

DESTRUCTION ET VALORISATION COMPLÈTE DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ H₂S PAR DES PROCÉDÉS PLASMA-CHIMIQUES

A. Czernichowski, P. Jörgensen, H. Lesueur, J. Chapelle, K. Meguernes

► **To cite this version:**

A. Czernichowski, P. Jörgensen, H. Lesueur, J. Chapelle, K. Meguernes. DESTRUCTION ET VALORISATION COMPLÈTE DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ H₂S PAR DES PROCÉDÉS PLASMA-CHIMIQUES. Journal de Physique Colloques, 1990, 51 (C5), pp.C5-65-C5-71. <10.1051/jphyscol:1990509>. <jpa-00230807>

HAL Id: jpa-00230807

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00230807>

Submitted on 1 Jan 1990

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

DESTRUCTION ET VALORISATION COMPLÈTE DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ H₂S PAR DES PROCÉDÉS PLASMA-CHIMIQUES

A. CZERNICHOWSKI, P. JÖRGENSEN, H. LESUEUR, J. CHAPELLE
et K. MEGUERNE⁽¹⁾

*Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés (GREMI),
Université d'Orléans, 45067 Orléans Cedex 2, France*

Résumé - Les mélanges H₂S + CO₂ sont intégralement transformés en soufre, l'hydrogène et le monoxyde de carbone dans des réacteurs plasma-chimiques (arcs électriques à forte intensité ou décharges glissantes à haute tension) travaillant à pression atmosphérique.

Abstract - Hydrogen sulfide mixed with carbon dioxide is totally transformed to the sulphur, hydrogen and carbon monoxide in plasma-chemical reactors (high intensity electric arc or gliding high tension electric discharges) under atmospheric pressure.

1 - INTRODUCTION

Il existe dans la nature d'importantes quantités d'hydrogène sulfuré H₂S principalement mélangé dans le gaz naturel lui même très abondant sur notre planète. Les gaz contenant plus de 1 % H₂S avec plus de 2 % de CO₂ constituent environ 30 % des réserves mondiales estimées en 1986 à 100 Tm³ /1/. Dans certains cas, les teneurs en H₂S peuvent atteindre 22,5 % (Astrakhan, URSS). Avant commercialisation, le gaz naturel doit subir une désulfuration généralement effectuée par une absorption-désorption avec notamment l'utilisation d'éthanolamines suivie du procédé Claus. Par exemple, on extrayait en 1987 près de 2 800 tonnes par jour de H₂S dans le gaz de Lacq (15 % de H₂S et 9 % de CO₂).

Le pétrole peut également contenir jusqu'à 5 % en masse de soufre sous forme de composés sulfurés dont une partie est extraite au cours des différentes opérations de raffinage; ainsi en 1987, on récupérait en France près de 1 200 tonnes de H₂S par jour provenant de l'hydro-désulfuration catalytique des produits pétroliers. Lorsque l'hydrogène nécessaire à l'hydro-désulfuration ou à l'hydro-craquage fait défaut, on a recours au vapo-reformage, opération délicate et coûteuse qui nécessite 4 kg de produits pétroliers sans soufre pour obtenir 1 kg d'hydrogène.

Au total, environ 1,45 millions de tonnes de H₂S, gaz très toxique, sont produites actuellement, par an, en France.

Les autres sources principales d'H₂S, naturelles ou industrielles, sont

- gaz des cokeries ou provenant de la gazéification du charbon,
- produits de pyrolyse des pneus,
- rejets de l'industrie du papier et du rayon,
- métallurgie,
- fermentation des déchets (biogaz),
- méthane stocké sous terre,
- opérations de pompage du pétrole,
- géothermie.

⁽¹⁾ Adresse actuelle : Université, 15000 Tizi Ouzou, Algérie

La teneur en H₂S dans les gaz non condensables géothermiques (dont la matrice est le CO₂) est jusqu'à :

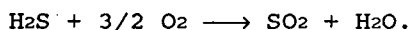
0,9 % à Bouillante (Guadeloupe)	6 % à Geysers (USA)
3,6 % à Cerro Prieto (Mexique)	6 % à Wairakei (Nouvelle Zélande)
4 % à Larderello (Italie)	12 % à Matsukawa (Japon)
4,7 % dans la région parisienne	36 % à Onikobé (Japon)

La situation est particulièrement préoccupante à Larderello où 6 tonnes environ de H₂S sont dégagés par heure dans l'atmosphère (14 kg de H₂S par 1 MWh d'énergie électrique produite à partir de la vapeur géothermale).

2 - PROCEDES INDUSTRIELS DE TRAITEMENT DE L'H₂S

2.1 - PROCEDE CLAUUS

Ce procédé est pratiquement le seul utilisé depuis 1890 pour transformation thermo-catalytique de H₂S en soufre et en H₂O selon deux réactions successives dans lesquelles un tiers du H₂S concentré est transformé en SO₂ en présence d'oxygène ou d'air à une température au moins égale à 900 °C :



Le H₂S en excès réagit ensuite partiellement avec SO₂ suivant la réaction :



La condensation du soufre et la conversion catalytique du mélange dilué H₂S + SO₂ se poursuit ensuite dans un ou plusieurs étages.

L'utilisation d'un étage thermique d'oxydation de H₂S en SO₂ n'est possible que pour des concentrations importantes en H₂S dans le gaz "acide" qui dans la plupart des cas contient du CO₂; par exemple, un gaz à traiter ne doit pas contenir plus de 12 % NH₃, 8 % CO₂ et 3 % d'hydrocarbures (les composants tels que NH₃ et CO₂ sont difficiles à séparer). C'est pourquoi certains gaz résiduels contenant une certaine quantité de H₂S sont rejetés directement dans l'atmosphère sans être traités.

2.2 - AUTRES METHODES

Autres procédés (Stretford, Ferrifloc, Sulfurex DOW, "burner-scruber", "catalyst-scruber", Peabody-Xertic, EIC, Cuprosul, "ozone process", "hydrogen peroxide", Wackenroder, ...) utilisés dans l'industrie pour la destruction de l'hydrogène sulfuré contenu en faible concentration dans les gaz, sont tous basés sur des réactions d'oxydation en phase aqueuse qui aboutissent à la formation d'eau et de soufre ou d'acide sulfurique et des sels correspondants. Ces réactions doivent souvent être assistées par des catalyseurs spécifiques. Tous les procédés en présence de systèmes oxydo-réducteurs utilisent des solutions agressives. Il s'en suit un coût élevé d'investissement, de maintenance et de consommation de réactifs chimiques divers avec tous les problèmes d'environnement créés par le rejet des produits de fin de réaction.

3 - TENTATIVES DE VALORISATION COMPLETE DE L'H₂S

Les techniques actuellement utilisées pour détruire H₂S transforment tout l'hydrogène de la molécule H₂S en H₂O, alors que l'hydrogène qui est faiblement lié au soufre (l'enthalpie standard de décomposition de H₂S est de 20 kJ/mol ou 0,25 kWh/Nm³ soit 12 fois inférieure de celle

d'H₂O) pourrait être récupéré moyennant une faible dépense d'énergie. En effet, les avantages économiques d'une telle récupération de l'hydrogène ont été reconnus dès 1975 et quelques procédés thermiques ou chimiques proposés. Mais ...

- La décomposition thermique de H₂S atteint seulement 14,4 % à 1200 K sous pression atmosphérique et 26 % sous 0,13 bar /2/.
- Une décomposition hétérogène en présence de certains sulfures et polysulfures alcalins /3/ ne peut pas être appliquée en présence de vapeur d'eau et/ou de CO₂ à cause des instabilités de ces sulfures.
- Le procédé complexe /4/, utilisant des réactions sous pression avec le N-méthyle 2-pyrrolidone, l'anthraquinone et de l'hydroquinone nécessite des temps importants et l'emploi de réactifs très particuliers qui rendent pratiquement impossible toute exploitation industrielle.

Par ailleurs, les quelques procédés électriques (décharges, arcs) décrits dans la littérature ne semblent pas être bien adaptés pour traiter industriellement des masses importantes de gaz avec notamment l'utilisation d'alimentations électriques de forte puissance :

- Une décharge de radio-fréquence sous 0,3 - 0,8 Torr provoque la décomposition de 5 à 15 % du H₂S /5/ mais la source d'énergie électrique et les conditions de travail sous vide ne permettent pas la mise en oeuvre de ce procédé dans l'industrie.
- Dans une décharge de très haute fréquence (2,4 GHz, 1 - 1,5 kW, 30 - 200 Torr) on peut obtenir un taux de décomposition de H₂S de 45 % avec un rendement énergétique d'environ 30 % /6/. Pour les mêmes raisons que dans le cas précédent, ce procédé est difficilement utilisable pour les applications industrielles.
- Le bilan d'énergie dans une décharge capacitive de 40 MHz de 0,6 à 2 kW dissipée dans le plasma sous 60 - 70 Torr montre qu'il faut seulement 1,2 kWh par Nm³ d'H₂S pour atteindre un degré de décomposition proche de 100 % , par suite du déséquilibre thermodynamique existant dans cette décharge /7/. Ce procédé n'est pas non plus utilisable industriellement.
- Un brevet /8/ propose la décomposition de l'hydrogène sulfuré en soufre et hydrogène dans un plasma en recommandant l'utilisation de l'hydrogène comme gaz caloporteur; aucun exemple concret n'est donné concernant la mise en oeuvre de cette méthode.

4 - VALORISATION COMPLETE DE H₂S

4.1 - REACTEUR A ARC ELECTRIQUE CONTROLE

Ayant pris conscience des problèmes industriels et écologiques posés par l'hydrogène sulfuré nous avons cherché à réutiliser un réacteur plasma-chimique mis au point pour la production du gaz de synthèse (H₂ + CO) à partir du méthane /9-12/.

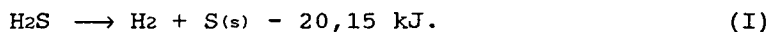
Au lieu de chercher à dissocier le H₂S nous avons expérimenté un procédé nouveau dans lequel des gaz riches en hydrogène et/ou en monoxyde de carbone sont produits à partir de la réaction de H₂S avec le CO₂ et/ou CH₄ dans un arc électrique contrôlé fonctionnant à la pression atmosphérique ou à des pressions plus élevées /13, 14/. En effet, le gaz carbonique est souvent présent soit avec l'hydrogène sulfuré dans la nature soit dans l'industrie comme un déchet non-valorisable.

Dans notre dispositif expérimental, le transfert de l'énergie nécessaire au développement et à l'entretien des réactions chimiques est possible quelque soit la nature du milieu réactionnel et des réactions (endo- ou

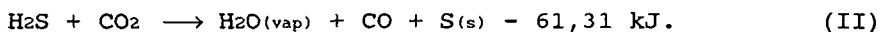
exo-thermiques) envisagées. L'énergie injectée satisfait le bilan enthalpique et assure un flux de particules ionisées ou excitées suffisant pour entretenir un processus réactionnel hors équilibre thermodynamique. La possibilité de contrôler l'énergie électrique injectée dans le milieu réactionnel est un paramètre supplémentaire qui permet, compte tenu de la stoechiométrie du milieu, de mieux approcher la composition finale recherchée, en agissant notamment sur la pression et sur la température des gaz de sortie.

Ce procédé permet notamment d'obtenir, dans les régions qui prolongent les jets des torches à plasma, des gaz riches en hydrogène et en CO dans des domaines étendus de températures et pressions à partir de l'hydrogène sulfuré pur ou bien mélangé à d'autres gaz (CO₂, CH₄) suivant les différentes réactions présentées ci dessous (les enthalpies de ces réactions endothermiques à 298 K et sous 1 atm sont rapportées à 1 mole d'H₂S) :

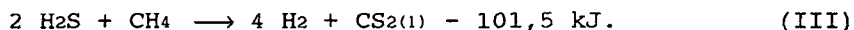
- Réaction de décomposition de H₂S en soufre et hydrogène :



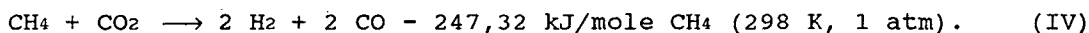
- Réaction de H₂S avec CO₂ qui fournit de l'oxyde de carbone CO :



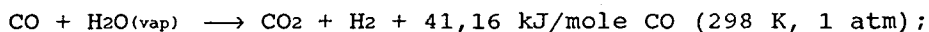
- En présence de méthane CH₄, on obtient des gaz réactifs riches en hydrogène et en vapeur de sulfure de carbone CS₂ :



- Avec des mélanges H₂S, CO₂ et CH₄, on peut produire des gaz réactifs contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone à partir des réactions compétitives (I), (II) et aussi la réaction :



On peut remarquer que H₂ et CO, sont en quelque sorte équivalents, car une réaction exothermique ("shift") relativement facile à mettre en oeuvre industriellement permet de passer de l'un à l'autre par l'intermédiaire de la vapeur d'eau :



on peut récupérer l'hydrogène en retirant CO₂ par lavage ou par compression-décompression.

La partie principale (Fig. 1) du dispositif permettant la mise en oeuvre du procédé à arc /13,14/ est une torche à plasma alimentée en courant continu et pouvant fonctionner avec différents gaz plasmagènes : Ar, CO₂, H₂, H₂O, ou leurs mélanges. Le gaz à traiter est introduit dans le jet de plasma par une buse intermédiaire. Après avoir été soumis dans une chambre de réaction à un arc électrique entre une électrode de la torche à plasma et une électrode de transfert, il est ensuite dirigé dans un réacteur à parois froides qui joue le rôle de piège à soufre. La tension appliquée à l'arc de transfert de l'ordre d'une centaine de volt dépend beaucoup de la nature des gaz injectés. Les gaz de sortie sont analysés par chromatographie.

Les oscillogrammes de tension et de courant de l'arc transféré en présence d'H₂S montrent des instabilités électriques («-coupures») d'une durée de 0,1 ms dues à la disparition rapide d'électrons dans ce milieu très réactif; un cas semblable a été déjà observé dans un arc électrique de méthane /9, 10/.

Une première expérience effectuée en faisant fonctionner la torche à plasma à l'argon avec une puissance de l'ordre 2 kW a montré que sans arc transféré et avec un débit de H₂S injecté égal au débit d'argon de la torche, le taux de décomposition de H₂S était faible (31 %).

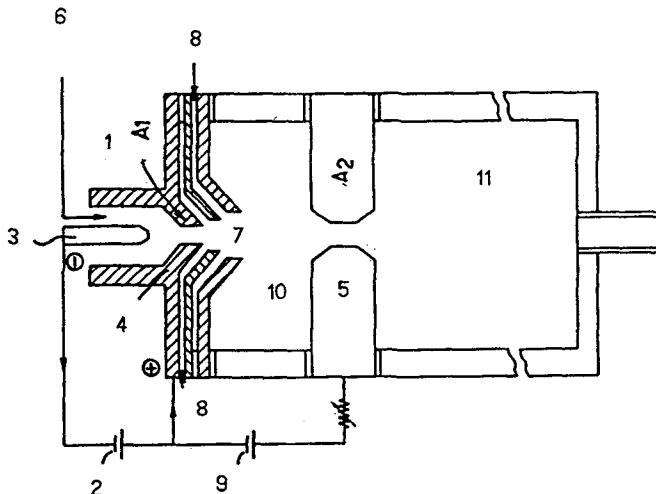


Fig. 1 - Coupe de l'électro-réacteur à arc contrôlé; 1 - torche à plasma, 2 - générateur électrique, 3 - cathode, 4 - anode de la torche à plasma et la buse d'entrée, 5 - anode de transfert et la buse de sortie, 6 - entrée de gaz plasmagène, 7 - système d'injection, 8 - entrée de gaz contenant du H₂S, 9 - générateur électrique, 10 - chambre de réaction, 11 - volume d'expansion et l'échangeur thermique.

Fig. 1 - Schematic view of the controlled arc reactor: 1 - plasma torch, 2 - power supply, 3 - cathode, 4 - anode of the plasma torch and entry nozzle, 5 - transfer anode and exit nozzle, 6 - plasma forming gas entry, 7 - injection system, 8 - H₂S containing gas entry, 9 - power supply, 10 - reaction chamber, 11 - expansion chamber and heat exchanger.

En présence d'arc transféré et avec une puissance supplémentaire de l'ordre de 4 kW le taux de décomposition de H₂S peut atteindre 63 % .

On obtient des taux de décomposition encore plus intéressants avec les mélanges H₂S + CO₂ :

Expérience	3	4	5
Rapport molaire CO ₂ /H ₂ S à l'entrée	0,44	0,87	1,75
Volume total des gaz (l/min) à l'entrée	12,5	12,5	13,8
Taux de conversion de H ₂ S (%)	64,4	76,3	99,1
Rapport molaire CO/H ₂ à la sortie	0,46	1,67	17,5

En présence de H₂S, CH₄ et CO₂ la composition finale du mélange gazeux dépend du rapport initial des concentrations des gaz entrant. Lorsque la concentration en CO₂ est insuffisante pour satisfaire à la fois la réaction II et la réaction IV, l'oxydation partielle de H₂S suivant la réaction II devient préférentielle. Par exemple, pour un mélange à traiter contenant H₂S, CH₄ et CO₂ dans les proportions molaires 1,2 : 1,7 : 1, on constate que 73 % de H₂S a été décomposé pour seulement de 10 % de CH₄. Par contre avec un excès de CO₂, les deux gaz H₂S et CH₄ sont entièrement décomposés.

Actuellement dans le cadre d'une expérience de laboratoire réalisée avec un réacteur à arc sans préchauffage des gaz entrants et sans récupération de chaleur, l'énergie électrique consommée est de 7 kWh par 1 Nm³ de H₂S traité suivant la réaction II. Tenant compte du prix de CO et du soufre obtenu, le procédé commence à devenir intéressant à partir d'une consommation de 4 kWh/Nm³ H₂S.

4.2 - TRAITEMENT DU H₂S DANS UN REACTEUR A DECHARGES GLISSANTES

Un réacteur plasma-chimique pour le traitement du H₂S a été conçu autour du principe des décharges électriques glissantes triphasées caractérisées par des tensions de fonctionnement élevées (quelques centaines kV) et des courants relativement faibles (20 A au maximum).

Ce dispositif de génération de plasmas basse température, dont le principe est montré sur la fig. 2 /15/, contient une buse soufflant un gaz à traiter dans un espace entre au moins deux électrodes divergentes disposées de manière à ce que le gaz circule le long d'elles. Ainsi les pieds d'accrochage des décharges (éclatant à l'endroit où la distance entre les électrodes est la plus faible) glissent sur ces électrodes puis disparaissent pour réapparaître de nouveau à l'endroit initial. Le processus est séquentiel et on constate une durée de vie d'une décharge comprise entre 5 et 20 ms en fonction de la vitesse du gaz.

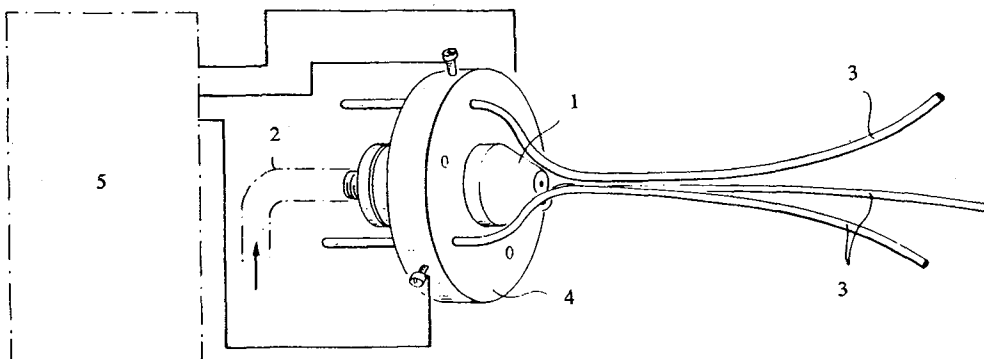


Fig. 1 - Schéma de l'électro-réacteur à décharges glissantes; 1 - buse d'injection de gaz, 2 - alimentation en gaz, 3 - électrodes, 4 - support isolant, 5 - alimentation électrique HT.

Fig. 1 - Schematic view of the gliding discharges reactor: 1 - gas entry, 2 - gas supply, 3 - electrodes, 4 - insulating support, 5 - HT power supply

Les décharges glissantes ont des caractéristiques variables depuis l'instant où elles sont initiées, jusqu'à leur extinction avec en particulier des dissipations d'énergie qui vont croissantes au cours du temps et qui peuvent atteindre des valeurs comparables à celles du régime d'arc. La forme des électrodes, leur nombre, le débit de gaz et les caractéristiques de l'alimentation électrique - ce paramètres permettent le contrôle des décharges individuelles ainsi que de la puissance électrique instantanée dissipée dans le milieu /16/.

Ces décharges glissantes peuvent être utilisées pour traiter toute sorte de mélanges gazeux (oxydants, réducteurs, très réactifs) à la pression atmosphérique ou à des pressions élevées et permettent d'obtenir à basse température des volumes plasma relativement importants. La plupart des réactions chimiques ne nécessitent pas de température très élevée, ni des grandes densités d'énergie obtenues dans les arcs électriques traditionnels.

Un dispositif tri-phasé fonctionnant à une puissance comprise entre 1 et 8 kW sans être refroidi a été utilisé pour détruire et valoriser H₂S /17/ présent dans le gaz carbonique dans un rapport de concentration typique pour les gaz géothermaux et égal à 1/40. Nous avons pu transformer H₂S à plus de 99,8 % moyennant une dépense énergétique de 0,6 kWh par Nm³ de mélange.

Dans le cas d'un mélange de vapeur d'eau, de H₂S et CO₂ (1000 ppm de H₂S, rapport [CO₂]/[H₂S] = 40) correspondant à la vapeur géothermale dite "haute énergie", nous sommes parvenus à une destruction quasi-complète de H₂S avec seulement une puissance électrique de 0,8 kW pour un débit de 4,2 m³/h.

5 - CONCLUSION

Le procédé original à décharges glissantes que nous proposons, permet non seulement une destruction quasi totale de l'hydrogène sulfuré mais également sa valorisation complète moyennant un faible investissement, sous forme d'hydrogène ou de gaz de synthèse (H₂ + CO) à des températures et pressions présentant de l'intérêt pour diverses applications.

Ce dispositif de faible encombrement est adapté pour détruire aussi bien des grosses quantités de H₂S concentré (industrie du gaz et du pétrole, géothermie) que de faibles quantités de H₂S pur ou mélangé à d'autres gaz qui ne permettent pas utilisation des procédés traditionnels.

BIBLIOGRAPHIE

- /1/ Gadon, J.L., Revue de l'IFP 42 (1987) 685.
- /2/ Bandermann, F. et Harder, K.B., Int. J. Hydr. Energy 7 (1982) 471.
- /3/ Chivers, T. et Lau, C., Int. J. Hydrogen Energy, 10 (1985) 21.
- /4/ Plummer, M.A., Hydrocarbon Processing, (April 1987) 38.
- /5/ Nicholas, J.E., Amodio, Ch.J. et Baker, M.J., J. Chem Soc., Faraday Trans. 1, 75 (1979) 1868.
- /6/ Arizov, R.I., Vakar, A.K., Zhivotov, V.K., Krasheninnikov, E.G., Krotov, M.F., Malkov, S.Yu., Novikov, G.I., Potapkin, B.V., Rusanov, V.D. et Fridman, A.A., Zh. Techn. Fiz. 55 (1985) 79.
- /7/ Krasheninnikov, E.G., Rusanov, V.D., Sanyuk, S.V. et Fridman, A.A., Zh. Techn. Fiz. 56 (1986) 1104.
- /8/ Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG, Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff, DE 3 526 787 (26.07.1985).
- /9/ Jörgensen, P., Chapelle, J. et Czernichowski, A., Procédé de production de gaz réactifs riches en hydrogène et en oxyde de carbone dans un post-arc électrique, BF 2 593 493 (28.01.1986).
- /10/ Jörgensen, P., Chapelle, J., Czernichowski, A. et Meguernes, K., Proc. 8th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Tokyo (1987) 695.
- /11/ Jörgensen, P., Chapelle, J., Czernichowski, A. et Meguernes, K., Rev. Gén. de l'Electricité, No. 2 (1988) 63.
- /12/ Meguernes, K., Chapelle, J. et Czernichowski, A., Proc. 9th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Pugnuchuso, Italie, 1989, 693.
- /13/ Jörgensen, P., Chapelle, J., Czernichowski, A. et Meguernes, K., Procédé de conversion électrique de l'hydrogène sulfuré en hydrogène et en soufre et appareillage pour la mise en oeuvre de ce procédé, BF 2 620 436 (11.09.1987).
- /14/ Czernichowski, A., Jörgensen, P., Chapelle, J., Meguernes, K., Proc. 9th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Pugnuchuso, Italie, 1989, 687.
- /15/ Lesueur, H., Czernichowski, et Chapelle J., Dispositif de génération de plasmas basse température par formation de décharges électriques glissantes, BF 2 639 172 (17.11.1988).
- /16/ Lesueur, H., Czernichowski, et Chapelle J., Electro-brûleur à arcs glissants, 1er Congrès Européen sur le Génie des Procédés Plasmas Thermiques et le Comportement des Matériaux à Hautes Températures, Odeillo, 12-14 Septembre 1990.
- /17/ Czernichowski, A., Lesueur, H., Czernichowski-Lauriol, I., Fouillac, C. et Chapelle, J., Procédé de traitement électrochimique d'un gaz contenant de l'hydrogène sulfuré, Demandes BF 89 05356 et BEu 90 401080.8.