

ROYAUME DE BELGIQUE

SPF ECONOMIE, P.M.E.,  
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

Office de la Propriété intellectuelle

NUMERO DE PUBLICATION : 1016758A6

NUMERO DE DEPOT : 2005/0432

Classif. Internat. : C01B

Date de délivrance le : 05 Juin 2007

**Le Ministre de l'Economie,**

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 08 Septembre 2005 à 10H45 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

**ARRETE :**ARTICLE 1.- Il est délivré à : ABSIL Félicien  
Rue de la Chapelle 6, B-4623 MAGNEE(BELGIQUE)

un brevet d'invention d'une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : LA PRODUCTION D'HYDROGENE PAR LE TRAITEMENT DES GAZ INDUSTRIELS ASSOCIE A LA DISSOCIATION THERMOCHIMIQUE DE L'EAU.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

**Pour expédition certifiée conforme**Bruxelles, le 05 Juin 2007  
PAR DELEGATION SPECIALE :  
**DRISQUE S.**  
Conseiller  
**S. DRISQUE**  
Conseiller**.be**

LA PRODUCTION D'HYDROGENE PAR LE TRAITEMENT DES GAZ  
INDUSTRIELS ASSOCIE A LA DISSOCIATION  
THERMOCHIMIQUE DE L'EAU

5

Quelles que soient les hypothèses que l'on puisse retenir sur le niveau des réserves de combustibles fossiles, les experts annoncent la fin de l'exploitation du pétrole bon marché vers 2004, 2007 ou 2010, le problème le plus urgent est d'affirmer notre volonté de diminuer notre dépendance énergétique en diversifiant nos source d'énergie et en améliorant notre situation géopolitique.

10

Le choix de l'hydrogène paraît généralement le plus judicieux, il permettrait de faire face aux grands enjeux énergétiques :

- Problèmes environnementaux, en particulier la problématique du réchauffement climatique, son utilisation ne générant pas de gaz à effet de serre, de CO ou d'imbrûlés.
- Sécurité d'approvisionnement face à l'épuisement des combustibles fossiles puisqu'il est présent partout, disponible nulle part mais pouvant être produit à partir de la quasi totalité des énergies primaires. Cette possibilité de production permet d'envisager l'évolution du mixage énergétique de la situation actuelle vers un système intégrant une quantité plus importante de renouvelable.

15

20

Une étude de Shell confirme les hypothèses toujours retenues selon lesquelles les combustibles fossiles joueront un rôle majeur durant encore une bonne partie du XXIème siècle. Par extrapolations de l'évolution récente des consommations, on peut raisonnablement penser que l'augmentation la plus importante concernera les secteurs du résidentiel/tertiaire et du transport, c'est à dire des secteurs très décentrés où la mise en œuvre de procédures de séquestration du CO2 n'est pas techniquement réalisable à un coût économiquement supportable.

25

Il apparaît donc que ces secteurs devront être alimentés en énergie, à terme, par un combustible, issus des trois grandes sources primaires d'énergie

30

( fossile, nucléaire, renouvelable ) :

- L'électricité qui compte tenu des contraintes liées à son transport ne pourra raisonnablement supporter qu'une part de l'augmentation prévisible.

- Un hydrocarbure ou un alcool issu de la biomasse, déjà très partiellement utilisé comme combustible qui verra sa part augmenter mais restera minoritaire face à l'énormité de la demande.
- L'hydrogène qui, dès le début du XXème siècle, était utilisé couramment par le grand public dans le gaz de ville. Si ce mélange d'hydrogène et de CO a été délaissé, c'est en raison de l'extrême toxicité de CO et non à cause de l'hydrogène.

5

L'hydrogène sera peut être le vecteur qui prendra la part la plus importante avant la fin du siècle, avec une bonne part issue de combustible fossile, dans des unités de productions spécifiques de forte capacité, incorporant une fonction de valorisation ou de séquestration du CO<sub>2</sub> qui y sera produit.

10

Pour cela, la production massive d'hydrogène, son stockage et sa distribution devront être parfaitement maîtrisés. Certes, l'hydrogène doit être utilisé avec précaution, mais il n'est pas plus dangereux que le gaz naturel : les risques sont simplement différents.

La production d'hydrogène et son injection dans le réseau de distribution BP du gaz naturel, en attendant de le remplacer complètement, est pour l'instant une solution déjà appliquée dans certaines villes européennes.

15

La capture et la transformation des rejets de combustion des combustibles fossiles, dont on ne pourra se passer pendant longtemps encore, doit être considérée comme un problème prioritaire.

20

La capture du CO<sub>2</sub>, sa transformation en 2CO doit être envisagée comme un moyen de diversification de nos sources énergétiques. Son transport et sa distribution par le biais du réseau existant constitue une solution à brève échéance à notre problème de dépendance énergétique.

#### **Le traitement des gaz industriels :**

25

Issu de diverses fabrications comme celle du gaz d'éclairage ou de cokerie, l'H<sub>2</sub>S ne pouvait jamais être laissé tel quel du fait de sa toxicité. Heureusement, à l'époque, sa valorisation en Soufre élémentaire SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et différents sels, présentait de l'intérêt. Aujourd'hui, seule la transformation massive de l'H<sub>2</sub>S en Soufre est pratiquée par le procédé Claus pour stabiliser ce poison sous forme de Soufre non toxique et d'eau.

30

Cependant, certains gaz dilués ou ayant un débit trop faible ne peuvent pas être acceptés par ce procédé centenaire.

De nos jours, l'importance donnée à la valorisation complète de l'H<sub>2</sub>S par sa dissociation en hydrogène et en soufre commence à s'accroître, ceci pour des gaz

concentrés. Des procédés par plasma alternatifs au procédé Claus, maintenant bien connus des spécialistes, sont proposés pour produire de l'hydrogène et récupérer le soufre à partir des gaz contenant une forte teneur en H<sub>2</sub>S. Des mélanges gazeux contenant de faibles et très faibles concentration de H<sub>2</sub>S sont de plus en plus épurés en raison de nuisances olfactives mais, vu la faible teneur en H<sub>2</sub>S, ces gaz ne peuvent plus être valorisés. On procède alors vers une destruction oxydante vers SO<sub>2</sub> suivie éventuellement d'un captage du produit.

Nous voulons développer un processus de valorisation des produits sulfureux qu'ils se présentent sous la forme de S, de H<sub>2</sub>S, de SO<sub>2</sub>, de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou dans un mélange gazeux.

10

### **Destruction totalement valorisante en Soufre et en Hydrogène**

L'objectif des cycles décrits dans le présent document, est de réaliser la décomposition de l'eau à une température inférieure à celle de la décomposition directe. Des substances chimiques, sont mises en présence, pour au travers d'une série de réactions thermochimiques avec l'eau et entre elles, suivies d'une dissociation ou d'une oxydation brutale d'un non métaux accompagnée d'une opération de reformage, amener à la production d'hydrogène tout en restituant la majorité des substances chimiques initiales.

15

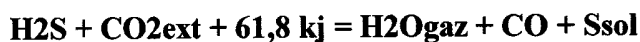
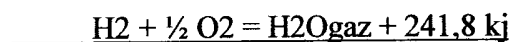
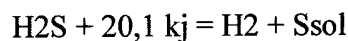
H<sub>2</sub>S est déjà couramment récupéré lors de l'épuration des gaz industriels par la mise en œuvre de procédés parfaitement maîtrisés par les professionnels.

Tout ou partie du CO<sub>2</sub>, contenu dans le gaz de synthèse, sera récupéré et injecté dans la réaction ci dessous sous la désignation CO<sub>2</sub>ext.

20

#### **1- Réaction H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub>**

25



**Ssol est une production propre du cycle**

30

**CO annonce la récupération de CO<sub>2</sub>ext**

Ces réactions seront provoquées dans un échangeur thermique du type représenté Fig 1.

Les composants de cette réactions introduits par 1 de la Fig 1 seront portés à une température supérieure à 450°C de façon à obtenir S gazeux

Ils sortiront par l'ouverture repérée 2 sur la Fig 1 .

Ces deux premières réactions nécessitent un apport de chaleur important qui doit permettre la vaporisation du Soufre.

Grâce à la seconde réaction l'apport de chaleur extérieur sera sensiblement moindre.

5 Le gaz caloporteur sera introduit par l'ouverture 3 de la Fig 1 et sera récupéré à la sortie 4 de la même figure. Il sera produit par :

1- Une cogénération sur le gaz d'échappement, issu de la combustion du gaz épuré réinjecté dans la cokerie

2- un brûleur à gaz naturel mais production de CO<sub>2</sub>

10 3- une torche plasma utilisant l'azote comme gaz plasmagène

4- une torche plasma utilisant l'eau comme gaz plasmagène

5- une torche plasma dont le gaz plasmagène ne génère pas de CO<sub>2</sub>

6- en cogénération sur le système de refroidissement des réacteurs nucléaires nouvelle génération.

15 Dans les éventualités 2, 3, 4 et 5, le gaz caloporteur pourra être récupéré à la sortie 4 et utilisé comme apport de chaleur pour des réactions moins exigeantes au point de vue température pour ensuite être refroidi par pompe à chaleur, tour réfrigérante ou tout autres moyens connus avant d'être réutilisé comme gaz plasmagène.

L'ensemble gazeux « H<sub>2</sub>O + CO + S<sub>gaz</sub> » sera refroidi à moins de 100°C dans un

20 échangeur du type de la Fig 2,, afin d'obtenir H<sub>2</sub>O liquide et le Soufre solide.

Le refroidisseur, dont l'espace N°8 sera préalablement rempli d'eau froide, recevra le mélange gazeux H<sub>2</sub>O + CO + S<sub>gaz</sub> introduit par l'orifice 1 sur la fig 2 tandis que de l'eau à température ambiante sera introduite par le tube central 2.

Cette eau sera pulvérisée dans l'échangeur par les spray N°9 et l'eau résultant de la

25 condensation de l'eau du mélange gazeux et de l'eau de pulvérisation se retrouveront en 8 où elle séparera le Soufre 11 qui y aura précipité du CO resté gazeux et évacuer par la sortie N°3. Un broyeur N° 10 réduira les cristaux de Soufre précipité afin que récoltés

dans le filtre N°7, ils puissent être extrait par la vis d'Archimède N°6 . La vis

d'Archimède est, éventuellement, percée de petits trous laissant écouler l'eau dans le

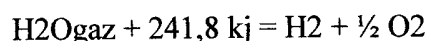
30 tube N°12 qui l'entoure et qui ramène dans l'espace 8. Un trop plein N°5 complètera l'installation tandis que le N°4 veillera au niveau d'eau minimum.

**Ssol est récupéré et poursuivra son activité chimique**

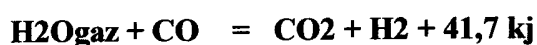
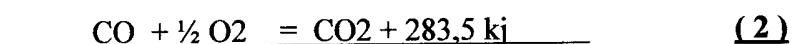
**CO sera reformé dans la réaction (2)****2- Reformage de CO**

5

Le CO gaz est ensuite transformé, par conversion en CO<sub>2</sub> avec production complémentaire de H<sub>2</sub> par un procédé de reformage bien connu des professionnels selon les réactions ci dessous.



10



**CO<sub>2</sub> est la récupération de CO<sub>2ext</sub>**

**H<sub>2</sub> constitue la production propre de ce début de cycle**

**La production propre aux réactions (1) et (2) est de :**

15

**H<sub>2</sub> Ssol CO<sub>2</sub>**

CO<sub>2</sub> et CO éventuel seront séparés de H<sub>2</sub> par membrane de perméation gazeuse.

**H<sub>2</sub> sortira le premier et sera récupéré** (3)

**CO<sub>2</sub> sortira en second lieu et « stocké »**

**CO éventuel sera réintroduit dans l'unité de reformage**

20

**Ssol servira à amorcer la réaction suivante**

**3- Combustion de Ssol**

Deux techniques peuvent être appliquées :

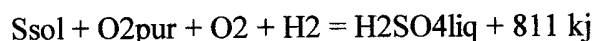
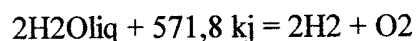
**A- Combustion du Soufre en présence de I<sub>2</sub>**

25

On prélèvera le Ssol résultant des réactions (1) et (2) précédentes

I<sub>2</sub> sera apporté de l'extérieur et désigné par I<sub>2ext</sub> afin d'alimenter la

réaction ci dessous :

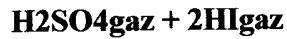


30

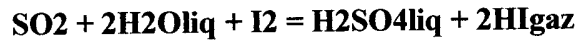


La combustion du Soufre en présence d'oxygène pur provoquera une température de combustion très élevée qui ne pourra être contrôlée que par addition d'eau et de I<sub>2</sub>.

On veillera à porter et maintenir la température supérieure à 350°C, afin d'obtenir :



**Remarque :** Cette réaction peut être alimentée en SO<sub>2</sub>, elle devient



On veillera à porter et maintenir la température supérieur à 350°C, afin d'obtenir :



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se liquéfie à + 10,49°C et se gazéifie à partir de + 340°C

Ce mélange gazeux introduit dans un échangeur cryogénique du type Fig. 3 sera refroidi température de l'ordre de 25°C.

Au départ, le volume N°7 est rempli de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>liq à la température de 25°C. Il est  
10 maintenu à cette température par un serpentin parcouru par un fluide entrant par 3 à basse température et sortant par 4, malgré l'admission de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gaz + 2HIgaz arrivant par 1.

Le niveau de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liquide augmentera au fur et à mesure de la condensation de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>gaz jusqu'à sortir par le régulateur de niveau 5.

15 A remarquer que le mélange gazeux H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>gaz + 2HIgaz sont introduits dans l'échangeur profondément dans la zone refroidie contenant H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liquide. Des bulles de 2HI gaz s'échapperont de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liquide pour se retrouver dans le volume 6 d'où elles s'échapperont pour rejoindre l'endroit de sa décomposition.

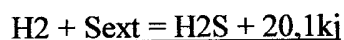
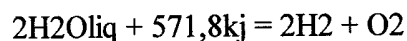
Dans la description du procédé, nous nous en tiendrons à la réaction (4)

20 **B-** Combustion du Soufre en présence de soufre

Afin de doubler la présence de Soufre, on injectera au démarrage, une quantité de Soufre, d'origine extérieure, égale à celle récupérée par la réaction ( 1 )

Le Soufre en provenance de la réaction ( 1 ) sera désigné Ssol

25 Le Soufre de provenance extérieure sera désigné Sext.



Même remarque que lors de la réaction ( 4 ) alimentée en SO<sub>2</sub>

La combustion du Soufre en présence d'oxygène pur provoquera une température de combustion élevée qui ne pourra être contrôlée que par addition d'eau.

On veillera à porter et maintenir la température à environ 350°C afin d'obtenir **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>gaz + H<sub>2</sub>Sgaz**

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se liquéfie à +10,49°C et se gazéifie à +340°C

H<sub>2</sub>S se liquéfie à - 85,9°C et se gazéifie à -60,2°C

Ce mélange gazeux introduit dans un échangeur du type Fig 3 sera refroidi à une température inférieure à 50°C.

10 Au départ, le volume N°7 sera rempli de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>liq à la température de 50°C. Il est maintenu à cette température par un serpentin parcouru par un fluide entrant par 3 à basse température et sortant par 4, malgré l'admission de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>gaz + H<sub>2</sub>Sgaz arrivant par 1.

15 Le niveau de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>liq augmentera au fur et à mesure de la condensation de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>gaz jusqu'à sortir par le régulateur de niveau 5.

A remarquer que le mélange H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>gaz + H<sub>2</sub>Sgaz est introduit dans l'échangeur profondément dans la zone refroidie contenant H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liquide. Des bulles de H<sub>2</sub>Sgaz s'échapperont de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liquide pour se retrouver dans le volume 6 d'où elles s'échapperont pour être provisoirement stockées.

20

#### 4- Décomposition des acides séparés

Quelle que soit la technique employée, nous nous trouvons en présence de :

25 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 2HI dans le cas de la technique A

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>S dans le cas de la technique B

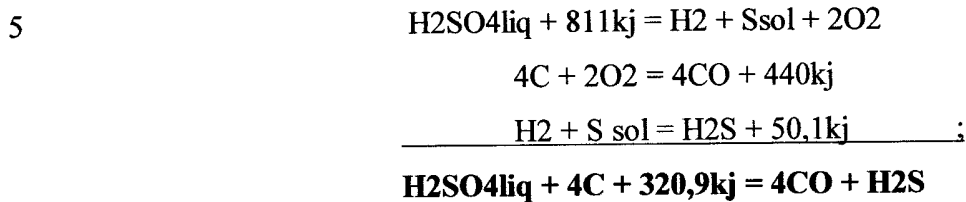
##### 1- décomposition de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

##### **Oxydation du Carbone ou d'un non métaux par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> chaud et concentré**

30 Les non-métaux sont aisément oxydables ; le Soufre, le Sélénium, le Tellure, le phosphore, l'arsenic et le carbone sont oxydés par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> chaud et concentré avec formation de gaz sulfureux.

On peut utiliser du Soufre, pour produire  $H_2 + 2SO_2$ , mais si la réaction est endothermique, la séparation de  $H_2$  et  $SO_2$  exige de travailler à des températures inférieures à  $-10^\circ C$ .

Au contraire, l'utilisation du carbone permet les réactions ci dessous :



Cette réaction a exigé une injection de 4C d'origine extérieur

10 On maintiendra la température aux environs de  $150^\circ C$ , le mélange  $4CO + H_2S$  sera alors refroidi à  $100^\circ C$  pour permettre leur séparation par membrane de perméation gazeuse.

**$H_2S$  gazeux sera récupéré et traité selon les réactions ( 1 ) et ( 2 ) pour donner  $H_2$  et  $S_{sol}$  récupérant, ainsi, le  $S_{sol}$  prélevé sur la production des réactions (1) et (2)**

15

**Tandis que  $4CO$  est la récupération des 4C d'origine extérieure  $4CO$  sera récupéré et traité par reformage selon la réaction ( 2 ) pour donner  $4H_2$  et  $4CO_2$ .**

**Soit un S/Total pour les réactions (1) et (2) + décomposition des acides de**

20

**(5) :  $6H_2$   $S_{sol}$   $5CO_2$  à valoriser. (6)**

Pour détails sur la production de  $H_2$  en présence de  $I_2$  : voir Annexe A

Pour détails sur la production de  $H_2$  en présence de S : voir Annexe B

## 2- décomposition de $2HI$

La décomposition de  $2HI$  s'effectue selon l'équation :

25



Compte tenu que :

$I_2$  fond à  $114^\circ C$  et bout à  $184^\circ C$

On peut séparer  $H_2$  et  $I_2$  en refroidissant le mélange à une température inférieure à  $184^\circ C$  mais supérieure à  $114^\circ C$  pour obtenir  $I_{2liq}$

30

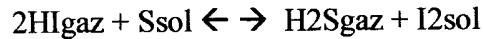
**$H_2$  sera récupéré au titre de production propre**

**$I_2$  liq, récupération de  $I_2$  ext, ira rejoindre l'équation ( 4 )**

**Dans ce cas de décomposition de  $2HI$  par la chaleur, la production propre de l'ensemble du cycle étudié sera :  $I_2$   $7H_2$   $S_{sol}$   $5CO_2$**

De même, en prélevant Ssol du S/Total (6)

la décomposition de 2HI peut s'effectuer selon l'équation :



5

**I<sub>2</sub>sol représentant la récupération de I<sub>2</sub>ext**

**Le traitement de H<sub>2</sub>S selon les réaction (1) et (2) restituera le Ssol prélevé tout en produisant H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>**

**Le CO<sub>2</sub> produit compensera le CO<sub>2</sub> prélevé pour traité H<sub>2</sub>S**

10

**Dans ce cas de décomposition de 2HI par le soufre, la production propre du cycle étudié sera : I<sub>2</sub> 7H<sub>2</sub> Ssol 5CO<sub>2</sub>**

La réaction n'est pas spontanée à 25°C, mais à une température de 325°C, la décomposition est spontanée.

Le mélange gazeux est alors refroidi à une température à une température

15

inférieure à 184°C selon le même procédé que pour séparer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>gaz de

2HIgaz

**I<sub>2</sub>sol représente la récupération de I<sub>2</sub>ext**

**Le traitement de H<sub>2</sub>S selon les réactions (1) et (2) restituera le Ssol prélevé sur (6), tout en produisant H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>**

20

**Ce CO<sub>2</sub> produit compensera le CO<sub>2</sub> prélevé sur (6) pour traiter H<sub>2</sub>S.**

**Dans ce cas de décomposition de 2HI par le Soufre, la production propre de l'ensemble du cycle étudié sera : I<sub>2</sub> 7H<sub>2</sub> Ssol 5CO<sub>2</sub>**

**Voir Annexe C.**

25

-----

30

10  
**PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE H<sub>2</sub>S** **2005/0432A**  
**EN PRESENCE DE I<sub>2</sub>**

I Provisions I  
 Extérieures

I Résultats de production I  
 Stock

		I <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Ssol	CO <sub>2</sub>
	<b>Unité "mère" alimentée par un générateur de H<sub>2</sub>S</b> <b>Démarrage du 1<sup>er</sup> cycle</b>				
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub> = CO + H <sub>2</sub> O + Ssol.....			Ssol	
	CO + H <sub>2</sub> O = CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> .....		H <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>
I <sub>2</sub>	Ssol + O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + I <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2HI.....			-Ssol	
4C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4C = 4CO + H <sub>2</sub> S				
	4CO + 4H <sub>2</sub> O = 4CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> .....		4H <sub>2</sub>		4CO <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub> = CO + H <sub>2</sub> O + Ssol.....			+Ssol	-CO <sub>2</sub>
	CO + H <sub>2</sub> O = CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> .....		H <sub>2</sub>		+CO <sub>2</sub>
	2HI + 50,1kj = H <sub>2</sub> + I <sub>2</sub> .....	I <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>		
	<b>Total</b>	<b>I<sub>2</sub></b>	<b>7H<sub>2</sub></b>	<b>Ssol</b>	<b>5CO<sub>2</sub></b>
	<b>Unité " mère " alimentée par un générateur de H<sub>2</sub>S</b> <b>2<sup>ème</sup> cycle</b>				
	<b>Unité « filiale » sans alimentation en H<sub>2</sub>S</b> <b>1<sup>er</sup> cycle</b>				
	<b>1- Unité « mère »</b>				
	H <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub> = CO + H <sub>2</sub> O + Ssol.....			+Ssol	-CO <sub>2</sub>
	CO + H <sub>2</sub> O = CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> .....		H <sub>2</sub>		+CO <sub>2</sub>
4C	Ssol + O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + I <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2HI.....	-I <sub>2</sub>		-Ssol	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4C = 4CO + H <sub>2</sub> S				
	4CO + 4H <sub>2</sub> O = 4CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> .....		4H <sub>2</sub>		4CO <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub> = CO + H <sub>2</sub> O + Ssol.....			+Ssol	-CO <sub>2</sub>
	CO + H <sub>2</sub> O = CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> .....		H <sub>2</sub>		+CO <sub>2</sub>
	2HI + 50,1kj = H <sub>2</sub> + I <sub>2</sub> .....	+I <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>		
	<b>S/Total du 2<sup>ème</sup> cycle « mère »</b>	<b>—</b>	<b>7H<sub>2</sub></b>	<b>Ssol</b>	<b>4CO<sub>2</sub></b>
	<b>2- Unité « filiale »</b>				
I <sub>2</sub>	Ssol + O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + I <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2HI.....			-Ssol	
4C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4C = 4CO + H <sub>2</sub> S				
	4CO + 4H <sub>2</sub> O = 4CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> .....		4H <sub>2</sub>		4CO <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub> = CO + H <sub>2</sub> O + Ssol.....			+Ssol	-CO <sub>2</sub>
	CO + H <sub>2</sub> O = CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> .....		H <sub>2</sub>		+CO <sub>2</sub>
	2HI + 50,1kj = H <sub>2</sub> + I <sub>2</sub> .....	+I <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>		
	<b>S/Total du 1<sup>er</sup> cycle "filiale"</b>	<b>—</b>	<b>6H<sub>2</sub></b>	<b>—</b>	<b>4CO<sub>2</sub></b>
	<b>Les 2 premiers cycles «mère» + 1<sup>er</sup> cycle « filiale »</b>	<b>2I<sub>2</sub></b>	<b>20H<sub>2</sub></b>	<b>2Ssol</b>	<b>13CO<sub>2</sub></b>

**Même, si le générateur de H<sub>2</sub>S cessait ses activités, nous pourrions faire fonctionner l'unité « mère » et sa « filiale ».**

^ ^

# PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE H<sub>2</sub>S EN PRESENCE DE S

2005/0432

I Provisions I  
Extérieures

I Résultats de production I  
Stock

		H <sub>2</sub>	Ssol	CO <sub>2</sub>
	<b>Unité "mère" alimentée par un générateur de H<sub>2</sub>S</b> <b>Démarrage du 1<sup>er</sup> cycle</b>			
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub> = CO + H <sub>2</sub> O + Ssol.....		Ssol	
	CO + H <sub>2</sub> O = CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> .....	H <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>
Ssol	2Ssol + O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O = H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> S.....		-Ssol	
4C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4C = 4CO + H <sub>2</sub> S			
	4CO + 4H <sub>2</sub> O = 4CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> .....	4H <sub>2</sub>		4CO <sub>2</sub>
	2H <sub>2</sub> S + 2CO <sub>2</sub> = 2CO + 2H <sub>2</sub> O + 2Ssol.....		+2Ssol	-2CO <sub>2</sub>
	2CO + 2H <sub>2</sub> O = 2CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> .....	2H <sub>2</sub>		+2CO <sub>2</sub>
	<b>Total</b>	<b>7H<sub>2</sub></b>	<b>2Ssol</b>	<b>5CO<sub>2</sub></b>
	<b>Unité "mère" alimentée par un générateur de H<sub>2</sub>S</b> <b>2<sup>ème</sup> cycle</b>			
	H <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub> = CO + H <sub>2</sub> O + Ssol.....		+Ssol	-CO <sub>2</sub>
	CO + H <sub>2</sub> O = CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> .....	H <sub>2</sub>		+CO <sub>2</sub>
Ssol	2Ssol + O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O = H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> S.....		-Ssol	
4C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4C = 4CO + H <sub>2</sub> S			
	4CO + 4H <sub>2</sub> O = 4CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> .....	4H <sub>2</sub>		4CO <sub>2</sub>
	2H <sub>2</sub> S + 2CO <sub>2</sub> = 2CO + 2H <sub>2</sub> O + 2Ssol.....		+2Ssol	-2CO <sub>2</sub>
	2CO + 2H <sub>2</sub> O = 2CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> .....	2H <sub>2</sub>		+2CO <sub>2</sub>
	<b>Total du 2ème cycle « mère »</b>	<b>7H<sub>2</sub></b>	<b>2Ssol</b>	<b>4CO<sub>2</sub></b>
	<b>Total général des 2 cycles « mère »</b>	<b>14H<sub>2</sub></b>	<b>4Ssol</b>	<b>9CO<sub>2</sub></b>
	<b>Unité « mère » alimentée par un générateur de H<sub>2</sub>S</b> <b>3<sup>ème</sup> cycle</b>			
	H <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub> = CO + H <sub>2</sub> O + Ssol.....		+Ssol	-CO <sub>2</sub>
	CO + H <sub>2</sub> O = CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> .....	H <sub>2</sub>		+CO <sub>2</sub>
4C	2Ssol + O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O = H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> S.....		-2Ssol	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4C = 4CO + H <sub>2</sub> S			
	4CO + 4H <sub>2</sub> O = 4CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> .....	4H <sub>2</sub>		4CO <sub>2</sub>
	2H <sub>2</sub> S + 2CO <sub>2</sub> = 2CO + 2H <sub>2</sub> O + 2Ssol.....		+2Ssol	-2CO <sub>2</sub>
	2CO + 2H <sub>2</sub> O = 2CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> .....	2H <sub>2</sub>		+2CO <sub>2</sub>
	<b>Unité « filiale »</b>			
4C	2Ssol + O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O = H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> S.....		-2Ssol	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4C = 4CO + H <sub>2</sub> S.....			
	4CO + 4H <sub>2</sub> O = 4CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> .....	4H <sub>2</sub>		4CO <sub>2</sub>
	2H <sub>2</sub> S + 2CO <sub>2</sub> = 2CO + 2H <sub>2</sub> O + 2Ssol.....		+2Ssol	-2CO <sub>2</sub>
	2CO + 2H <sub>2</sub> O = 2CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> .....	2H <sub>2</sub>		+2CO <sub>2</sub>
	<b>Total du 3ème cycle "mère" et du 1er cycle "filiale"</b>	<b>13H<sub>2</sub></b>	<b>Ssol</b>	<b>8CO<sub>2</sub></b>
	<b>Total des 3 cycles «mère » et du 1<sup>er</sup> cycle « filiale »</b>	<b>27H<sub>2</sub></b>	<b>5Ssol</b>	<b>17CO<sub>2</sub></b>

**Si le générateur de H<sub>2</sub>S cessait ses activités, il nous serait encore possible de continuer l'exploitation de l'unité « mère » et de sa « filiale ».**

12  
**PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE H<sub>2</sub>S** 2005/0432C  
**EN PRESENCE DE I<sub>2</sub>** page 1

I Provisions I  
 Extérieures

I Résultats de production I  
 Stock

		I <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Ssol	CO <sub>2</sub>
<b>Unité "mère" alimentée par un générateur de H<sub>2</sub>S</b>					
<b>Démarrage du 1<sup>er</sup> cycle</b>					
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub> = CO + H <sub>2</sub> O + Ssol.....			Ssol	
	CO + H <sub>2</sub> O = CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> .....		H <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>
I <sub>2</sub>	Ssol + O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + I <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2HI.....			-Ssol	
4C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4C = 4CO + H <sub>2</sub> S				
	4CO + 4H <sub>2</sub> O = 4CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> .....		4H <sub>2</sub>		4CO <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub> = CO + H <sub>2</sub> O + Ssol.....			+Ssol	-CO <sub>2</sub>
	CO + H <sub>2</sub> O = CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> .....		H <sub>2</sub>		+CO <sub>2</sub>
Ssol	2HI + Ssol = H <sub>2</sub> S + I <sub>2</sub> .....	I <sub>2</sub>			
	H <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub> = CO + H <sub>2</sub> O + Ssol.....			+Ssol	-CO <sub>2</sub>
	CO + H <sub>2</sub> O = CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> .....		H <sub>2</sub>		+CO <sub>2</sub>
<b>Total</b>		<b>I<sub>2</sub></b>	<b>7H<sub>2</sub></b>	<b>2Ssol</b>	<b>5CO<sub>2</sub></b>
<b>Unité "mère" alimentée par un générateur de H<sub>2</sub>S</b>					
<b>2<sup>ème</sup> cycle</b>					
	H <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub> = CO + H <sub>2</sub> O + Ssol.....			+Ssol	-CO <sub>2</sub>
	CO + H <sub>2</sub> O = CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> .....		H <sub>2</sub>		+CO <sub>2</sub>
I <sub>2</sub>	Ssol + O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + I <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2HI.....			-Ssol	
4C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4C = 4CO + H <sub>2</sub> S				
	4CO + 4H <sub>2</sub> O = 4CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> .....		4H <sub>2</sub>		4CO <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub> = CO + H <sub>2</sub> O + Ssol.....			+Ssol	-CO <sub>2</sub>
	CO + H <sub>2</sub> O = CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> .....		H <sub>2</sub>		+CO <sub>2</sub>
	2HI + Ssol = H <sub>2</sub> S + I <sub>2</sub> .....	+I <sub>2</sub>		-Ssol	
	H <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub> = CO + H <sub>2</sub> O + Ssol.....			+Ssol	-CO <sub>2</sub>
	CO + H <sub>2</sub> O = CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> .....		H <sub>2</sub>		+CO <sub>2</sub>
<b>S/Total du 2ème cycle « mère »</b>		<b>I<sub>2</sub></b>	<b>7H<sub>2</sub></b>	<b>Ssol</b>	<b>4CO<sub>2</sub></b>
<b>Total des 2cycles « mère »</b>		<b>2I<sub>2</sub></b>	<b>14H<sub>2</sub></b>	<b>3Ssol</b>	<b>9CO<sub>2</sub></b>
<b>Unité »mère« alimentée par un générateur de H<sub>2</sub>S</b>					
<b>3<sup>ème</sup> cycle</b>					
<b>Unité »filiale« sans alimentation H<sub>2</sub>S</b>					
<b>1<sup>er</sup> Cycle</b>					
1-	<b>Unité »mère«</b>				
	H <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub> = CO + H <sub>2</sub> O + Ssol.....			+Ssol	-CO <sub>2</sub>
	CO + H <sub>2</sub> O = CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> .....		H <sub>2</sub>		+CO <sub>2</sub>
4C	Ssol + O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + I <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2HI.....	-I <sub>2</sub>		-Ssol	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4C = 4CO + H <sub>2</sub> S				
	4CO + 4H <sub>2</sub> O = 4CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> .....		4H <sub>2</sub>		4CO <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub> = CO + H <sub>2</sub> O + Ssol.....			+Ssol	-CO <sub>2</sub>

	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ .....	H2		+CO2
	$2\text{HI} + \text{Ssol} = \text{H}_2\text{S} + \text{I}_2$ .....+I2		-Ssol	
	$\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{Ssol}$ .....		+Ssol	-CO2
	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ .....	H2		+CO2
2-	<b>Unité « filiale »</b>			
	$\text{Ssol} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$ .....-I2		-Ssol	
4C	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} = 4\text{CO} + \text{H}_2\text{S}$ .....			
	$4\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ .....	4H2		4CO2
	$\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{Ssol}$ .....		+Ssol	-CO2
	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ .....	H2		+CO2
	$2\text{HI} + \text{Ssol} = \text{H}_2\text{S} + \text{I}_2$ .....+I2		-Ssol	
	$\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{Ssol}$ .....		+Ssol	-CO2
	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ .....	H2		+CO
	<b>S/Total du 3ème cycle "mère" + 1<sup>er</sup> cycle de la "filiale"</b>	13H2	Ssol	8CO2
	<b>Les 3 cycles «mère» + 1<sup>er</sup> cycle « filiale »</b>	2I2	4Ssol	17CO2

Même, si le générateur de H2S cessait ses activités, nous pourrions faire fonctionner l'unité « mère » et sa « filiale ».

## REVENDICATIONS

- 1- Procédé de production d'hydrogène à partir de l'eau en utilisant des rejets gazeux du type H<sub>2</sub>S qui seront enrichis en CO<sub>2</sub> en provenance de rejets industriels capturés sur son site de production mais souvent de même provenance que le H<sub>2</sub>S
- 5
- 2- Procédé suivant revendication 1 caractérisé en ce que du Soufre et/ou du SO<sub>2</sub> et/ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, solide, liquide ou gazeux peuvent aussi participer à la production d'hydrogène à partir de l'eau par une injection à un moment précis du cycle de la réaction
- 10
- 3- Procédé suivant revendication 1 caractérisé en ce que une technique de refroidissement est adaptée à l'état solide, liquide ou gazeux des produit à séparer
- 4- Procédé suivant revendication 1 caractérisé en ce que, pour doper la production d'hydrogène à partir de l'eau, il combine des réactions thermochimiques à base d'Iode ou de Soufre et la technique du reformage
- 15
- 5- Procédé suivant revendication 1 caractérisé en ce que les produits du reformage sont refroidis pour être séparés par membrane de perméation gazeuse.
- 6- Procédé suivant revendication 1 caractérisé en ce que, la séparation de produits corrosifs issus d'une dissociation de l'acide à température élevée, est remplacée par une oxydation des non métaux par l'acide sulfurique chaud et concentré à
- 20
- température nettement inférieure.
- 7- Procédé suivant revendication 1 caractérisé en ce que les produits résultant de cette oxydation de non métaux sont refroidis pour être séparés par membrane de perméation gazeuse.
- 8- Procédé suivant revendication 1 caractérisé en ce que, la séparation de l'acide iodhydrique peut être obtenu par un traitement thermique pur ou à base de Soufre.
- 25
- 9- Procédé suivant revendication 1 caractérisé en ce que, le cycle de réactions décrit permet la restitution des substances chimiques initiales y compris les composants du H<sub>2</sub>S prélevé dans les rejets industriels.
- 10- Procédé suivant revendication 1 caractérisé en ce que le résultat de la revendication
- 30
- 9 permet la création de nouveaux cycles de réactions thermochimiques, désigné sous le nom de « filiale » associés ou indépendants du rejet d'origine industrielle

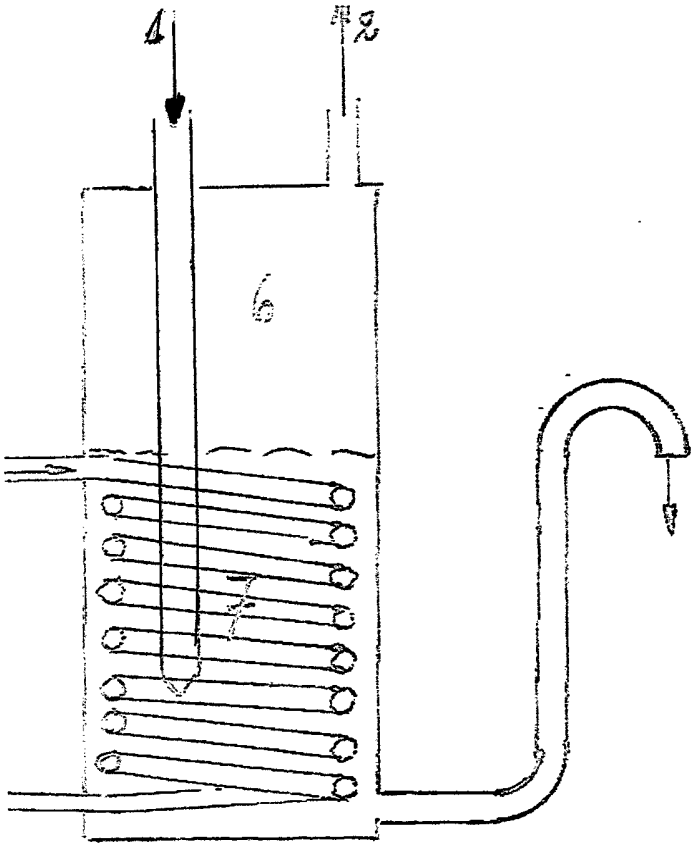


Fig. 3

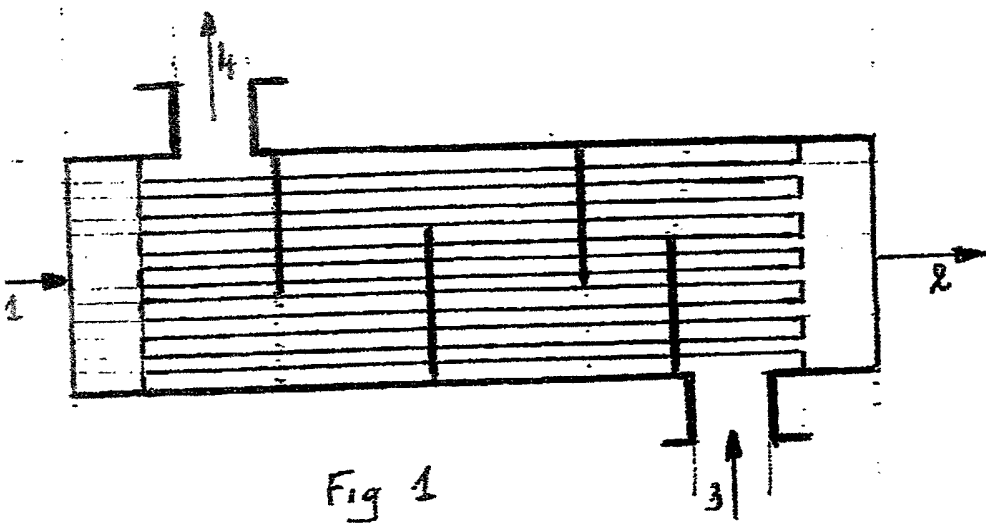


Fig. 1

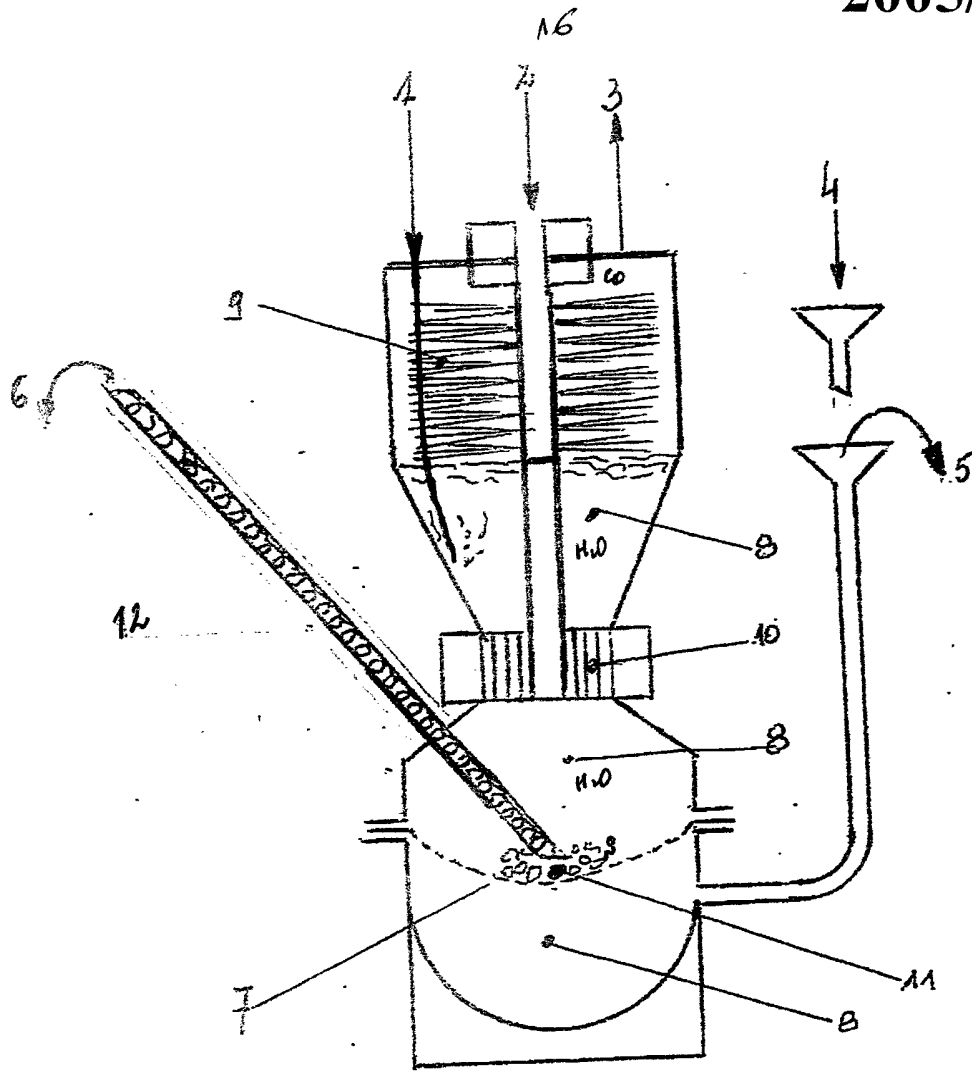


Fig 2

LA PRODUCTION D'HYDROGENE PAR LE TRAITEMENT DES GAZ  
INDUSTRIELS ASSOCIE A LA DISSOCIATION  
THERMOCHIMIQUE DE L'EAU

5

**ABREGE**

1- L'objectif de la technologie décrite dans le présent document est de réaliser la  
10 décomposition de l'eau à une température inférieure à la température de décomposition  
directe à partir des gaz sulfureux industriels .

Des substances chimiques sont ajoutées à ces gaz sulfureux pour, au travers d'une série  
de réactions de combinaison entre-elles et avec l'eau, suivie d'une oxydation de non  
métaux et d'un traitement au Soufre solide des substances intermédiaires produites,  
15 amener à la production d'hydrogène, tout en restituant la majorité des substances  
chimiques auxquelles il a été fait appel.

20

25

30