

# Procédé Westinghouse Modifié pour le Traitement du Dioxyde de Soufre et la Production d'Hydrogène

Meddeb Zina, Bchiri Dalila et Jeday M. Razzak

*Unité de Recherche Énergétique et Environnement à l'École Nationale d'Ingénieur*

*Rue Omar Ibn Elkhatib Zrig, 6072 Gabès, Tunisie*

*E-mail : Zina.Meddeb@issatgb.rnu.tn*

**Résumé**— Il s'agit de présenter une méthode de production massive d'hydrogène qui est un vecteur d'énergie. Elle consiste d'utiliser le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) évacué par la cheminée vers l'atmosphère lors de la production de l'acide sulfurique. Cette méthode de production d'hydrogène peut être considérée aussi comme une manière de traitement de l'émission de dioxyde de soufre qui est un gaz à effets négatifs sur la santé humaine et sur l'environnement. Nous proposons d'intégrer le phénomène d'électrolyse en aval du procédé de fabrication d'acide sulfurique. Le dioxyde de soufre est absorbé par l'eau par une colonne d'absorption puis est injecté dans ensemble des électrolyseurs. Le dioxyde de soufre dissous dans la solution aqueuse est oxydé à l'anode et nous obtenons de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), pendant que l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) est produit à la cathode. Cette nouvelle méthode a réussi de traiter 328 kg/h de dioxyde de soufre, récupérer 502 kg/h d'acide sulfurique de titre 50 % et produire 287 m<sup>3</sup>/h d'hydrogène. Ce procédé de production d'hydrogène est beaucoup plus rentable énergétiquement que le procédé hybride Westinghouse existant de 61% de la répartition énergétique

**Mots clés** — Procédé de contact, Production d'hydrogène, électrolyse, traitement de dioxyde de soufre

## I. 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  $\text{SO}_2$  dégagé dans l'atmosphère reste importante [1].

Le dioxyde de soufre a des effets négatifs sur la santé humaine tel que : L'opacification de la cornée, difficultés respiratoires, inflammations des organes respiratoires, irritations oculaires; troubles psychiques, bronchite, troubles circulatoires et cardiaques. Aussi, 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 la 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'énergies 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 [2],[3],[4].

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  $\text{CO}_2$ . 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'un nouvel air énergétique propre, renouvelable et durable [5],[6].

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

## II. PROCÉDE INDUSTRIEL DE PRODUCTION D'ACIDE ULFURIQUE

### A. Présentation du procédé de contact

La fabrication industrielle de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) se fait en trois étapes [7]:

- fabrication de  $SO_2$  par combustion :  
 $S + O_2 \rightarrow SO_2$
- fabrication de  $SO_3$  par double absorption :  
 $SO_2 + 1/2O_2 \rightarrow SO_3$
- fabrication de  $H_2SO_4$  :  
 $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

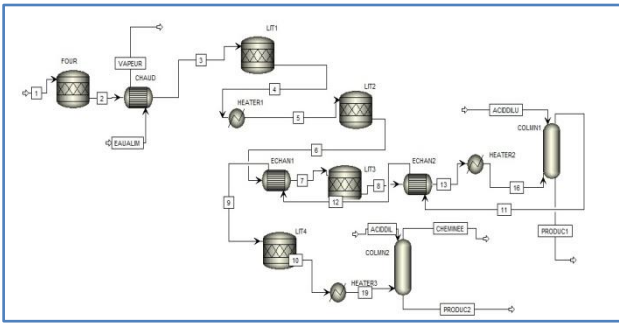


Fig 1: Schéma du procédé de contact

### B. Bilans matière sur le procédé

1) *Données et hypothèse* Les données du procédé de contact, sont prises sur site du procédé (Groupe Chimique Tunisien) lors du démarrage.

- Le rendement de deux colonnes d'absorption du procédé de contact est de 100 % ;
- La seule perte en  $SO_2$  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% .
- Le dioxyde de soufre est totalement absorbé par l'eau dans la troisième colonne d'absorption, montée en aval du procédé de contact[8].

2) *Bilan matière sur la section de combustion* Afin de savoir les quantités d'acide sulfurique récupéré, de dioxyde de soufre traité, il nous faut tout les débits molaires sortants du procédé. Les résultats sont présentés au tableau 1.

3) *Bilan matière sur la section de conversion* Les pertes en  $SO_2$  au niveau du convertisseur catalytique sont de l'ordre de 0.4% ; le débit molaire de dioxyde de soufre sortant de réacteur catalytique est donc 61.47 kmol/j.

Le procédé 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.

TABLE I  
 LES DEBITS ENTRANTS ET SORTANTS A LA SECTION DE COMBUSTION

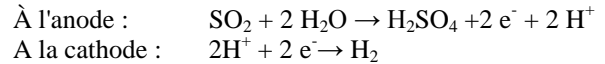
Entrée		Sortie		
Soufre liquide	Air de combustion	fumées		
15367 Kmol/j	N <sub>2</sub> (79%) O <sub>2</sub> (21%)	SO <sub>2</sub> (5.2%)	O <sub>2</sub> (15.8%)	N <sub>2</sub> (79%)
	12385 Kmol/h	640 Kmol/h		

## III. LE NOUVEAU PROCÉDE PROPOSE

Dans le procédé hybride Westinghouse, 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[9],[10].

L'idée du nouveau procédé est 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  $SO_2$ .

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:



La réaction globale est la suivante:

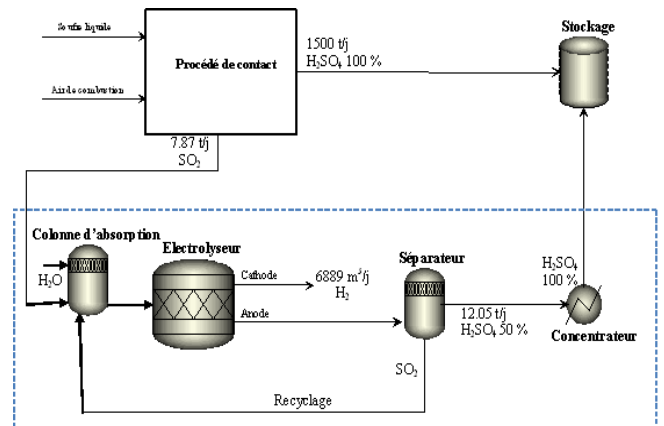
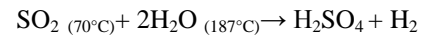


Fig 2 : Une représentation schématique du procédé

..... La partie ajoutée au procédé

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.

#### A. La colonne d'absorption

La colonne d'absorption est nécessaire pour absorber le dioxyde de soufre dégagé dans l'atmosphère et faire l'entrer dans l'électrolyseur. Le nombre d'étage est fixé à 4 et les caractéristiques du gaz à l'entrée sont données dans le tableau 2.

TABLE II  
 GAZ A L'ENTREE DE LA COLONNE

SO <sub>2</sub> Nm <sup>3</sup> /h	SO <sub>3</sub> Nm <sup>3</sup> /h	O <sub>2</sub> Nm <sup>3</sup> /h	N <sub>2</sub> Nm <sup>3</sup> /h	Total Nm <sup>3</sup> /h	T °C	P bar
47	0	7104	116002	123153	77	1

L'O<sub>2</sub> et le N<sub>2</sub> ne posent pas des problèmes lors de l'absorption de SO<sub>2</sub> par l'eau.

Le tableau 3 donne les caractéristiques de l'eau à l'entrée de la colonne

TABLE III  
 LES CACACTERISTIQUE DE L'EAU DE LAVAGE

Débit kg/h	Température °C	Pression bar
5000	20	1

#### B. L'électrolyseur

Notons que la réaction d'oxydation de dioxyde de soufre en acide sulfurique qui se produit au sein de l'anode d'électrolyseur se fait avec un taux de conversion faible, ce rendement est d'ordre de 50% [11]. Un système de séparation à la sortie des gaz de l'électrode anodique afin de séparer le dioxyde de soufre restant de l'acide sulfurique produite.

##### 1) Bilans matières

Pour établir les bilans matières, on choisi les hypothèses suivants :

- La quantité de SO<sub>2</sub> à l'entrer d'électrolyseur est égal à la quantité absorbée dans la colonne ;
- Le rendement de la réaction anodique égal à 50 % ;
- Taux de séparation de SO<sub>2</sub> de l'acide sulfurique est égal à 100% ;
- La quantité recyclée de SO<sub>2</sub> est la quantité récupérée par le séparateur.

Le tableau 4 regroupe les résultats des calculs des bilans massiques sur l'électrolyseur.

TABLE IV  
 LES FLUX A L'ENTREE ET A LA SORTIE

Eau kmol/h	SO <sub>2</sub> kmol/h	H <sub>2</sub> kmol/h	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (50%) kmol/h
277.77	2.56	12.80	5.12

#### II) Calcul du stack d'électrolyseur

Connaissant la quantité d'hydrogène qu'on peut la produire, on peut dimensionner le stack d'électrolyseur. A titre d'exemple on utilise comme électrolyseur unitaire l'électrolyseur commercialisé, de type PEM dont ses caractéristiques technique sont données dans le tableau suivant :

TABLE V  
 CARACTERISTIQUE TECHNIQUE  
 DE L'ELECTROLYSEUR ETULISE

Tension nominale	48V
Courant de fonctionnement	40A
Puissance nominale	1500W
Puissance maximale	2000W
Nombre de cellules	26
Pression du fonctionnement	15bars
Température du fonctionnement	70°C
Taux de production de H <sub>2</sub>	0.45m <sup>3</sup> /h
dimensions	150mm x125mm x 250mm
Tension d'une cellule	1.48V

\* **Le nombre d'électrolyseurs unitaires** : Le nombre d'électrolyseurs unitaires à utilisé est le rapport de débit d'hydrogène total à produire sur le taux de production de H<sub>2</sub> par un électrolyseur unitaire (0.45 m<sup>3</sup>/h). Par suite le nombre d'électrolyseurs unitaires = 640.

##### \* Branchement des électrolyseurs

- Pour avoir 640 électrolyseur unitaire on peut mètre 20 branches en parallèles et chaque branche contient 32 électrolyseur unitaire montés en séries
- Le courant total est :  $I = 20 \times 40 = 800$  A (le courant de fonctionnement d'un électrolyseur unitaire est 40A qu'on doit le respecter)
- La tension totale est :  $U = 32 \times 48 = 1536$  V (48V est la tension nominale d'un électrolyseur unitaire)

#### IV. CONCLUSION

Cette méthode a réussi de traiter 328 kg/h de dioxyde de soufre, récupérer 502 kg/h d'acide sulfurique de titre 50 % et produire 287 m<sup>3</sup>/h 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.

#### V. REFERENCES

- [1] B. VIDON, Calcul des réacteurs catalytiques : Production d'anhydride sulfurique, Technique de l'ingénieur, J4 030, pp 1-8.
- [2] H. Derbal, R. Miri et A. M'Raoui ; Etude d'un système de production d'hydrogène par voie solaire Application sur l'électrolyse de la vapeur d'eau à très hautes températures ; Rev. Energ. Ren. Vol. 8 2005 137-156
- [3] M.AK. Lodhi, Helio-hydro and helio-thermal production of hydrogen, International of Hydrogen Energy 29 2004, pp1099-1113
- [4] S. Busquet, C.E. Hubert, J. Labbé, D. Mayer, R. Metkemeijer ; A new approach to empirical electrical modelling of a fuel cell, an electrolyser or a regenerative fuel cell; Journal of Power Sources 2003
- [5] S. A. Sherif, F. Barbir et T. N. Veziroglu, 2005, Towards a Hydrogen Economy, The Electricity Journal, pp 62-76
- [6] Kiyoshi Otsuka\_Aiko Mito, Sakae Takenaka et Ichiro Yamanaka, Production of hydrogen from methane without CO2 emission mediated by indium oxide and iron oxide, International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001) pp 191-194
- [7] Bruno Vidon, Calcul des réacteurs catalytiques: Production d'anhydride sulfurique; Technique de l'ingénieur, J4 030, pp 1-8.
- [8] Zina MEDDEB, A. Bessadok-Jemai et A. Ben Brahim; A novel process for the production of hydrogen by treating sulfur dioxide rejects. Chemistry Abstracts, Fourth Saudi Science Conference, OPCH8, March 2010.
- [9] 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.
- [10] 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 .
- [11] Dragia Lj. Stojić et col, Comparison of different electrode materials energie requirements in the electrolytic hydrogen evolution process ; Technique de l'ingénieur, J Power sources, 2006, pp 758-764.