

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 620 436

②1 N° d'enregistrement national :

87 12627

⑤1 Int Cl⁴ : C 01 B 17/027, 3/04; B 01 J 19/08.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 11 septembre 1987.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 11 du 17 mars 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société anonyme dite : BP FRANCE. —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Pierre Jorgensen ; Albin Czernichowski ;
Joseph Chapelle ; Khélifa Meguernes.

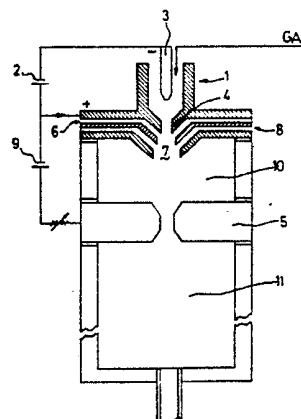
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Bureau D.A. Casalonga-Josse.

⑤4 Procédé de conversion électrique de l'hydrogène sulfuré en hydrogène et en soufre et appareillage pour la mise en
œuvre de ce procédé.

⑤7 Procédé de conversion électrique de l'hydrogène sulfuré
introduit par le conduit 8, en hydrogène et en soufre, par
décharges contrôlées dans le post-arc d'une torche à plasma
1, ces décharges étant développées entre les deux anodes A₁
et A₂ grâce aux ions et électrons fournis par le gaz plasma-
gène et qui sortent par le système d'injection 7; les gaz
formés passent par un filtre 14 et un distributeur 17 et sont
prélevés par les conduits 21 et/ou 22.

Ce procédé de conversion électrique s'effectue sans oxyda-
tion du soufre qui fournit des produits nuisibles et permet de
faire réagir le soufre et l'hydrogène produits par la conversion
sur d'autres gaz introduits dans le réacteur.



FR 2 620 436 - A1

D

5 La présente invention a pour objet la conversion de l'hydrogène sulfuré pur ou en mélange en ses composants élémentaires, soufre et hydrogène, dans le post-arc d'une torche à plasma,ensemencé par un arc primaire.

10 On sait que les hydrocarbures bruts naturels contiennent des quantités importantes de soufre. Si on ne désulfure pas ces hydrocarbures avant emploi, les moteurs à essence, les fours et les chaudières qui les brûlent rejettent des fumées qui contiennent du SO₂ et du SO₃.

15 Ces gaz projetés dans l'atmosphère retombent en créant des pluies acides responsables de la destruction de la végétation. En outre, ces gaz en présence de vapeurs d'eau provenant de la partie hydrogène du combustible donnent naissance à des acides
20 qui détruisent rapidement toutes les pièces métalliques et même les aciers alliés à des métaux nobles.

Il est donc nécessaire d'éliminer le soufre

dans les produits pétroliers raffinés tant pour des raisons d'environnement que pour des raisons de préservation du matériel.

5 Il existe d'importants gisements de gaz naturel dans le monde tels que ceux de LACQ en France, qui contiennent de très fortes proportions de SH₂.

10 Le SH₂ est responsable de sévères attaques corrosives des canalisations de distribution qui pourraient créer des fuites intolérables pour l'environnement. Après combustion chez l'utilisateur, le SH₂ donne naissance à SO₂ qui est rejeté dans l'atmosphère dans la fumée. Il est donc de la plus haute importance de savoir utiliser directement et proprement de façon massive ces gaz naturels riches en SH₂ à toute
15 fin domestique ou industrielle, mais sans créer les rejets indiqués ci-dessus.

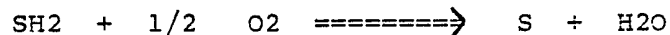
La désulfuration massive des produits pétroliers se fait par hydrodésulfuration selon le schéma simplifié suivant :



Cette désulfuration massive produit de très grandes quantités de SH₂, gaz hautement toxique et mortel qu'il faut détruire à tout prix pour la sauvegarde des personnes.

25 L'hydrogène nécessaire à la désulfuration s'obtient industriellement par reformage à la vapeur. C'est une opération énergétiquement onéreuse qui demande plus de 4 kg d'hydrocarbures pour produire 1 kg d'hydrogène.

30 Le procédé pratiquement universellement employé pour détruire le SH₂ est le procédé CLAUS qui fonctionne selon la réaction globale :

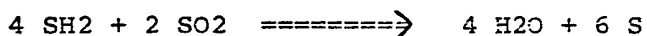


35 Ce procédé transforme l'hydrogène qui est un réactif précieux et hautement énergétique en eau de

valeur énergétique nulle.

En outre, il s'agit d'une réaction d'oxydation qui présente de nombreux inconvénients.

L'élimination du SH₂ par oxydation se déroule en fait en deux étapes.



En réalité, la combustion du SH₂ donne d'abord du SO₂, qui n'est pas forcément totalement éliminé par la deuxième réaction idéale reportée ci-dessus.

On conçoit toutes les difficultés que l'on rencontre pour conduire la combustion partielle du SH₂ sans produire du SO₂. Une telle combustion contrôlée nécessite la surveillance aussi bien de la quantité de l'oxygène introduit que des corrosions dues à un milieu gazeux contenant tous les composants pour donner des acides très agressifs. Ceci explique que les chaudières à soufre qui mettent en oeuvre le procédé CLAUS sont sujettes à de fréquentes avaries et nécessitent un entretien constant.

En effet, comme le reporte Kenneth P. GOODBOY dans son article intitulé "Catalyst increases COS conversion", paru dans Oil & Gas, Journal Technology, 18 Février 1985, pages 88-96, l'oxydation du SH₂ en présence de carbone provenant des hydrocarbures traités conduit en particulier à de l'oxysulfure de carbone COS indésirable.

L'hydrogène est une matière première d'une importance capitale pour la grande chimie et la pétrochimie.

D'importantes quantités d'hydrogène servent à préparer l'ammoniac (NH₃), source d'engrais et d'explosifs.

Il est bien connu que l'hydrogène est nécessaire à la conversion d'hydrocarbures lourds en essences et gas-oil plus légers selon les divers procédés d'hydrocraquages connus ou améliorés ou encore selon le procédé de conversion par choc thermique.

La fabrication d'hydrocarbures légers selon la méthode FISCHER-TROPSCH demande également des gaz réactifs riches en hydrogène.

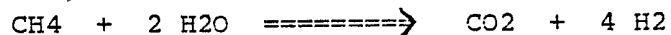
De nombreuses autres utilisations existent, sans parler de l'utilisation de l'hydrogène liquide dans les engins spatiaux.

L'hydrogène peut être préparé par de nombreux procédés qui se différencient selon la nature de la charge de départ contenant l'hydrogène. Les plus connus ou répandus sont :

l'électrolyse de l'eau qui donne H₂ à partir de l'eau sans valeur marchande apparente, mais au prix d'un coût énergétique qui rend ce procédé non compétitif pour des applications industrielles. Ce procédé demande de vastes installations délivrant H₂ à pression atmosphérique qu'il faut comprimer pour les réactions de synthèse, ce qui grève encore davantage le coût d'exploitation et explique qu'il ne soit pas employé dans la chimie lourde.

Pour mémoire, il faut citer les gaz à l'eau et les gaz de cokeries, d'un accès limité par suite de la localisation des industries de base qui les mettent en oeuvre et qui dans tous les cas demandent de sévères purifications pour arriver à H₂.

La production massive industrielle de H₂ se fait par reformage à la vapeur d'eau d'hydrocarbures légers selon une réaction globale type :



Cette réaction de reformage à la vapeur est

conduite catalytiquement vers 800°C sous une pression de 30 bars, et nécessite un très fort excès de vapeur sous peine de cokéfier rapidement le catalyseur.

5 De plus, les catalyseurs efficaces pour cette conversion sont empoisonnés par les produits soufrés et exigent une sévère désulfuration préalable des charges.

10 Il s'ensuit qu'il est non seulement impossible d'employer directement un gaz naturel du type gaz de LACQ, par suite de sa teneur en soufre, mais qu'il est de plus exclu de récupérer l'hydrogène du SH₂ et encore plus de produire dans ce type d'installation H₂ à partir de SH₂ pur.

15 Un besoin existe par conséquent pour transformer SH₂ en un produit non toxique et non dangereux. Un besoin existe également pour la production d'hydrogène.

On a déjà essayé de récupérer l'hydrogène à partir d'hydrogène sulfuré.

20 Le procédé proposé à cet effet par PLUMMER dans l'article intitulé "Sulfur and Hydrogen from SH₂", dans "Hydrocarbon Processing" April 1987, p. 38-40, était cependant un procédé chimiquement complexe faisant appel à des réactions de SH₂ avec le N-méthyl 2-pyrrolidone (NMP) qui réagit ensuite avec l'anthraquinone
25 pour donner du soufre et de l'hydroquinone. Cette réaction est très longue, entre 2 heures et 2 heures 3/4 même en présence de catalyseurs. Ce temps de réaction et l'emploi de réactifs très particuliers rendent toute exploitation industrielle de ce procédé très onéreuse et
30 pratiquement impossible.

Des possibilités de décomposition thermique de SH₂ ont été reportées en 1982 dans la revue "Gazov. Prom.", Vol. 9, p. 41-43.

35 Toujours en 1982, la même possibilité était explorée et reportée dans J. HYDROGEN ENERGY, Vol. 7,

p. 471-475, en travaillant à de faibles pressions, de préférence, par voie thermique en présence d'Al₂O₃. Dans J. HYDROGEN ENERGY, Vol. 10, p. 21-25, on recherche des catalyseurs appropriés, Li₂S semblant un des meilleurs candidats, mais son instabilité en présence de vapeur d'eau et/ou CO₂ en exclut toute application industrielle.

Le rappel de ces procédés souligne l'intérêt de la présente invention qui permet de produire H₂ à partir de SH₂ en l'absence de tout catalyseur et avec des temps de réaction très courts.

Une première application de décharges électriques pour dissocier le SH₂ a été décrite en 1979 dans J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS. 1, Vol. 885, p. 1868-1875. Elle nécessitait de travailler sous vide 40 à 106,64 Pascal (Pa) (0,3-0,8 Torr), dans une décharge de haute-fréquence. La source d'énergie électrique et les conditions de travail sous vide ont exclu toute mise en oeuvre industrielle de ce procédé.

Un essai soviétique visant à améliorer ce procédé publié en 1985 dans Zh. TECHN. FIZ., Vol. 55, p. 79-82, consistait à générer l'énergie en hyper-fréquence à 2400 Mc/s, sous une pression de 4000 à 26600 Pa (30-200 Torr), qui pour les mêmes raisons que dans le cas précédent, ne pouvait pas avoir d'applications industrielles.

Un autre essai effectué dans un réacteur à décharges type Ozoniseur de Berthelot, constitué de deux électrodes tubulaires, a été décrit en 1986 dans Zh. TECHN. FIZ., Vol. 56, p. 1104-1109, le tout travaillant sous une pression de 8000 à 9331 Pa (60-70 Torr) avec une décharge capacitive à 40 Mc/s. Ce dernier procédé n'est pas non plus utilisable industriellement.

La demande de brevet allemande DE-OS-3 526 787 concerne la décomposition de l'hydrogène sulfuré en

soufre et en hydrogène dans un plasma, par exemple dans un arc électrique, produit par un courant continu ou alternatif. Ce procédé recommande l'utilisation de l'hydrogène comme moyen caloporteur.

5 Cette demande de brevet ne donne aucun exemple réel du procédé indiqué et le dessin annexé est trop schématique pour permettre la mise en oeuvre de ce procédé.

10 Aucun procédé connu ne permet de convertir industriellement l'hydrogène sulfuré en soufre et en hydrogène par voie électrique mettant en oeuvre des décharges contrôlées pouvant développer de très fortes puissances.

15 Aucun procédé connu ne permet de convertir directement SH₂ en ses éléments S et H₂ de façon simple, pouvant être appliqué industriellement à grande échelle et permettant de libérer l'énergie requise pour cette conversion et permettant de plus d'avoir des caractéristiques d'alimentation électriques à forte

20 tension.

 L'invention a pour objet un procédé de conversion de l'hydrogène sulfuré en soufre et en hydrogène, par voie électrique ne présentant pas les inconvénients des procédés connus.

25 L'invention a également pour objet un appareillage pour la mise en oeuvre du procédé de conversion électrique de l'hydrogène sulfuré en soufre et en hydrogène.

30 Le procédé et l'appareillage selon l'invention présentent l'avantage de permettre au soufre et à l'hydrogène formés de réagir directement et utilement avec d'autres éléments ou composés présents. De même, SH₂ peut réagir directement dans l'appareillage avec d'autres produits chimiques.

35 D'autres objets de l'invention apparaîtront au

cours de la description et des exemples.

Le procédé de l'invention permet la conversion de l'hydrogène sulfuré sans l'intervention obligatoire d'autres réactifs ou catalyseurs.

5 En particulier, l'invention ne fait pas intervenir l'oxygène ni pratiquer une combustion partielle qui nécessiterait une injection d'air ou d'oxygène, responsable de l'apparition de produits oxydants indésirables tels que COS et SO₂.

10 L'invention est applicable aux charges gazeuses contenant de l'hydrogène sulfuré, ces charges gazeuses pouvant être naturelles ou provenir d'hydrodésulfuration industrielle.

15 Le procédé de l'invention permet également de générer directement l'hydrogène à partir de gaz naturels quelconques chargés en hydrogène sulfuré sans avoir préalablement à les purifier et permet de plus de récupérer l'hydrogène contenu dans l'hydrogène sulfuré.

20 Le procédé de l'invention permet également la conversion de SH₂ pur ce qui est d'un grand intérêt.

L'invention peut être mise en oeuvre également en présence de certains réactifs existant naturellement dans la charge gazeuse tels que CO₂, CH₄ ou même CO₂ + CH₄ et à convertir presque totalement l'hydrogène sulfuré avec production de CO ou de CO+H₂ (le CO étant équivalent à H₂ d'après la réaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$).

25

30 En présence de C provenant de gaz ou d'hydrocarbures, l'invention permet de remplacer O par S dans les produits de réaction de C, donnant ainsi CS₂ au lieu de CO₂. Cette réaction est à la base de la préparation du sulfure de carbone qui est un produit chimique recherché.

35 L'invention permet également de choisir les caractéristiques électriques, en particulier la tension,

permettant des alimentations de très fortes puissances, simples et sûres, correspondant aux possibilités électrotechniques éprouvées des courants forts.

5 L'invention permet également de transférer de l'énergie électrique dans un milieu réactionnel endothermique et de contrôler finement l'énergie injectée.

10 L'invention permet également de transférer l'énergie dans un milieu convenable ionisé, produit préalablement par une torche primaire à plasma, pour atteindre un bilan enthalpique défini.

15 L'invention peut être mise en oeuvre à l'aide d'un électro-réacteur dans lequel les réactions sont rendues possibles grâce à des décharges électriques intenses, mais parfaitement contrôlées. Un tel électro-réacteur est décrit dans la demande de brevet français n° 8601174 publiée sous le n° 2.593.493 dont la teneur est incorporée dans la présente description.

20 L'invention a par conséquent pour objet un procédé de conversion électrique de SH_2 , pouvant être mélangé à d'autres constituants, en S et H_2 , sans intervention nécessaire d'autres réactifs ou catalyseurs, caractérisé par le fait que la conversion s'effectue dans un post-arc de torche à plasma, 25 ensemencé par l'injection d'un gaz plasmagène et par un arc primaire et par le fait que l'énergie nécessaire aux réactions chimiques mises en oeuvre est fournie par des décharges contrôlées, dans un post-arc électrique.

30 On peut faire réagir le soufre et l'hydrogène formés ou les deux avec d'autres réactifs introduits dans le post-arc de torche à plasma.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des dessins annexés.

35 La figure 1 est une coupe de l'électro-réacteur qui constitue la torche à plasma;

la figure 2 est un schéma de fonctionnement de l'ensemble de l'installation;

les figures 3 et 4 représentent des diagrammes caractéristiques de fonctionnement électrique.

5 L'électro-réacteur représenté sur la figure 1 comprend un nez de torche à plasma (1), alimenté par un générateur électrique (2) fournissant une tension V_2 et une intensité I_2 contrôlée par des moyens de réglage et de limitation appropriés. Ce nez de torche à plasma a
10 pour but d'injecter des gaz ionisés dans le milieu réactionnel afin d'amorcer et stabiliser sa conductivité électrique dans les décharges contrôlées suivantes.

Ce nez de torche à plasma se compose essentiellement d'une cathode (3) et d'une buse d'entrée
15 formant une première anode (4) alimentées par le générateur (2) sous une tension qui dépend de la distance séparant (3) de (4), ainsi que de la nature du ou des gaz primaires utilisés.

Ces gaz primaires, appelés gaz plasmagènes, sortent de la buse d'entrée (4), à grande vitesse, sous
20 forme d'un jet ayant une géométrie cylindrique parfaitement définie, encore bien ionisé, que nous appellerons post-plasma. En l'absence de décharge secondaire, il n'y a pas de courant injecté dans cette
25 zone par le générateur (2).

Le ou les gaz plasmagène(s) sont ionisés et sont porteurs d'ions et d'électrons qui permettent de développer cette décharge secondaire entre la buse
d'entrée formant une première anode (4) et la buse de
30 sortie formant une seconde anode (5).

Le ou les gaz plasmagène(s) sont introduits par le conduit (6) et sortent par les buses formant le système d'injection (7).

Ces gaz plasmagènes sont ionisés et porteurs
35 de ions et d'électrons qui permettent de développer une

décharge secondaire entre la première anode (4) et la seconde anode (5).

5 En injectant par le conduit (8) et par le système d'injection (7) un mélange gazeux contenant du SH₂ ou bien du SH₂ pur, on constate qu'on développe une
10 décharge secondaire entre la première anode (4) et la seconde anode (5), ce dernier étant alimenté par le générateur (9) qui, avec des moyens classiques de contrôle, fournit un courant ayant une intensité I₉ duquel dépend, selon la nature des gaz et la distance entre les anodes (4) et (5), la tension V₉.

15 L'injection de plusieurs gaz destinés à réagir entre eux se fera avantageusement par un système d'injection (7) comportant plusieurs buses afin d'éviter toute réaction parasite prématurée éventuelle.

20 La première enceinte de confinement (10), isolée électriquement de l'anode (4), sert à renfermer les gaz pressurisés et nocifs par la présence de SH₂ non encore converti. Cette enceinte sert encore à confiner les rayonnements ultraviolets très intenses qui sont
25 émis dans le milieu réactionnel. Cette enceinte est constituée par une double enveloppe refroidie par circulation d'eau, afin de pouvoir la réaliser avec des métaux communs, ceci étant encore rendu possible par un éloignement convenable des parois du jet réactionnel dans la décharge contrôlée. La configuration de l'enceinte (10) détermine de plus la distance géométrique entre les deux anodes (4) et (5), c'est-à-dire pour une vitesse d'injection donnée, le
30 temps de vol des produits en réaction dans cette enceinte, soit finalement le temps de traitement et la durée des réactions dans la décharge contrôlée.

35 A la sortie de l'enceinte (10) supportant la buse-seconde anode (5), on dispose un coupe-flamme (non représenté sur la figure 1) ou un système jouant ce

rôle et qui assure également la désionisation résiduelle, pour éviter toute propagation de flamme et la génération d'explosion dans les conduits, échangeurs thermiques, volume stockage, etc.

5 Le volume de stockage (11) qui joue également le rôle d'échangeur thermique est constitué par un cylindre à double enveloppe et à circulation d'eau de refroidissement qui ramène tous les produits sortants à des températures proche de l'ambiance afin de
10 permettre leur manipulation et leur analyse dans des conditions normales.

 L'enceinte de stockage (11) joue également le rôle de piège à liquide et solide. En particulier, c'est lui qui condense le soufre que l'on retrouve à l'état
15 solide lorsqu'on traite du SH₂ pur. Ceci a l'avantage d'éviter que le soufre semi-gazeux et semi-pulvérulent se dépose sur les parties froides de l'installation bouchant en particulier les robinets de gaz.

 La figure 2 est une représentation schématique
20 de l'ensemble de l'appareillage.

 Sur cette figure, le nez de torche à plasma (1), alimenté par le générateur électrique (2) comprend la cathode (3) et la buse d'entrée formant une première
25 anode (4). Les gaz plasmagènes introduits par le conduit (6) passent par le système d'injection (7) et arrivent dans la première enceinte de confinement (10) limitée par la buse-seconde anode (5) d'où les gaz arrivent dans l'enceinte (11) qui est séparée de l'enceinte (10) par un coupe-flamme (12).

30 Les gaz sortant de (11) sont transférés par le conduit (13) à un micro-filtre (14) qui permet de parfaire l'arrêt des particules solides résiduelles ou des liquides éventuels.

 La pression générale est déterminée par la
35 vanne de réglage (15) qui permet aux gaz de passer dans

le conduit (16) d'où ils peuvent être recueillis ou passer dans l'atmosphère après incinération, s'ils sont en quantités importantes.

5 Sur ce conduit (16) et près de la vanne de réglage (15), se trouve un distributeur (17) qui permet de faire balayer le récipient de prélèvement (18) par la totalité des gaz sortant de l'installation puis, après balayage, d'en retenir un volume parfaitement défini et représentatif. Les gaz de sortie sont prélevés
10 en vue d'analyse et de contrôle par le conduit (19).

Les gaz prélevés sont ensuite analysés soigneusement par chromatographie et par dosage chimique avec un appareil d'ORSAT pour effectuer des recoupements de mesures.

15 Les solides et en particulier le soufre, seul solide si on traite du SH₂ pur, sont recueillis et pesés dans la mesure du possible, afin de déterminer le bilan des matières entrées et sorties de l'électro-réacteur.

20 Pour les exemples ci-après indiqués, les alimentations en gaz se font à partir de bouteilles de gaz de référence purs fournis par la Société AIR LIQUIDE.

25 Les gaz plasmagènes proviennent d'un ensemble de bouteilles (20-1), (20-2)... à travers les détendeurs (21) et les débitmètres (22).

Le SH₂ et les autres gaz proviennent des bouteilles (23-1), (23-2)... à travers les détendeurs tels que (24) et les débitmètres tels que (25).

30 Sur les tuyauteries d'alimentation des gaz sont disposés des clapets anti-retours pour éviter tout transfert possible ainsi que des filtres arrête-flamme.

35 Les diverses parties de l'électro-réacteur représentées par la figure 1, sont réalisées en assurant l'isolement électrique individuel, le guidage des gaz et

l'étanchéité sous pression.

La cathode (3) convenablement refroidie par la circulation d'eau et par la circulation axiale des gaz plasmagènes, est reliée au pôle négatif de l'alimentation (2) dont le pôle positif est relié à la buse-première anode (4), voisine de la cathode (3), permettant d'entretenir un arc primaire entre la cathode (3) et la première anode (4) et d'injecter un jet de gaz ionisé dans le système d'injection (7) puis dans la décharge contrôlée (10).

Le système d'injection (7) est constitué de buses concentriques forçant les gaz à sortir sous forme d'un jet global, cohérents en direction et vitesse et ensemencés en électrons et ions par le jet sortant de la buse d'entrée formant la première anode (4).

Le jet global ainsi parfaitement défini traverse la zone de décharge contrôlée, loin des parois, pour s'engager dans la buse de sortie formant la seconde anode (5).

Le générateur (9) est branché entre les deux anodes (4) et (5). Il fournit l'énergie électrique transférée aux produits se trouvant dans la zone de décharge contrôlée entre les anodes (4) et (5).

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs ci-après dans lesquels on a utilisé comme gaz plasmagène primaire de l'argon (Ar).

En effet, l'argon est un gaz monoatomique chimiquement neutre et inactif qui ne se combine dans le post-plasma avec aucun des constituants des charges gazeuses et qui ne favorise les réactions autrement que par son contenu énergétique d'ionisation résiduelle et vraisemblablement thermique. L'argon permet de produire S+H2 très purs.

Cependant, on peut utiliser d'autres gaz plasmagènes monoatomiques ou polyatomiques dissociables

et ionisables tels que par exemple CO_2 , CH_4 , H_2O , etc.

Exemple 1 :

Caractéristiques électriques de la décharge contrôlée.

5 On a relevé, pour diverses configurations du système d'injection (7), la tension dans la décharge contrôlée en fonction de l'intensité du courant injecté, courant contrôlé par un dispositif électro-technique de régulation et de limitation ou lissage approprié.

10 Cet exemple illustre également la conductibilité du mélange gazeux dans cette zone de décharge contrôlée.

Les figures 3 et 4 résument les variations des tensions exprimées en volts, en fonction de l'intensité du courant exprimée en ampères.

15 Ces courbes ont été réalisées en utilisant comme gaz plasmagène l'argon seul, d'une part, et l'argon + SH_2 , d'autre part.

20 La figure 3 correspond à un système d'injection (7) dont le diamètre est très supérieur au diamètre de la buse-anode (4).

25 Dans l'exemple représenté par la figure 3, le système d'injection (7) a un diamètre de 8 mm et la buse-d'entrée (4) a un diamètre de 4 mm. Le système d'injection (7) et la buse-anode (4) sont au même potentiel. Cette injection peut être qualifiée de "molle" d'un point de vue hydrodynamique.

30 La figure 4 correspond à un système d'injection (7) dont le diamètre est très inférieur au diamètre de la buse d'entrée (4) qui est à un potentiel flottant. Dans le cas représenté par la figure 4, le diamètre du système d'injection (7) est de 4 mm, tandis que le diamètre de la buse d'entrée (4) est de 8 mm. Cette injection pourrait être qualifiée de "dure" du point de vue hydrodynamique.

35 La buse-anode (4) à potentiel flottant

signifie que seul le générateur de courant (9) est branché entre les anodes (4) et (5), le générateur (2) ne fournissant pas de courant.

5 On constate que les tensions croissent toujours avec les intensités pour l'injection "molle" représentée par la figure 3 et de façon pratique que le travail à très faible intensité de décharge contrôlée est possible.

10 Par contre, avec une injection "dure" représentée par la figure 4, la tension a tendance à diminuer lorsque l'intensité augmente. De plus, les tensions sont plus élevées, ce qui permet un transfert d'énergie électrique plus élevé pour une même et plus faible intensité.

15 Par ailleurs, on constate qu'il est pratiquement impossible de travailler en présence de SH₂ avec un courant ayant une intensité inférieure à 20 ampères.

20 Dans tous les cas, par rapport à l'argon pur, on constate une très forte augmentation des tensions en présence de SH₂.

25 Le mode d'injection est donc un paramètre important dans la mise en oeuvre de ce procédé tant du point de vue électrotechnique que réactionnel comme on le verra plus loin.

Tous les essais que nous reportons ci-dessous ont été faits avec le même électro-réacteur, injection molle, sauf indication contraire.

CONVERSIONS CHIMIQUES

30 Les exemples ci-dessous illustrent les possibilités et résultats de conversion du SH₂ pur ou en mélange avec d'autres réactifs. Pour cela, on a soigneusement mesuré les débits des gaz injectés et on a recueilli les gaz sorties qui ont été analysés par
35 chromatographie en phase gazeuse, de façon séparée, dans

les laboratoires de l'université d'Orléans et dans les laboratoires du centre de recherche LAVERA de BP FRANCE.

5 A noter que les produits de conversion peuvent être très nombreux et que même avec des moyens analytiques importants, la séparation du COS et du SH₂ reste difficile, ces deux composés ayant les mêmes temps de rétention dans les colonnes de chromatographie qui ont été employées.

10 Par contre, on a bien analysé CS₂ en présence de CO₂ en vue en particulier d'examiner la compétitivité de réaction du carbone provenant de composés carbonés divers avec l'oxygène et le soufre qui peuvent avoir des comportements voisins étant situés dans la même colonne du tableau de la classification périodique des éléments
15 de Mendéléeff.

CS₂ est normalement liquide jusqu'à 46,3°C et par conséquent se partage très facilement entre sa phase liquide et gazeuse, ce qui complique sa captation et son analyse.

20 Par ailleurs, l'emploi de l'argon comme gaz plasmagène non réactif, reste un invariant de l'entrée à la sortie, permettant d'utiles vérifications dans l'établissement des bilans matière, ce qui est une autre justification de son choix dans ces exemples.

25 Ces difficultés étant rappelées, on a donc adopté des conditions opératoires et des charges de façon à dégager aussi clairement que possible les avantages et caractéristiques.

Exemple 2 :

30 Essais 1 et 2 : Voir tableau.

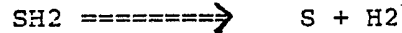
Les indications figurant au tableau pour chaque essai correspondent à des moyennes de 4 ou 5 mesures.

Le but de cet exemple est de mettre en évidence la conversion dans la décharge contrôlée.

35 Pour cela, on a effectué, toutes choses

égales, par ailleurs, des essais sans décharge contrôlée (nez de torche seul) et avec décharge contrôlée (nez de torche + décharge contrôlée).

5 Afin d'avoir les analyses les plus sûres et une évaluation plus précise de cet effet différentiel, on a adopté comme charge du SH2 pur, la seule réaction possible étant alors :



10 A la sortie, le soufre recueilli étant solide, il ne reste comme gaz, outre l'invariant argon, que le SH2 non converti et H2 qui représente le SH2 converti.

Les résultats moyens des divers essais sont résumés dans le tableau.

15 On constate que le taux de conversion du SH2 est :

- sans décharge contrôlée : 31,5 % (essai 1)
- avec décharge contrôlée : 63,0 % (essai 2)

20 Ceci démontre qu'une légère décharge contrôlée de l'ordre de 30 ampères dans le post-plasma a un effet considérable comparé aux 110 ampères du nez de torche sans décharge contrôlée.

25 Par ailleurs, ces essais ont montré que l'on peut aisément transférer au SH2 en cours de réaction de l'énergie électrique de manière continuellement réglable dans le jet contenant le SH2 et le jet post-plasma argon issu du nez de torche.

30 Enfin, on a remarqué que la géométrie des buses du système d'injection 7 est très importante pour l'efficacité du transfert d'énergie électrique-charge (ici SH2), ce qui est naturel; plus l'injection du SH2 est molle et s'effectue loin du nez de torche, plus le couplage électrique est faible ainsi que la conversion qui tend finalement vers le seul effet de passage dans la striction obligée de la buse anode de sortie.

Exemple 3 - Possibilité de faire réagir SH₂ et CH₄Essai 3 : Voir tableau

Le but de cet exemple est d'explorer la réactivité de C provenant de CH₄ avec S provenant de SH₂.

Pour cela, on injecte outre l'argon, utilisé comme gaz plasmagène, uniquement du SH₂ et du CH₄ avec un faible débit relatif. Cependant, le bilan matières indique l'entrée de O₂ (0,28 l/min.) probablement sous forme d'air.

On obtient (voir tableau), un taux de conversion du SH₂ de 81,8% (et de 97% du CH₄).

La quasi totalité du carbone du CH₄ semble se retrouver dans le CS₂.

Les 59,5% du soufre introduit par le SH₂ (soit la majorité), reste à l'état de soufre, le reste se retrouvant dans le CS₂.

Ceci tend à démontrer l'extrême réactivité du soufre obtenu dans la réaction dans la décharge contrôlée, ce qui peut s'expliquer par sa forte affinité électronique.

Il a été vérifié par ailleurs que si on augmente très fortement le débit de CH₄ en diminuant le débit du SH₂, on n'avait plus de production décelable de CS₂.

Exemple 4 - Conversion profonde du SH₂ en présence de CO₂Essais 4,5,6 : Voir tableau

Le but de ces essais est de montrer que l'on peut convertir la majeure partie et même la totalité de SH₂, en une seule passe, en conservant l'équivalent d'énergie type chimique sous la forme H₂ + CO, ces deux gaz étant quasi équivalents. (CO pouvant donner de l'hydrogène par réaction sur l'eau).

Le CO₂ peut être récupéré facilement par

absorption dans du carbonate de potassium, selon le procédé industriel Bensfield.

5 On a procédé dans ces essais, à une puissance électrique quasi constante, avec une intensité de décharge contrôlée de l'ordre de 24 ampères, en faisant varier le rapport SH₂/CO₂, mais en maintenant voisine la somme des débits SH₂ + CO₂.

10 On constate que la somme des débits de sortie H₂ + CO après traitement reste voisine, seul le rapport H₂/CO varie en fonction du rapport SH₂/CO₂.

Cependant, le taux de conversion du SH₂ diminue si le débit de SH₂ augmente, alors que le taux de conversion du CO₂, lui, augmente.

Ces trois exemples :

- 15 - montrent la souplesse du procédé,
- la possibilité d'obtenir des gaz de synthèse CO + H₂ à partir de SH₂ + CO₂,
- la possibilité d'une conversion quasi totale du SH₂ (de 99,1% et même plus si on augmente l'intensité de
20 la décharge contrôlée) en présence de CO₂ sans perdre l'énergie chimique du SH₂, c'est-à-dire en la récupérant sous forme de CO + H₂ et sous forme de soufre.

Exemple 5 - Purification de gaz du type gaz naturel

25 Essais 7 et 8 : Voir tableau

Ces essais montrent que l'on peut :

- 30 - purifier des gaz bruts naturels de gisements difficiles, contenant SH₂ et CO₂, du type gaz de LACQ, en récupérant de l'énergie sous forme de H₂ + CO et de soufre;
- purifier ce type de gaz complexe sans toucher pratiquement au composant majoritaire utile qui est le CH₄, le reliquat de conversion se retrouvant dans des gaz plus lourds type C₂⁺ (hydrocarbures ayant 2 ou plus
35 de 2 atomes de carbone);

- traiter directement ces gaz avec le même appareillage que précédemment sans aucune retouche, ce qui montre la flexibilité de mise en oeuvre du procédé;
- appliquer le procédé de l'invention pour des mélanges très divers.

Sans aucune optimisation, en conservant une intensité de décharge contrôlée de 25 ampères, on a observé que :

- la conversion du SH₂ est de l'ordre de 73% dans les deux cas,
- la récupération en hydrogène est très bonne,
- la conversion du CH₄ en gaz plus lourds C₂ est faible (de 10 à 15%), une partie de l'excès d'énergie appliquée conduisant à C₂H₂ hautement énergétique car de chaleur de formation négative (enthalpie positive); l'oxygène du CO₂ provenant de la décomposition de ce dernier réagit partiellement sur CH₄ en donnant CO et H₂, sans apparition de suie.
- aucune trace détectable de CS₂ n'a été notée.
- il n'y avait pas production notable de H₂O (ni observée ni détectée par le bilan matière).

Exemple 6

Cet exemple a été réalisé en utilisant comme gaz plasmagène du CO₂ pur.

Il montre que le procédé selon l'invention permet d'utiliser d'autres gaz plasmagènes que l'Argon, gaz rare, et qu'il n'est pas non plus nécessaire de recourir à de l'hydrogène, gaz cher et difficile à produire et à manipuler.

En outre, l'intensité du courant entre la cathode (3) et la buse d'entrée-première anode (4) dans le nez de torche (1) était égale à l'intensité de la décharge contrôlée, soit 45 ampères.

Ceci permettait de n'utiliser qu'un seul générateur de courant branché entre la cathode (3) et la

buse de sortie-anode (5), permettant l'économie d'une alimentation à forte intensité permanente.

Le débit SH2 était maintenu égal au débit CO2 à la valeur de 4,5 l/minute.

5 Tout le SH2 a été décomposé à la sortie de l'électro-réacteur, en particulier l'odeur caractéristique de SH2 n'a pu être décelée à la sortie. On n'a pas non plus détecté l'odeur caractéristique de SO2.

TABLEAU

TABLEAU : Résultats d'analyse des traitements de SH₂
pur et en mélange
et en tenant compte des entrées et sorties

Essais :	1	2	3	4	5	6	7	8
<u>Intensité décharge contrôlée :</u>								
I ampères :	0,0	32	32	20	22	24	25	25
<u>Débits des Gaz Entrants : *</u>								
Ar :	5,13	4,00	6,26	5,0	5,0	5,4	4,67	4,83
H ₂ S :	6,38	6,51	8,32	2,74	4,0	5,82	3,47	1,75
CH ₄ :	0,0	0,0	2,47	0,0	0,0	0,0	5,03	10,20
CO ₂ :	0,0	0,0	0,0	4,81	3,5	2,55	3,01	1,53
O ₂ :	-	-	(0,28)	-	-	-	-	-

Débits des Gaz Sortants : *

Ar :	5,13	4,00	6,26	5,0	5,0	5,4	4,67	4,83
H ₂ :	2,01	4,10	11,78	0,19	1,14	1,95	2,33	1,75
HS ₂ :	4,37	2,41	1,51	0,02	0,95	2,07	0,95	0,46
CO :	0,0	0,0	0,48	3,32	1,91	0,90	1,81	0,89
CO ₂ :	0,0	0,0	0,04	1,50	1,59	1,65	1,66	1,06
COS : (Voir remarques **, si présent sort avec SH ₂ dans analyse chromat)								
CS ₂ :	0,0	0,0	0,33	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CH ₄ :	0,0	0,0	0,08	0,0	0,0	0,0	4,52	8,74
C ₂ H ₂ :	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,15
C ₂ H ₄ :	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,18
C ₂ H ₆ :	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,11

Sorties Liquides (par calcul d'après bilan matière et
exprimé à l'état vapeur)

H ₂ O :	0,0	0,0	0,0	2,54	1,91	0,9	0,6	-
CS ₂ :	0,0	0,0	1,53	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

TABLEAU (SUITE)

Essais :	1	2	3	4	5	6	7	8
5	<u>Soufre Solide</u> (exprimé en SH2 d'origine)							
	S ex SH2	2,01	4,10	3,7	2,71	3,05	3,75	2,51 1,29

Conversion du SH2 :

10	en % :	31,5	63,0	81,8	99,1	76,3	64,4	72,6	73,5
	pour observation				<u>somme CO + H2</u>				
	dans essais :								
	SH2 + CO2				3,51	3,05	2,85		

15.

20 NOTA : * Tous les débits sont exprimés en litres normaux par minute, les corps considérés en phase gazeuse.

25 ** Le COS et le SH2 n'ont pas été séparés. Mais le CS2 qui accompagne COS est très bien séparé. Si on n'a pas de CS2, on a peu de chances d'avoir du COS.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de conversion électrique de l'hydrogène sulfuré (SH_2), pouvant être mélangé à d'autres constituants, en hydrogène et en soufre, sans intervention nécessaire d'autres réactifs ou catalyseurs, caractérisé par le fait (a) que la conversion s'effectue dans un post-arc de torche à plasma,ensemencé par l'injection d'un gaz plasmagène et par un arc primaire, (b) que l'énergie nécessaire aux réactions chimiques mises en oeuvre est fournie par des décharges contrôlées dans le post-arc électrique, (c) que l'hydrogène et le soufre formés peuvent réagir directement avec d'autres éléments ou composés chimiques.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on convertit du SH_2 .

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on convertit SH_2 qui se trouve en mélange avec d'autres constituants d'un gaz naturel ou industriel.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que pour produire $\text{S}+\text{H}_2$ très purs on utilise comme gaz plasmagène de l'argon.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'on utilise comme gaz plasmagène des gaz courants tels que CO_2 , CH_4 , H_2O .

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on fait réagir le soufre ou l'hydrogène formés ou les deux avec d'autres réactifs introduits avec SH_2 dans le post-arc de torche à plasma.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le soufre provenant de SH₂ est transformé partiellement ou totalement en sulfure de carbone (CS₂) par réaction avec un hydrocarbure léger tel que CH₄.

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'hydrogène provenant de SH₂ réagit sur CO₂ introduit avec le SH₂ pour produire le mélange CO + H₂O.

9. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait qu'on convertit SH₂ présent dans un mélange gazeux contenant CO₂ et des hydrocarbures gazeux tels que CH₄.

10. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'on produit du gaz de synthèse du type CO+2H₂ à partir d'un mélange CO₂ et SH₂.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que l'ensemencement du post-arc se fait par injection qui, du point de vue hydrodynamique, peut être qualifiée de "molle".

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que l'ensemencement du post-arc se fait par injection qui, du point de vue hydrodynamique, peut être qualifiée de "dure".

13. Appareillage pour la mise en oeuvre d'une conversion électrique de l'hydrogène sulfuré (SH₂) seule ou en mélange avec d'autres gaz, en soufre et hydrogène, comprenant essentiellement un électro-réacteur comprenant :

(i) un nez de torche à plasma (1) formé essentiellement d'une cathode (3), d'une buse d'entrée formant une première anode (4) et d'un générateur de

courant (2) relié auxdites cathode et anode.;

(ii) des conduits d'entrée (6,8) et un système d'injection (7);

(iii) une buse de sortie formant une seconde anode (5);

(iv) un second générateur de courant (9) reliant les anodes (4) et (5);

(v) une zone de décharge contrôlée comprise entre les anodes (4) et (5);

(vi) une enceinte de stockage (11).

14. Appareillage selon la revendication 13, caractérisé par le fait qu'il comprend également des moyens d'alimentation, de transport, de réglage, de protection, de prélèvement et tout autre accessoire usuel utilisé dans les réacteurs électriques.

15. Appareillage selon la revendication 13 ou 14, caractérisé par le fait que l'électro-réacteur comporte également un coupe-flamme et un système de désionisation résiduelle.

16. Appareillage selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé par le fait que les circuits d'entrée de gaz se trouvent à proximité de l'anode (4).

17. Appareillage selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé par le fait que le diamètre des buses du système d'injection (7) est supérieur au diamètre de la buse d'entrée (4).

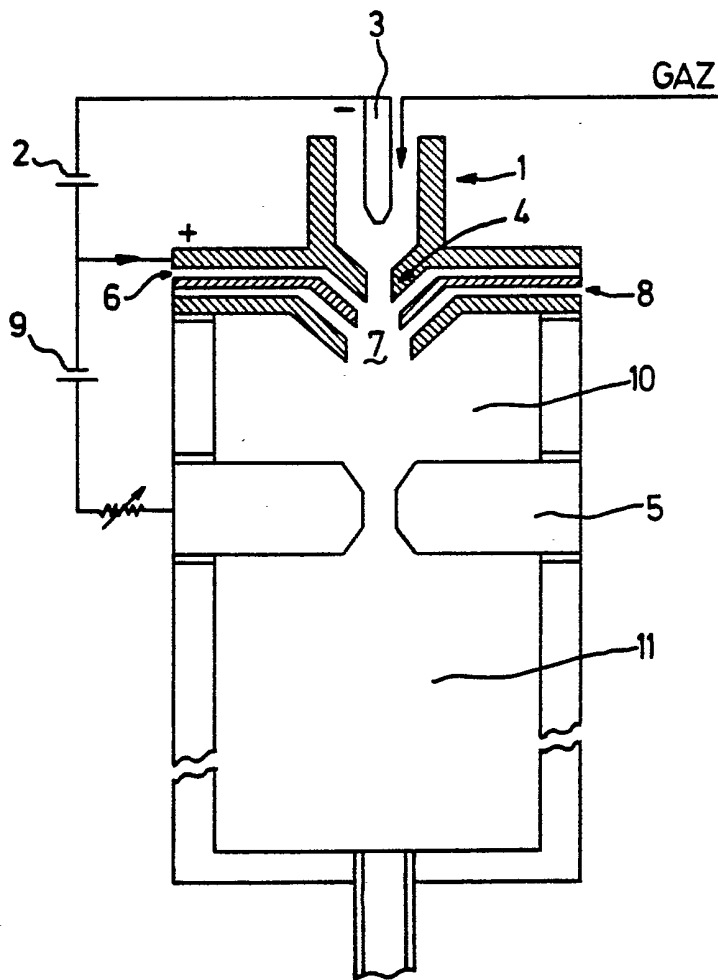
18. Appareillage selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé par le fait que le diamètre des buses du système d'injection (7) est inférieur au diamètre de la buse d'entrée (4).

19. Appareillage selon l'une quelconque des revendications 13 à 18, caractérisé par le fait qu'il comporte un système d'injection (7) multi-buses permettant l'introduction de plusieurs gaz tout en

évitant toute réaction parasite prématurée.

20. Procédé de conversion électrique de l'hydrogène sulfuré utilisant l'appareillage selon l'une quelconque des revendications 13 à 19.

FIG.1



2/3

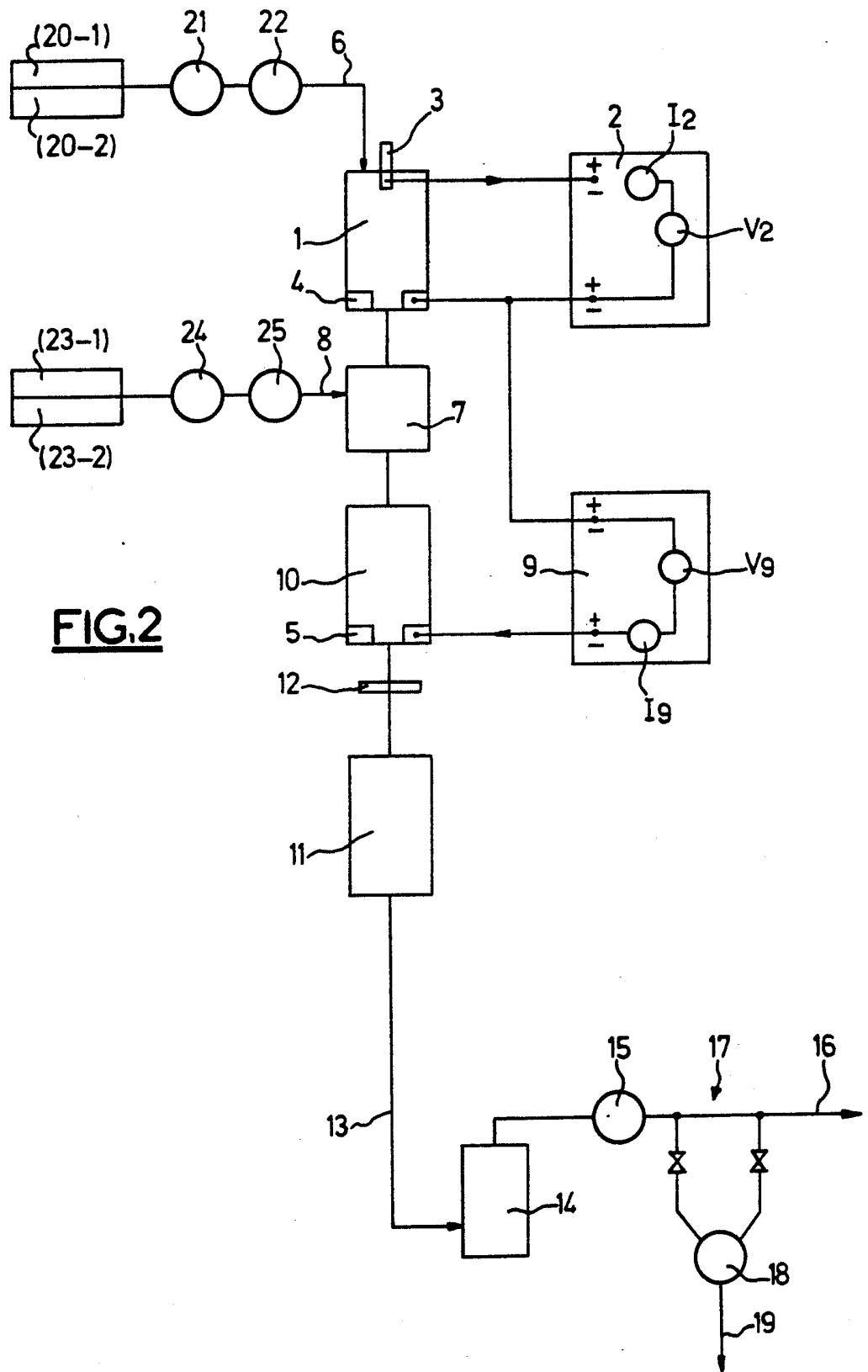


FIG.4

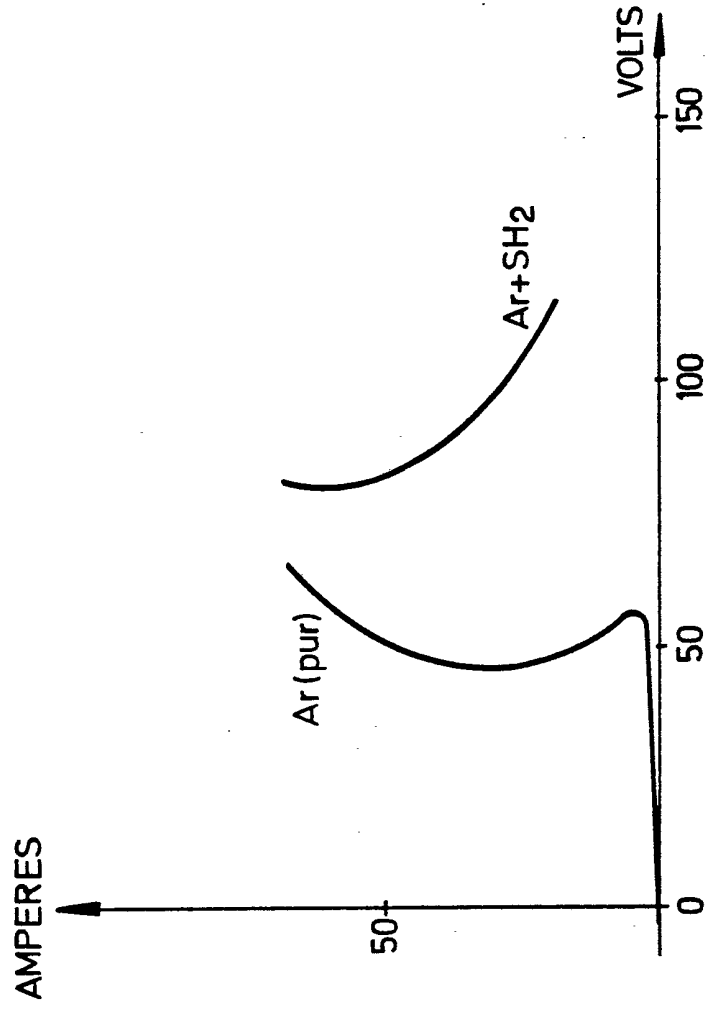


FIG.3

