

PRODUCTION MASSIVE D'HYDROGENE PAR UTILISATION DE DIOXYDE DE SOUFRE DEGAGE LORS DE LA PRODUCTION INDUSTRIEL DE L'ACIDE SULFURIQUE

Z. Meddeb, A. J. Bessadok et A. Ben Brahim

*Laboratoire de thermodynamique appliquée, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès, Rue Omar EL
KHATTAB 6072 Gabès, Tunisie*

Zina.Meddeb@issatgb.rnu.tn

RESUME

Dans ce travail nous allons présenter une méthode de production massive d'hydrogène. Il s'agit d'utiliser le dioxyde de soufre (SO₂) dégagé et évacué par la cheminée vers l'atmosphère lors de la production de l'acide sulfurique. Cette méthode de production d'hydrogène peut être considéré aussi comme une manière de traiter et éliminer l'émission de SO₂ qui est un gaz à effets négatifs sur la santé humaine et sur l'environnement. Nous proposons d'intégrer le phénomène d'électrolyse en amont du procédé de fabrication d'acide sulfurique. Le dioxyde de soufre qui est dissous dans une solution aqueuse est oxydé à l'anode, pendant que l'hydrogène est produit à la cathode. Le fait d'utiliser le dioxyde de soufre dégagé lors de la production de l'acide sulfurique pour produire d'hydrogène élimine l'étape de la décomposition du cycle hybride Westinghouse qui correspond à 61% de la répartition énergétique du procédé. Cette nouvelle méthode a réussi de traiter 8 t/j de dioxyde de soufre, récupérer 12 t/j d'acide sulfurique de titre 50 % et produire 6889 m³/j d'hydrogène.

1. INTRODUCTION

Le dioxyde de soufre est un gaz dégagé lors de la production de l'acide sulfurique. L'évolution vers une réduction de plus en plus sévère des rejets dans l'atmosphère a amené les producteurs d'acide à utiliser de plus en plus la double absorption dans les nouvelles unités et à transformer les anciennes unités fonctionnant en simple absorption afin de minimiser l'émission de dioxyde de soufre. Mais malgré l'utilisation de procédé de contact, nous voyons que la quantité de SO₂ dégagé dans l'atmosphère reste importante [1].

Le dioxyde de soufre peut conduire à des effets négatifs sur la santé humaine tel que : L'opacification de la cornée, difficultés respiratoires, inflammations des organes respiratoires, irritations oculaires, troubles psychiques et oedème pulmonaire, bronchite, troubles circulatoires et cardiaques. Aussi bien, le dioxyde de soufre fixe l'humidité de l'air et forme des aérosols d'acide sulfurique et d'acide sulfureux se déposant comme pluie acide. Ce polluant atmosphérique d'une manière générale acidifie les eaux de pluies, ce qui entraîne le dépérissement des forêts, l'érosion des matériaux et l'acidification des sols et des eaux douces.

Dans ce travail nous allons présenter une idée de traitement de dioxyde de soufre dégagé lors de la production de l'acide sulfurique d'une part et de production massive d'hydrogène de d'autre part.

L'hydrogène lui-même continu à séduire la recherche et dans un contexte actuel de réchauffement climatique et d'énergie fossiles chères et limitées, ses propriétés sont appréciées. Il est intéressant dans le sens où il permet de produire de la chaleur par combustion directe mais aussi de produire de l'électricité dans les piles à combustible, avec comme seul résidu de l'eau. Les piles à combustibles restent le domaine de prédilection de l'utilisation de l'hydrogène et peuvent s'appliquer dans l'électronique portable, les transports (automobile, bateaux, avions) ou les bâtiments.

L'hydrogène est un gaz non toxique dont la combustion est très énergétique, il n'existe pas à l'état libre dans la nature mais seulement à l'état combiné. L'hydrogène est produit à partir de

combustibles fossiles (pétrole, gaz, charbon), à partir de l'eau par électrolyse ou dissociation thermochimique. Actuellement les hydrocarbures assurent plus de 90 % de la fabrication traditionnelle de l'hydrogène avec la prédominance du gaz naturel mais ces techniques entraînent la libération de CO₂. Par ailleurs, l'électrolyse, permet également la production massive de l'hydrogène et sans aucune émission de gaz à effet de serre. Ainsi l'hydrogène est un vecteur d'énergie qui va permettre le développement d'une nouvelle air énergétique propre, renouvelable et durable.

Ce travail semble être très important que ce soit sur le plan énergétique que sur le plan écologique.

2. LES CYCLES DE PRODUCTION D'HYDROGENE

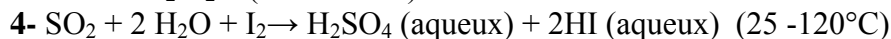
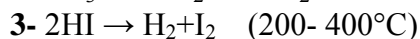
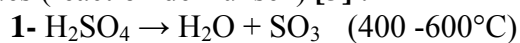
La production de l'hydrogène par dissociation peut s'envisager par voie:

- thermochimique : dissociation directe de l'eau ou par série de réactions à des niveaux thermiques modérés;
- électrochimique : électrolyse classique ou électrolyse à haute température;
- thermo-électrochimique : association d'une électrolyse à faible potentiel et d'une ou plusieurs réactions thermochimique.

Pour dissocier la molécule d'eau à l'aide d'une seule réaction, en ne fournissant que de la chaleur, il faut opérer à très haute température. Il faut donc introduire dans le procédé des éléments intermédiaires qui sont recyclés [2].

2.1. Le cycle iode-soufre (cycle thermochimique)

Ce procédé est basé sur la décomposition de deux acides à haute température, l'acide sulfurique qui produit de l'oxygène et du dioxyde de soufre et l'acide iodhydrique (HI) qui produit de l'hydrogène et de l'iode. L'iode et le SO₂ réagissent à basse température en présence d'eau pour reformer ces deux acides (réaction de Bunsen) [3] :



2.2. Le cycle hybride Westinghouse (cycle thermo-électrochimique)

Ce procédé peut être considéré comme une variante du procédé iode-soufre dans laquelle les réactions (3) et (4) sont remplacées par l'électrolyse du dioxyde de soufre :



La répartition en besoins énergétiques ramenés à une source primaire thermique, a été estimée à 61% pour la décomposition de l'acide sulfurique et 39% pour la part d'électrolyse [4].

3. LE PROCEDE INDUSTRIEL DE FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

La fabrication industrielle de l'acide sulfurique (H₂SO₄) se fait en trois étapes :

- fabrication de SO₂ par combustion : $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$
- fabrication de SO₃ par double absorption : $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$
- fabrication de H₂SO₄ : $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

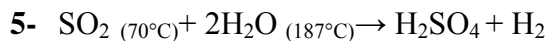
IL produit 1500 t/j d'acide sulfurique 100 % concentré. Les rejets de dioxyde de soufre dans l'atmosphère est de l'ordre de 7.87 t/j.

4. LE NOUVEAU PROCEDE

Nous proposons d'intégrer le phénomène d'électrolyse en amont du procédé de fabrication d'acide sulfurique à fin de produire l'hydrogène en quantité massive, récupérer une quantité d'acide sulfurique et aussi éliminer l'émission de SO₂.

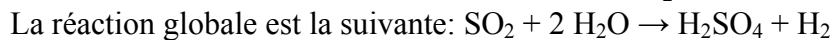
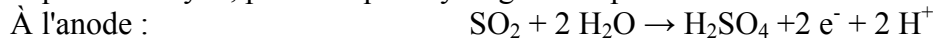
Lors de la fabrication de l'acide sulfurique, une quantité de gaz SO₂ sera évacué par la cheminée vers l'atmosphère.

Dans ce procédé les réactions (3) et (4) du cycle iode-soufre sont remplacées par l'électrolyse du dioxyde de soufre :



Et l'étape de la décomposition à haute température de l'acide sulfurique est éliminée puisque nous allons utiliser le SO₂ évacué par le procédé de production de l'acide sulfurique.

Dans le stade d'électrolyse le dioxyde de soufre qui est dissous dans une solution aqueuse est anodiquement oxydé, pendant que l'hydrogène est produit à la cathode selon les réactions suivantes:



L'acide sulfurique ainsi produit dans l'électrolyseur est ensuite concentré par un apport d'énergie thermique à partir d'une source de chaleur à des températures très élevées. La quantité de dioxyde de soufre non traitée sera recyclée vers l'entrée de l'électrolyseur.

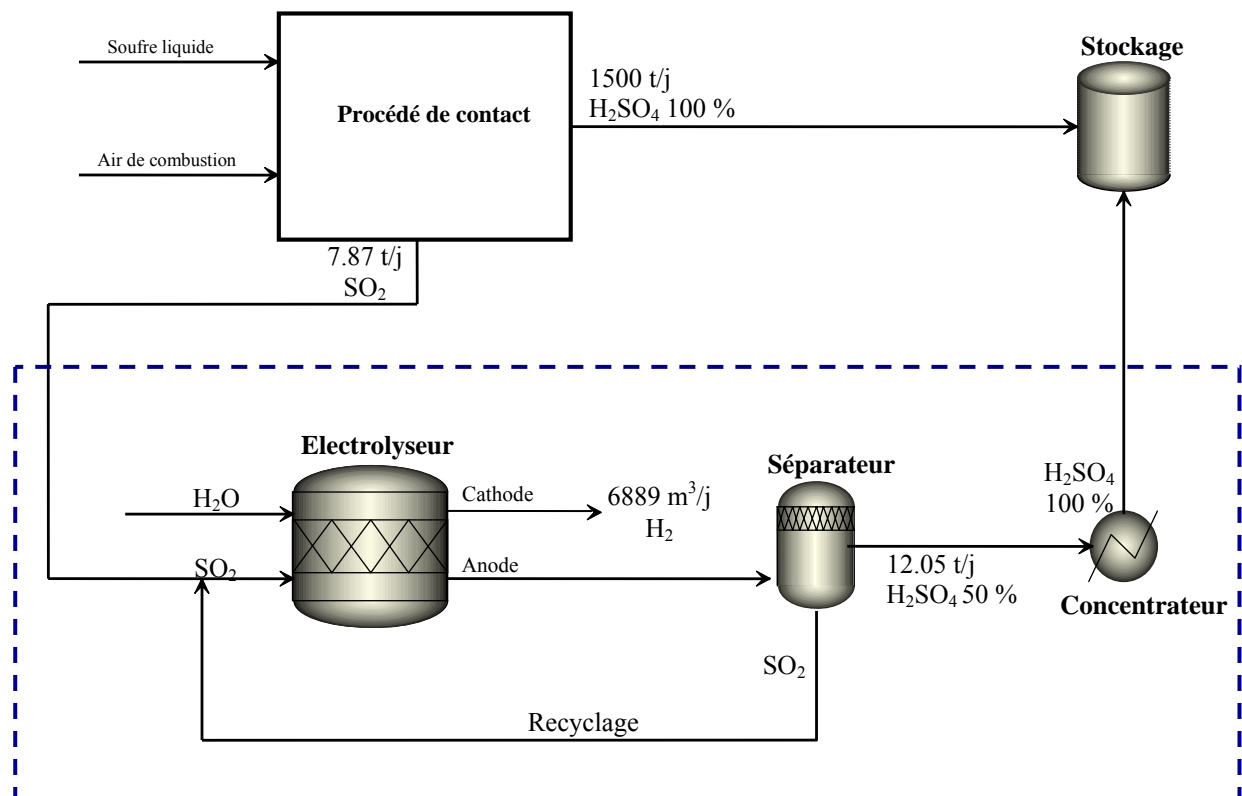


Figure 1. Une représentation schématique du procédé
..... La partie ajoutée au procédé

5. SIMULATION DU PROCÉDE

Le procédé de contact (Groupe Chimique Tunisien) produit 1500 t/j d'acide sulfurique 100 % concentré. Les rejets de dioxyde de soufre dans l'atmosphère est de l'ordre de 7.87 t/j.

Nous allons calculer par des bilans matière la quantité traitée de dioxyde de soufre, la quantité d'acide sulfurique de titre 50 % récupérée et la quantité d'hydrogène produite par jour.

5.1. Données de la simulation

Les données du procédé de contact, par exemple les débits, concentrations et températures... sont

pris sur site du procédé de contact (Groupe Chimique Tunisien). Soient les données de la simulation suivants :

- Le rendement de deux colonnes d'absorption est de 100 % ;
- La seule perte en SO₂ se produit au niveau du convertisseur catalytique avec un rendement global de 99.6 % ;
- La fraction molaire titre de dioxyde de soufre à la sortie de four de combustion est de 10.85 % ;
- L'alimentation d'électrolyseur en dioxyde de soufre se fait par le gaz dégagé par le procédé de contact à une température de 70 °C ;
- Pour l'alimentation d'électrolyseur en eau nous choisissons de le faire par l'eau qui sort de l'économiseur à une température de 187 °C ;
- Le taux de conversion dans l'électrolyseur est d'environ de 50 % [5].

5.2. Les résultats

Cette méthode a réussi de réaliser les points suivants:

- Traiter 7.87 t/j de dioxyde de soufre.
- Récupérer la quantité 12.05 t/j d'acide sulfurique de titre 50 %.
- Produire 6889 m³/j d'hydrogène.

6. CONCLUSION

Cette méthode a réussi de traiter 7.87 t/j de dioxyde de soufre, récupérer 12.05 t/j d'acide sulfurique de titre 50 % et produire 6889 m³/j d'hydrogène. L'étape de la décomposition de l'acide sulfurique qui produit de l'oxygène et du dioxyde de soufre et l'acide iodhydrique qui produit de l'hydrogène et de l'iode se fait à haute température entre 400 °C et 600 °C. La part de cette étape a été estimée à 61 % du besoin énergétique du procédé. Donc son élimination est très bénéfique. La méthode d'utilisation le dioxyde de soufre dégagé par le procédé de production de l'acide sulfurique non seulement élimine l'étape de la décomposition de deux acides mais aussi elle traite les rejets de dioxyde de soufre dans l'atmosphère. Le traitement de dioxyde de soufre et la production d'hydrogène sont deux objectifs l'un est plus important que l'autre. La quantité produite par cette méthode est très importante elle est de l'ordre de six fois celle produite par le cycle iode-soufre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. B. VIDON, Calcul des réacteurs catalytiques : Production d'anhydride sulfurique, Technique de l'ingénieur, J4 030, pp 1-8.
2. D. Steinmetz, R. Routie et A. C. Vialaron, 1979, Production d'hydrogène au moyen d'un cycle thermo-électrochimique mettant en œuvre l'énergie solaire, Revue de physique appliquée, tome 14, p 153 .
3. B. Jin lee, H. Chen No, 2008, An optimal operating window for the Bunsen process in the I-S thermochemical cycle, Int. Journal of Hydrogen Energy, 33 pp 2200-2210.
4. E. Bilgen, C. Bilgen ,1986, Ahybrid thermochemical hydrogen producing process based on the CRISTINA-MARK cycles, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 11 n°4, pp241-256.
5. S. A. Sherif, F. Barbir et T. N. Veziroglu, 2005, Towards a Hydrogen Economy, The Electricity Journal, pp 62-76