dunod, 1887. L'ouvrage comporte en introduction de très nombreuses tables de données de base (75 pages), puis aborde successivement la structure chimique des composés en causes, les problèmes de matières premières et la description détaillée des différents procédés. C'est au cours de ces chapitres qu'il évoque les aspects cinétiques, la manière de conduire les unités, ainsi que le modèle chimique de la réaction. Cet ouvrage est difficile à trouver. Il n'existe pas à la Bibliothèque Nationale de France, et à ce jour nous n'avons pas trouvé de bibliothèque académique en France qui en disposait. Nous ne connaissons que deux exemplaires appartenant à des personnes privées.

4 Brevet n° 179 203 (Août 1886), « Perfectionnement à la fabrication de l'acide sulfurique ».

5 *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1889, pp.

Ses travaux dans le domaine ne sont pas toujours reconnus à leur juste valeur, mais on peut cependant mentionner ce qu'écrivait en 1891 Georges Lunge – le grand spécialiste du domaine au XIX^e siècle⁶ – dans la *Revue générale des sciences pures et appliquées* : « Les perfectionnements qui ont été proposés de divers côtés, en particulier par l'auteur [Lunge], doivent encore subir la sanction d'une plus longue expérience. Il suffira donc de rappeler que ces propositions ont été fondées sur une nouvelle théorie de la formation de l'acide sulfurique, théorie qui a d'abord été développée par l'auteur, et peu après d'une façon indépendante par M. Sorel »⁷, et ce que, bien plus tard, dira Paul Baud en 1951 dans son ouvrage de chimie industrielle⁸ : « On admet le plus souvent que le rôle des composés oxygénés de l'azote dans la formation de l'acide sulfurique est régi sensiblement par la série de réactions clairement formulées par E. Sorel ... ».

Toutefois, c'est dans le domaine de la cinétique de réaction que nous voudrions présenter la contribution d'Ernest Sorel. Il va en effet développer dans le cas de l'acide sulfurique, une approche tout à fait nouvelle et originale pour l'analyse et la conduite de l'installation, approche qui préfigure étonnamment un domaine, le « génie des réacteurs », qui n'émergera formellement que cinquante ans plus tard, à la fin des années 1930⁹.

240-293, *Revue générale des sciences pures et appliquées* en 1893, vol. 4, pp. 350-353, et 1895, vol. 6, pp. 839-846, *Bulletin de la société d'encouragement* en 1895, pp. 138-147.

6 Georges Lunge publia en 1879 (1^{ère} éd.) (avec J. Naville) un ouvrage de référence, le *Traité de la fabrication de la soude*, en deux volumes, dont le 1^{er} volume était intégralement consacré à la fabrication de l'acide sulfurique. Cet ouvrage était une traduction en français d'un ouvrage du même auteur qui venait d'être publié en Allemagne.

7 Georges Lunge, « La grande industrie chimique », *Revue générale des sciences pures et appliquées*, n° 2, 1891, pp. 39-47. Lunge faisait allusion à trois de ses articles dans *Berichte* (1885 et 1888) et à l'article de Sorel de 1889 dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse* de 1889, mais sans mentionner le brevet que prit Sorel sur ce sujet dès 1886, ni surtout son ouvrage de 1887.

8 Paul Baud, *Traité de chimie industrielle*, 4^{ème} éd., Paris, Masson, 1951, tome 1, p. 39.

9 Le « Génie des réacteurs (GR) » ou encore « Génie de la réaction chimique (GRC) » (Chemical Reaction Engineering) est une des disciplines majeures du « génie des procédés ». Elle concerne l'étude et la modélisation du fonctionnement des réacteurs chimiques. Elle intègre, entre autres, des éléments de thermodynamique, de cinétique chimique, de mécanique des fluides et des lois « locales » de transport (transferts de matières, de chaleur et de quantités de mou-

Le procédé en cause est celui dit des « chambres de plomb »¹⁰. On réalise l'oxydation par l'air en phase gazeuse de l'anhydride sulfureux, en présence de vapeur d'eau et de vapeurs nitreuses, à une température voisine de 50°C. Ceci est réalisé dans d'immenses « chambres de plomb » où l'acide sulfurique est produit en solution aqueuse sous forme de gouttelettes « en suspension » et ruisselantes sur les parois. Un des problèmes clés de la conduite du procédé concerne la maîtrise de la température qui ne doit pas être trop élevée pour ne pas favoriser la solubilisation des vapeurs nitreuses dans les solutions d'acide sulfurique produit (voir planche jointe).

Sorel, dans un paragraphe intitulé « Sur la vitesse de transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique » de son ouvrage de 1887 (pp. 358-365), examine dans le détail les aspects cinétiques et thermiques du procédé (on trouvera un fac-similé des pages concernées à la fin de cet article).

Sorel introduit le sujet comme suit :

« Si, dans chaque section transversale de la chambre, étaient réunies toutes les conditions les plus favorables à la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique, il est clair que la vitesse de transformation serait proportionnelle presque

exactement au taux d'acide sulfureux restant dans le mélange qui traverse cette tranche ».

Il écrit à la suite l'équation¹¹ :

$$-d\sigma / dl = K \cdot \sigma \quad (1)$$

Après intégration, il aboutit à une fonction puissance qui lui permet de représenter l'évolution du taux d'acide sulfureux en fonction de la distance l dans la chambre :

$$\sigma / 100 = (\varphi / 100)^{1/L} \quad (2)$$

où σ représente le taux d'acide sulfureux restant à la distance l et φ le taux d'acide sulfureux restant à la distance L ¹².

Sorel considère que la réaction a lieu dans les chambres sous la forme d'un front qui avance sans se re-mélanger. Même si cette « modélisation » paraît à la limite simpliste¹³, force est de constater que la

11 σ taux centésimal d'acide sulfureux dans une « tranche » d'épaisseur dl , distante de l de la tête de la chambre $d\sigma$ variation de σ entre l'entrée et la sortie de la « tranche » ; K constante.

12 Approche « génie des réacteurs » actuelle :

En considérant que dl épaisseur de la tranche = dV / S (S aire de la section droite de la « chambre », dV volume de la tranche), on obtient :

$$-d\sigma / dV = (K / S) \cdot \sigma$$

en assimilant σ et C , cette équation correspond presque formellement à celle que l'on obtient avec ce que l'on appelle aujourd'hui un réacteur « piston », c'est-à-dire un réacteur « ouvert » (continu) où la réaction se propage sous forme d'un front qui avance sans se re-mélanger avec ce qu'il y a devant ou derrière. Dans le cas d'une réaction chimique très simple $r = kC$

(r vitesse de la réaction, k constante de vitesse, C concentration en réactif), la transformation chimique dans un réacteur de type « piston » s'écrit :

$$-dC / dV = r / (Q_0 \cdot C_0) = [k / (Q_0 \cdot C_0)] \cdot C \quad (3)$$

dC variation de concentration dans un élément de volume dV
 Q_0 débit d'entrée dans le réacteur

C_0 concentration en réactif à l'entrée du réacteur.

Cette équation est équivalente à celle de Sorel à la seule différence que Sorel n'explicite pas K en prenant en compte l'effet du débit d'entrée Q_0 .

Après intégration on obtient :

$$C = C_0 \exp\{-K \cdot V / Q_0\} \quad (4)$$

caractéristique d'une décroissance exponentielle de la concentration en réactif entre l'entrée et la sortie du réacteur de volume V .

13 A priori on aurait pu penser que chaque chambre aurait

vement). On admet en général que les premiers travaux qui préfigurent les bases de la discipline sont ceux de Olaf Hougen et Kenneth Watson aux États-Unis (Olaf A. Hougen et Kenneth M. Watson, *Industrial chemical calculation*, New York, Wiley, 1936) et de Gerhard Damköhler en Allemagne (Gerhard Damköhler, « Einfluss von diffusion, strömung und wärmetransport auf die ausbeute bei chemisch-technischen reaktionen », dans Arnold Eucken et Max Jakob éd., *Der chemie-ingenieur*, Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1937, Vol. 3, Partie 1, pp. 359-485) à la fin des années 1930. Mais c'est surtout après guerre que la discipline s'est développée avec notamment les ouvrages généraux de Octave Levenspiel aux États-Unis (Octave Levenspiel, *Chemical reaction engineering*, New York, Wiley, 1972) et de Jacques Villiermaux en France (Jacques Villiermaux, *Génie de la réaction chimique*, Paris, Tech & Doc, 1982).

10 Concernant l'histoire de la fabrication de l'acide sulfurique, on pourra se reporter à l'article très général de André Thépot, *L'Usine nouvelle*, « L'acide sulfurique », octobre 1979, pp. 200-211, et aux ouvrages de John G. Smith, *Heavy chemical industry in France. The origins and development in France*, Clarendon Press, Oxford, 1979 et de John R. Harris, *Industrial Espionage and technology transfer, Britain and France in the XVIIIth century*, Aldershot, Ashgate, 1998 concernant l'émergence du procédé et son développement en France. Sur la description détaillée du procédé on pourra se reporter par exemple à l'ouvrage de Paul Baud, op. cit. note 8, pp. 19-95.

simulation du fonctionnement réel des chambres (sur deux cas d'usines) à l'aide de ce modèle, est finalement assez bien représentative : la décroissance du taux en acide sulfureux au fur et à mesure du passage dans les chambres ne s'éloigne pas trop de la décroissance exponentielle (voir fig. 5 et 6 du texte).

On peut cependant observer une rupture de pente sur la fin, que Sorel explique par une mauvaise maîtrise de la température (p. 364) :

« peu à peu la réaction se ralentit [conformément au modèle cinétique par baisse du taux résiduel en acide sulfureux]. De plus la température ne baisse que très peu par suite de l'incapacité des parois à rayonner toute la chaleur produite dans les régions antérieures et emmagasinée par les gaz [c'est-à-dire un échange thermique insuffisant à la paroi]. Pour ces deux raisons, l'acide de l'intérieur baisse de degré [l'acide formé], la circulation des gaz devient plus lente, leur richesse nitreuse diminue, donc les transports d'oxygène se ralentissent, et la vitesse d'oxydation de l'acide sulfureux devient de plus en plus faible ».

Mais il va un peu plus loin dans son analyse. À l'aide de son modèle, il démontre par exemple que lorsque l'on augmente le débit de manière importante, tout en allongeant dans la même proportion les chambres, cela a pour effet d'augmenter la température des parois en tête et par là, la difficulté de la conduite de l'installation. Il écrit, au bas de la p. 364 :

« Imaginons en effet deux appareils ayant même périmètre transversal, et marchant dans des conditions identiques [...] ; mais supposons que l'un soit double de l'autre et reçoive deux fois plus de gaz. Comparons les productions à égale distance de la tête de l'appareil [...]. Le premier dixième de la plus grande chambre produira :

$$(a/100) \cdot (100 - 58,9) = 0,411 a$$

Le même volume représentera le cinquième de la première chambre du second appareil. Il s'y produira donc :

$$(a/200) \cdot (100 - 34,6) = 0,327 a$$

un comportement plus proche d'un autre type de réacteur, à savoir un réacteur où tout serait homogène, appelé selon le vocabulaire du génie des réacteurs, « réacteur continu parfaitement agité ». En fait les relevés expérimentaux que mentionne Sorel font état de décroissances linéaires en acide sulfureux qui, même si elles ne sont pas exponentielles, justifient tout à fait la modélisation de Sorel.

[...] Si la température à la paroi du plus petit appareil est 55°, la température extérieure étant de 15° [...] , la température à la paroi du plus grand devra être, à la même distance de l'entrée de [...] 65°,4. Ainsi, à production égale par mètre cube, une grande chambre sera forcément plus chaude en tête qu'une petite, et la marche sera plus difficile, si on laisse toutes les conditions égales ».

Sorel ne donne aucun détail concernant les calculs ci-dessus. Si « a » est probablement assimilable au débit alimenté (a dans un cas, a/2 dans l'autre), les termes entre parenthèses sont à l'évidence les taux en acide sulfureux : 100% à l'entrée, 58,9% dans le cas où le débit est le plus fort, 34,6% dans le cas où le débit est le plus faible. La question est de savoir comment a-t-il déterminé ces valeurs ? Il a pu en déterminer une des deux à l'aide de son modèle, basé sur une (ou plusieurs) expérience(s) pour le débit en cause. Mais comment a-t-il fait pour l'autre cas, car son modèle ne prend pas en compte apparemment le débit comme paramètre ?

Deux possibilités sont à envisager :

- Il a pu avoir des éléments expérimentaux dans les autres conditions de débit, modifier la constante de son modèle et recalculer le nouveaux taux en acide sulfureux ?
- Il a su prendre en compte dans son modèle l'effet du débit, sans toutefois le mentionner dans son ouvrage¹⁴ ?

Avec les connaissances actuelles, l'effet du débit peut être pris en compte, en utilisant la formule du réacteur « piston » précédemment évoquée. Il est intéressant de constater que les valeurs avancées par Sorel sont correctes : si le taux d'acide sulfureux est de 34,6 % pour un débit donné, la valeur pour le débit double est bien de 58,9 % (le calcul donne 58,8 % !)¹⁵.

14 En l'occurrence c'est bien cette deuxième hypothèse que nous privilégions. Il semble en effet vraiment peu probable qu'il ait pu disposer de données mesurées à des débits simples et doubles pour une même « chambre » !

15 Nous avons utilisé pour cela l'équation

(4) : $C = C_0 \exp\{-k \cdot V / Q_0\}$, en assimilant les concentrations C aux taux d'acide sulfureux c'est-à-dire $\ln C/C_0 = -k \cdot V / Q_0$. Pour le débit le plus faible, nous avons $C_1 = 0,346$ ($C_0 = 1$)
 $\ln 0,346 = -k \cdot V / Q_0 = -1,061$

Pour un débit double, $2Q_0$, on a donc $-k \cdot V / 2Q_0 = -0,53$
 Donc $C_2 = \exp[-0,53] = 0,588$, qui est bien la valeur indiquée par Sorel pour un débit double !

Dans tout ce qui précède, la démarche de Sorel est typique d'une « démarche modélisation » des phénomènes physico-chimiques qu'il étudie (en l'occurrence ici la vitesse de la réaction chimique et les problèmes de transferts thermiques qui lui sont associés), caractéristique du génie des procédés modernes¹⁶. Toujours dans son ouvrage, on retrouve aussi cette même démarche dans un autre domaine de la fabrication de l'acide sulfurique. Cela concerne cette fois la « tour de Glover »¹⁷. Nous ne ferons que citer dans ce cas son approche¹⁸ :

« Désignons par T la température initiale des gaz, par T1 la température finale, par θ la température de l'acide à son entrée dans la tour, par θ_1 sa température à la sortie, par t et θ les températures du gaz et de l'acide dans une section distante d'une hauteur h de la grille, par p le produit du poids des gaz par leur chaleur spécifique à pression constante, par P le produit du poids de l'acide par sa chaleur spécifique : la vitesse de refroidissement serait dans l'hypothèse ci-dessus, proportionnelle à la différence des quantités de chaleur apportées par l'acide et par le gaz dans la section considérée : elle serait représentée par :

$$- dt/dh = K (p.t - P.\theta)$$

[bilan thermique local]

Mais, dans la même hypothèse, on a forcément :

¹⁶ Par modélisation, il faut entendre le développement d'un « modèle » mathématique permettant de représenter les phénomènes physico-chimiques en cause, et par là, de prévoir et d'optimiser la mise en œuvre de ces phénomènes. Ces modèles peuvent être de natures différentes, phénoménologiques (basés sur des lois physico-chimiques connues), statistiques, empiriques ou semi-empiriques (on parle parfois de « boîtes noires » ou de « boîtes grises » à leur propos). Le développement d'un modèle passe toujours par une étape de « validation » à l'aide de résultats connus du phénomène en cause.

¹⁷ La « tour de Glover » permet dans la partie haute de libérer les vapeurs nitreuses combinées à l'acide sulfurique par action de l'acide sulfureux alimenté et la vapeur d'eau, et dans la partie basse de réaliser une oxydation directe de l'anhydride sulfureux. La différence de température entre le bas et le haut est très importante : la température est autour de 400°C en bas, et voisine de 80-100°C en haut. « Le principe de l'appareil consiste à faire couler de haut en bas dans une tour de plomb protégée intérieurement par une enveloppe réfractaire et garnie de matériaux inattaquables, un mélange de l'acide sulfurique nitreux avec la quantité d'acide des chambres, et à faire monter en sens inverse les gaz chauds des fours » (E. Sorel, *la fabrication de l'acide sulfurique*, op.cit. note 3, p. 321).

¹⁸ E. Sorel, *la fabrication de l'acide sulfurique*, op.cit. note 3, p. 32.

$$p (T - t) = P (\theta_1 - \theta)$$

[bilan thermique partiel entre le bas et la section h]

$$\text{D'où :} \quad - dt/dh = K (p.T - P.\theta_1) \text{ »}$$

A partir d'équations de bilans, là encore emblématiques du génie des procédés, Sorel en déduit une relation qui va lui permettre de simuler d'un point de vue théorique la température à l'intérieur du « Glover » et, à travers les écarts observés avec la réalité, d'interpréter les phénomènes en jeu et maîtriser son fonctionnement.

Après la sortie de son livre, Sorel ne poursuit pas ses travaux sur la fabrication de l'acide sulfurique, bien qu'il publie des articles de synthèse sur le sujet jusqu'en 1895¹⁹. Ceci vraisemblablement parce qu'il n'est plus dans le monde industriel (il a démissionné de Saint-Gobain en 1886) et qu'en termes de recherche académique, les aspects « génie des procédés » sont très loin des préoccupations des chimistes de l'époque. Il va donc changer complètement de domaine et s'intéresser à la distillation, où il aura une activité particulièrement féconde²⁰.

En conclusion, les extraits que nous avons mentionnés relèvent clairement d'un domaine, « le génie des réacteurs »²¹ qui ne verra le jour que près de cinquante ans plus tard à la fin des années 1930. Plus généralement, Sorel apparaît comme un des précurseurs du « génie chimique », discipline qui n'émerge en France qu'à la fin des années 1940 et qui se généralisera dans les années 1980 à l'ensemble des procédés de transformation de la matière pour devenir le « génie des procédés »²². Sorel continue de mettre en œuvre cette approche de modélisation avec le même succès dans les domaines qu'il aborde par la suite, à savoir la distillation, et la combustion des moteurs à alcool. La méconnaissance que l'on a de ses apports tient probablement à cette émergence récente en France du génie chimique et à la difficulté de pouvoir identifier des pionniers très en deçà de cette période et en dehors de la communauté des chimistes, dans le cadre très général des « ingénieurs ».

¹⁹ Voir note 5.

²⁰ Voir notes 1 et 2.

²¹ Voir note 9.

²² Jacques Villermaux, René David, Jean-Léon Houzelot et Daniel Schweich, « Vous avez dit génie des procédés ? », *L'actualité chimique*, mai 1983, pp. 19-27.

pour que l'apport des acides faibles des chambres de queue ne puisse modifier le degré et la température de l'acide en tête quand on vient à en tirer une quantité un peu notable. Nous savons tous qu'on constate une diminution du rendement, dès que la couche d'acide devient trop faible et que le rendement s'améliore dès que l'épaisseur de la couche dépasse 0^m,20.

Nous n'avons pas la prétention de suppléer par les explications données ci-dessus à l'expérience qu'on peut acquérir en surveillant de près et pendant quelques mois un appareil à acide sulfurique. Nous espérons cependant avoir montré qu'il n'y a dans cette fabrication délicate aucune place à l'empirisme, et que tous les soi-disants procédés infaillobles recommandés par quelques vieux fabricants ne peuvent tenir lieu d'une observation éclairée et rigoureuse des différents phénomènes physiques et chimiques présentés par l'appareil.

Sur la vitesse de transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique. — Si, dans chaque section transversale de la chambre, étaient réunies toutes les conditions les plus favorables à la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique, il est clair que la vitesse de transformation serait proportionnelle presque exactement au taux d'acide sulfureux restant dans le mélange qui traverse cette tranche.

On aurait donc, en appelant σ le taux centésimal d'acide sulfureux dans la tranche distante de la longueur l de la tête de la chambre, rapporté à 100 d'acide sulfureux entrant, L la longueur totale de l'appareil, φ le taux final d'acide sulfureux à la sortie :

$$\frac{d\sigma}{dl} = K\sigma,$$

$$\log \sigma = Kl + C^{\text{te}},$$

à l'origine, le taux σ est le taux initial 100 :

$$\log 100 = C^{\text{te}}$$

$$\text{et} \quad \log \frac{\sigma}{100} = Kl.$$

A la distance L il reste un taux φ ; on a donc :

$$\log \frac{\sigma}{100} = Kl,$$

$$\log \frac{\sigma}{100} = \frac{l}{L} \log \frac{\varphi}{100}$$

$$\frac{\sigma}{100} = \left(\frac{\varphi}{100} \right)^{\frac{l}{L}}.$$

Donnons à φ les valeurs 0,2, 0,5, 1, 1,5, 3,4; on en déduira pour la valeur de 6 à différentes distances de la tête :

VALEURS $\frac{l}{m}$	VALEURS DE σ POUR				
	$\varphi = 0,2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 1,5$	$\varphi = 3$
0,0133	92,0	95,2	94,0	94,5	95,3
0,02	88,5	89,9	91,2	91,9	93,2
0,04	78,0	80,9	85,2	84,5	86,9
0,06	69,0	77,7	75,8	77,7	81,0
0,10	55,7	58,9	65,1	63,7	70,4
0,20	28,8	34,7	39,8	45,2	40,6
0,30	15,5	20,4	25,1	28,5	34,9
0,40	8,5	12,1	15,8	18,6	24,6
0,50	4,5	7,1	10,0	12,2	17,5
0,60	2,4	4,1	6,5	8,0	12,2
0,80	0,7	1,4	2,5	3,5	6,0
					7,6

Il est clair que la conception servant de base à ces calculs n'est jamais

Fig. 5.

réalisée : d'après tout ce qui a été dit ci-dessus, le lecteur comprendra aisément que chaque tranche d'un appareil est, rien qu'au point de vue de la température, dans la dépendance des parties précédentes et des dispositions locales de l'appareil qui peuvent influencer sur l'émission de la chaleur. Par suite, il n'est pas possible, une fois l'appareil construit, de mettre chaque tranche dans les conditions les plus favorables à son travail.

Dépendant quelques exemples montreront que l'allure générale des réactions est bien conforme à la loi énoncée.

C'est ainsi que, dans le graphique ci-dessus, on constate une analogie frappante de marche entre les courbes théoriques et les tracés déduits des analyses faites par MM. Lunge et Naef à Utikon. Nous avons figuré le tracé correspondant à une bonne marche (perte 0,4 de soufre), et à une très mauvaise marche (perte 5,7 de soufre).

M. Naef a publié ultérieurement les résultats d'études analogues faites à Widnes, chez MM. Sullivan et Co, sur deux appareils d'un type bien distinct du précédent, et les résultats de la comparaison sont encore plus satisfaisants¹.

Les appareils étudiés à Widnes consistent en deux batteries de fours et deux tours de Glover qui alimentent isolément deux tambours de tête et deux grands des chambres, puis les gaz viennent se mélanger dans une seconde chambre et se rendent au condenseur de Gay-Lussac. Le tracé ci-joint représente la courbe théorique correspondant à une perte de 1 pour 100 d'acide sulfureux et les dosages observés dans deux observations (fig. 6).

A l'usine de l'Oseraie, nous avions obtenu des résultats analogues, mais, comme nous n'observons que la décroissance du taux d'oxygène, nous n'avons pas des chiffres aussi probants que ceux qui sont reproduits ci-dessus.

On peut donc admettre que la courbe théorique tracée d'après l'hypothèse admise ci-dessus représente bien l'allure générale des réactions.

On voit, dès lors, qu'à un léger ralentissement de la fabrication en tête de la première chambre correspond une augmentation considérable de la fabrication vers la tête de la deuxième chambre, et une perte notable de soufre en queue. On comprend, par suite, que les variations de la température doivent être beaucoup plus sensibles dans la seconde moitié de la chambre que dans la première pour un léger dérangement.

On voit également que, pour réduire les pertes de soufre en queue, il faut rendre une très grande activité à la tête de la chambre et par suite y introduire rapidement beaucoup de produits nitreux. On guérit en effet plus économiquement un accident en rendant très nitreuse la tête de la chambre, puis revenant doucement à l'introduction normale, qu'en maintenant longtemps un écoulement d'acide nitrique un peu plus fort que l'écoulement normal.

Des observations de MM. Lunge et Naef on conclut que le taux d'acide sulfureux décroît d'abord très rapidement et cela jusque vers le milieu de la première chambre, en suivant très sensiblement la loi théorique; puis qu'il varie peu jusqu'au bout de la première chambre. En passant par le tuyau qui rejoint

1. *Chemische Industrie* 85, p. 235.

la première et la seconde chambre, les gaz présentent une nouvelle période d'activité, puis les réactions se ralentissent et on constate une nouvelle reprise après le tuyau qui réunit la seconde et la troisième chambres.

Fig. 6.

Cette observation que l'on peut répéter, croyons-nous, dans tous les appareils, quelle que soit leur forme et quelle que soit la production des chambres par mètre cube, mérite d'être prise en considération.

On a attribué cette influence des tuyaux de communication sur la rapidité des réactions à la perfection du mélange qu'ils déterminent en forçant les gaz à passer par un espace restreint. Nous ne croyons pas que cette raison soit très faibles quelle que soit la position de la prise d'échantillon.

Dans l'appareil étudié à Utikon, on a fait dans la chambre des analyses simultanées des gaz aux points II, III, IV (voir la figure de la page 350). On a trouvé :

Là encore, les différences de composition sont peu sensibles. On trouve au centre un peu plus d'oxygène et d'acide sulfureux que vers la paroi ; mais les différences sont très faibles, et le mélange est très intime.

Ces données montrent que la composition de l'atmosphère présente une grande homogénéité dans chaque section transversale de la chambre, et de plus que le mélange des gaz riches provenant des fours et de l'atmosphère de la chambre se fait très rapidement près du tuyau d'arrivée.

De ces données on doit conclure que le mélange des gaz en tous les points d'une section transversale des chambres est très intime, et que par suite l'hypothèse de Schwarzenberg sur le mouvement des gaz par couches horizontales descendantes est sans fondement ; on doit également rejeter comme non fondées les explications admises d'habitude pour rendre compte de l'influence des tuyaux de communication, et qui reposent toutes sur le mélange mécanique des diverses veines gazeuses dans une section rétrécie.

La cause du ralentissement des réactions dans la queue des chambres et de la reprise dans la tête des chambres suivantes après la traversée d'un tuyau nous paraît bien simple.

Nous avons vu, en effet, que, dans la première chambre, les réactions sont d'abord très rapides, puis qu'elles se ralentissent ; mais nous avons vu également que la température, prise à une hauteur de 1^m,50, varie peu de la tête à la queue de la chambre : nous avons reconnu également que, dans une chambre qui ne reçoit pas un excès de vapeur en tête, on constate une diminution de concentration des gouttes intérieures depuis la tête jusqu'à la queue. Tous ces faits sont parfaitement concordants. En tête la température s'élève fortement par suite de l'intensité des réactions, et le rayonnement des parois est insuffisant pour faire équilibre à cet accroissement de température. Par suite, à mesure qu'on s'éloigne de la tête de la première chambre, la température décroît moins vite que le taux d'acide sulfureux.

Or, comme l'acide ruisselant sur la paroi est maintenu à un degré sensiblement constant, et qu'il reste à une température presque fixe ; comme, d'autre part, l'acide formé à l'intérieur diminue en quantité, la quantité de vapeur d'eau pouvant exister dans l'atmosphère, ne rencontrant plus une quantité d'acide sulfureux considérable, empêche la formation d'acide concentré, et, par suite, s'oppose à la fixation de produits nitreux en aussi grande abondance qu'en tête, voir le tableau relatif à l'appareil D (page 355). De plus, nous savons que, lorsque la concentration de l'acide sulfureux descend au-dessous d'une certaine limite, il y a une température critique où la présence de l'acide sulfureux non seulement empêche la réoxydation des produits nitreux et leur fixation sur l'acide sulfureux, mais réduit l'acide nitreux qui peut exister en dissolution. Il y a donc transport moins rapide des produits nitreux, et par suite diminution de la production.

Ainsi l'incapacité des surfaces métalliques de dissiper par le rayonnement toute la chaleur développée en tête est la cause déterminante de l'arrêt des réactions dans la partie postérieure des grandes chambres.

Lorsque les gaz arrivent en queue d'une chambre et s'approchent des ri-

	IV					III					II				
	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e
Oxygène	9,63	5,15	6,68	5,98	6,57	10,57	5,62	6,07	»	6,27	8,45	5,18	6,04	5,42	6,27
Azote	89,90	92,05	91,28	92,64	91,77	88,89	92,26	91,84	»	91,70	90,64	92,47	91,90	95,17	91,76
Acide sulfureux	0,47	2,28	1,86	1,20	1,86	0,73	1,98	1,94	»	2,05	0,91	2,18	1,88	1,20	1,97
Bioxyde d'azote	»	0,05	0,07	0,06	»	»	0,06	0,06	»	»	»	0,06	0,06	0,06	»
Acide nitreux	»	0,10	0,12	0,12	»	»	0,09	0,09	»	»	»	0,11	0,12	0,14	»

Si l'on tient compte des difficultés de l'analyse, on peut considérer que les différences constatées dans la composition des gaz sont absolument négligeables.

Pour vérifier ce fait, MM. Lunge et Naef ont fait des prises d'échantillons dans l'axe de la chambre en X aux mêmes niveaux que ceux qui correspondent aux points placés vers la paroi et désignés par les chiffres romains II, III, IV. Ils ont observé simultanément dans les six points ainsi déterminés d'une même section transversale :

	HAUT				MILIEU				BAS			
	PRÈS DE LA PAROI		À L'INTÉRIEUR		PRÈS DE LA PAROI		À L'INTÉRIEUR		PRÈS DE LA PAROI		À L'INTÉRIEUR	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Oxygène	7,54	»	7,12	»	7,76	»	7,56	»	6,95	»	7,50	»
Azote	90,45	»	91,07	»	89,98	»	90,78	»	90,71	»	90,85	»
Acide sulfureux	2,05	2,20	1,66	1,96	2,08	2,05	1,67	1,82	2,18	2,04	1,58	1,95
Bioxyde d'azote	0,08	»	0,08	»	0,08	»	0,10	»	0,07	»	0,08	»
Acide nitreux	0,12	»	0,08	»	0,11	»	0,09	»	0,07	»	0,08	»

deux de queue, ils s'y refroidissent, puisqu'ils rencontrent une plus grande surface métallique exposée au rayonnement; le refroidissement est encore plus énergique dans le tuyau de communication, et se continue en tête de la chambre suivante. Se refroidissant et se contractant, les gaz deviennent incapables de contenir la même quantité de vapeur d'eau; celle-ci se condense, dilue l'acide qui existe en suspension et fait dégager une grande partie des produits nitreux dissous; dans les régions antérieures l'atmosphère devenant subitement plus nitreuse, les phénomènes d'oxydation reprennent de l'intensité et la fabrication redevient plus énergique, pour se ralentir de nouveau sous l'influence des mêmes causes que dans la première chambre.

On doit donc observer la succession suivante de phénomènes :

En tête, par suite d'un apport continu de produits nitreux et par suite de la richesse des gaz, fabrication énergique, formation à l'intérieur d'acide sulfurique concentré et en quantité abondante qui, partiellement entraîné vers la paroi, se dilue et cède un poids relativement grand de produits nitreux activant l'oxydation de l'acide sulfureux.

Peu à peu la réaction se ralentit, à cause de la diminution du taux d'acide sulfureux; de plus la température ne baisse que très peu par suite de l'incapacité des parois à rayonner toute la chaleur produite dans les régions antérieures et emmagasinée par les gaz : pour ces deux raisons, l'acide de l'intérieur baisse de degré, la circulation des gaz devient plus lente, leur richesse nitreuse diminue, donc les transports d'oxygène se ralentissent, et la vitesse d'oxydation de l'acide sulfureux devient de plus en plus faible.

Ces phénomènes s'accroissent jusqu'à ce que le développement superficiel de la chambre augmente relativement à son cube, et, dès lors, un excès d'acide nitreux est mis en liberté et les réactions s'accroissent malgré l'appauvrissement de l'atmosphère.

On peut conclure de là, comme plusieurs fabricants l'ont déduit de données pratiques, que, pour obtenir une transformation active de l'acide sulfureux en acide sulfurique, il convient de ne pas exagérer les dimensions des appareils; et qu'après une première chambre suffisamment vaste pour assurer une homogénéité convenable au courant gazeux, il vaudrait mieux disposer plusieurs petites chambres que deux grandes. On est donc ramené au type primitif, mais en modifiant la destination et les dimensions relatives des compartiments.

Imaginons en effet deux appareils ayant même périmètre transversal, et marchant dans des conditions identiques au point de vue de l'alimentation en acide sulfureux, oxygène, vapeur d'eau et produits nitreux; mais supposons que l'un soit double de l'autre et reçoive deux fois plus de gaz. Comparons les productions à distance égale de la tête de l'appareil, en prenant pour base les données du calcul ci-dessus, qui, nous l'avons vu, sont d'accord avec les résultats pratiques, pour la production en tête. Le premier dixième de la plus grande chambre produira $\frac{a}{100} (100 - 58,9) = a \times 0,411$. Le même volume représentera un cinquième de la première chambre du second appareil. Il s'y produira donc $\frac{a}{2} \times \frac{100}{100} (100 - 54,6)$, soit $a \times 0,527$. Pour que le rayonnement des

parois fasse équilibre à la chaleur dégagée dans les parties considérées des deux appareils, il faut que la différence des températures de la paroi et de l'extérieur soit plus grande dans le premier que dans le second; dans le rapport $\frac{411}{527} = 4,26$. Si la température à la paroi du plus petit appareil est 55°, la température extérieure étant 15°, c'est-à-dire si l'excès de température de la paroi sur celle de l'air ambiant est 40°, la température à la paroi du plus grand devra être, à la même distance de l'entrée, $15 + 40 \times 4,26 = 65,4$.

Ainsi, à production égale par mètre cube, une grande chambre sera forcément plus chaude en tête qu'une petite, et la marche sera plus difficile, si on laisse toutes les conditions égales. Mais on pourra rétablir les conditions favorables d'un bon travail en augmentant les causes de refroidissement, c'est-à-dire en donnant un plus grand développement superficiel.

Imaginons de même deux chambres identiques de 4500 mètres cubes par exemple, l'une produisant 2 kilogrammes par mètre cube, soit 9000 kilogrammes SO_2 , l'autre 3%,5 soit 15750 kilogrammes. La production dans chaque section de tête devra être sensiblement proportionnelle à la production totale, et une fois le régime permanent établi, le rayonnement des parois faisant exactement équilibre à la chaleur développée dans les réactions, les parois de la seconde chambre devront être beaucoup plus chaudes que celles de la première. Admettons que les parois de la première soient à 40°, l'air étant à 15, celles de la seconde seront à $15 + (40 - 15) \times \frac{15750}{9000} = 58,75$. C'est en effet sensiblement ce que l'on trouve.

Pour que la réoxydation des produits nitreux puisse être favorisée par la présence d'acide sulfurique en suspension dans l'atmosphère intérieure, il faudra donc que l'acide des gouttes intérieures soit d'un degré plus élevé dans la chambre la plus active et que la tension nitreuse soit plus forte, c'est-à-dire qu'il doit y avoir un plus grand stock de produits nitreux en roulement.

On conçoit également l'utilité de réunir la ou les premières chambres aux suivantes par des tuyaux d'un grand développement, afin d'activer le refroidissement nécessaire à la bonne marche de l'appareil (Pl. 18). On peut même dans certains cas remplacer une des chambres de queue en réparation par un tuyau refroidi par un courant d'eau : le refroidissement est très énergique, 0°,01 par mètre carré et par seconde et pour une différence de 1° C. entre l'intérieur et l'extérieur.

Il est bien entendu que ces considérations ne s'appliquent qu'à des appareils à grande production¹.

1. M. F. Hurter a publié, sous le nom de *Théorie dynamique de la fabrication de l'acide sulfurique*, une étude très développée de cette même question.

Il prend pour base de ses calculs les deux points suivants :

1° Les molécules gazeuses sont constamment en mouvement;

2° Les combinaisons chimiques ne peuvent s'opérer entre des molécules qui se trouvent à une distance sensible les unes des autres.

Considérant un système contenant a molécules de nature A, b molécules de nature B..., pre-