

PLASMAS POUR VALORISATION TOTALE OU PARTIELLE DES GAZ CONTENANT DE L'H₂S

A. CZERNICHOWSKI

Université d'Orléans¹

Des procédés par plasmas alternatifs au procédé Claus sont proposés pour produire de l'hydrogène et récupérer du soufre à partir des gaz contenant une forte teneur en H₂S. Quand la teneur en H₂S est moins importante, des techniques plasma peuvent également être utiles pour assister certains étages du procédé classique Claus ou réaliser ce procédé pour des gaz non conventionnels. Les tests allant jusqu'à l'échelle industrielle sont menés dans divers réacteurs à plasmas et les résultats encourageants rapportés de la littérature et de la recherche propre laissent envisager des prochaines applications.

PLASMAS FOR TOTAL OR PARTIAL UPGRADING OF H₂S CONTAINING GASES

Plasma assisted processes are proposed to act as an alternative to the Claus process in order to recover hydrogen and sulphur from high H₂S gases. For less concentrated gases plasma techniques may also be inserted into classical Claus plant or may allow treatment of non conventional gases. Up to industrial scale tests are performed using different plasma reactors. The literature-based results as well as our own ones make the future applications quite optimistic.

PLASMAS PARA LA VALORIZACIÓN TOTAL O PARCIAL DE LOS GASES QUE CONTIENEN H₂S

En el presente artículo se proponen procedimientos de plasma alternativos del procedimiento Claus para la producción de Hidrógeno y recuperar el azufre a partir de los gases que contienen una elevada concentración de H₂S. Una vez que la concentración de H₂S es menos importante, las técnicas de plasma pueden también resultar de utilidad para asistir a ciertas etapas del procedimiento convencional Claus o implementar este procedimiento para los gases no convencionales. Las pruebas que van hasta la escala industrial se llevan a cabo mediante diversos reactores de plasma y sus resultados alentadores derivados de la literatura de la investigación permiten vislumbrar aplicaciones en breve plazo.

(1) Faculté des Sciences,
Laboratoire des plasmas,
45067 Orléans Cedex 02 - France

INTRODUCTION

Le traitement de l'H₂S par plasmas remonte à l'époque de la fascination suscitée par l'électricité. Parmi les premières traces écrites, nous trouvons une publication du célèbre Berthelot (1876). Les travaux sont repris par Montemartini (1922), Schwarz et Kunzer (1929), Ferrero et Corbaz (1931) et ensuite par Kolodkina (1935).

Issu de diverses fabrications, comme celle du gaz d'éclairage ou de cokerie, l'H₂S ne pouvait jamais être laissé tel quel du fait de sa toxicité. Heureusement, à l'époque, sa valorisation en soufre élémentaire, SO₂, H₂SO₄ et différents sels, présentait de l'intérêt. Aujourd'hui, seule la transformation massive de l'H₂S en soufre est pratiquée par le procédé Claus pour stabiliser ce poison sous forme de soufre non toxique et d'eau. 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'H₂S par sa dissociation en hydrogène et en soufre commence à s'accroître, ceci pour des gaz concentrés, car nous entrons probablement dans le siècle de l'énergie pure d'hydrogène. Des mélanges gazeux contenant de faibles et très faibles concentrations d'H₂S sont de plus en plus épurés en raison de nuisances olfactives mais, vu la faible teneur en H₂S, ces gaz ne peuvent plus être valorisés. On procède alors à une destruction oxydante vers SO₂, suivie éventuellement d'un captage du produit, voir Czernichowski (1996).

Des plasmas, produits à partir de l'énergie électrique générée de façon correcte, paraissent très bien adaptés pour une valorisation de l'hydrogène sulfuré. Certains types de plasmas sont également très bien adaptés pour une destruction totale non valorisante de l'H₂S. Les avantages sont multiples, comme concentration de l'énergie (taille du réacteur), activation catalytique par des espèces actives, et souplesse. On peut classer les plasmas de façon suivante :

- plasmas « thermiques », proches de l'équilibre thermodynamique où seules la température et la pression déterminent toutes les propriétés du milieu et le déroulement d'un traitement (par exemple, dans un arc électrique à fort courant) ;
- plasmas « hors équilibre » où la notion de température ne peut pas être appliquée et où les mécanismes de traitement sont principalement basés sur la

présence des espèces actives comme électrons, ions atomiques et moléculaires, radicaux, etc. (par exemple une décharge électrique à faible courant).

1 DESTRUCTION TOTALEMENT VALORISANTE EN SOUFRE ET EN HYDROGÈNE

L'ère de l'hydrogène semble donc amenée à limiter l'effet de serre provenant de la combustion de composés carbonés. Parmi les solutions envisagées, celle-ci est basée sur la récupération de l'énergie de combustion d'hydrogène donnant la vapeur d'eau comme seul produit. Rappelons que la combustion de l'H₂ donne 2,8 fois plus d'énergie que la combustion de la même masse d'essence. Un problème se pose cependant : d'où peut-on extraire ce combustible parfait qui n'existe pas sur notre planète sous sa forme élémentaire ?

Parmi les composés d'hydrogène, nous disposons de l'eau, du gaz naturel, d'autres hydrocarbures fossiles, de la biomasse et... de l'hydrogène sulfuré. L'eau présente la source potentielle la plus importante d'hydrogène par rapport à la masse d'H₂S relativement très faible. Mais si nous comparons les enthalpies standard de formation de ces deux composés, respectivement - 285,8 et - 20,1 kJ/mole, nous constaterions que les coûts énergétiques (théoriques) de production d'une quantité unitaire de H₂ à partir de ces deux sources sont dans la proportion de 14,2 à 1. Après avoir investi l'énergie de 285,8 kJ pour obtenir 1 mole H₂ à partir de l'eau, nous ne pouvons récupérer, au maximum, que ces 285,8 kJ dans la réaction inverse de combustion de l'hydrogène. Le cas d'H₂S est beaucoup plus intéressant :

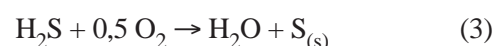
investissement : $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}_{(s)} - 20,1 \text{ kJ} \quad (1)$

récupération : $\text{H}_2 + 0,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \quad 285,8 \text{ kJ} \quad (2)$

total net : $265,7 \text{ kJ/mole H}_2\text{S}$

ceci sans tenir compte de 525,5 kJ possibles à récupérer dans la suite des réactions de synthèse de l'acide sulfurique : $\text{S}_{(s)} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$. Introduisons la notion de « coût énergétique » (CE) qui présentera une énergie (en kWh) pour produire 1 m³ normal (à 1 atm. et sous 273 K) d'hydrogène H₂. Pour la réaction (1) cette valeur (théorique) de CE serait donc égale à 0,25 kWh/m³(n) H₂.

Pour une combustion partielle de l'hydrogène sulfuré, comme celle du procédé Claus :



qui donne justement ces 265,7 kJ, la chaleur récupérée est à utiliser tout de suite sur le site industriel déjà riche en énergie (raffinerie, champ de gaz). Par contre, l'hydrogène est perdu pour une utilisation ultérieure car il est déjà transformé en eau. Cette énergie perdue dans l'industrie pétrolière et gazière de l'ancienne Union Soviétique équivalait à environ 30 centrales nucléaires il y a une douzaine d'années.

Ironie du sort, un pétrolier qui emploie le procédé Claus a de plus en plus besoin de l'hydrogène élémentaire sur son site, afin de désulfurer plus profondément le brut qui lui arrive de plus en plus chargé en composés soufrés. La désulfuration se fait selon le schéma : $S_{(lié)} + H_2 \rightarrow H_2S$. Il consomme alors une partie de ses produits pétroliers pour produire de l'hydrogène via un vaporeformage, opération délicate et coûteuse. Et il continue de brûler de l'hydrogène contenu dans l'H₂S provenant de l'hydrodésulfuration de ses produits pétroliers ! Environ 1,45 Mt d'H₂S au total ont été produites et toutes brûlées en France en 1987. Depuis, la bataille contre les pluies acides exige des dépenses élevées d'investissement et d'exploitation avec des quantités supplémentaires d'H₂ à fournir pour une désulfuration encore plus profonde. D'autres reformulations de carburants et/ou hydrotraitements de résidus lourds de pétrole nécessitent également des quantités grandissantes d'hydrogène gazeux. Selon Armengol (1995), une raffinerie de 8 Mt/an consommera au début du XXI^e siècle, 20 fois plus d'hydrogène que dans les années 1980 et le déficit en hydrogène pourrait atteindre 80 kt/an. La conscience d'une telle aberration au niveau de la gestion d'hydrogène et de ses sources potentielles s'installe petit à petit. Lors du sommet de l'hydrogène à Montréal (1995) nous avons déjà pu constater que certains pétroliers et gaziers y pensaient sérieusement.

Certains réacteurs à plasma permettent d'obtenir un milieu fortement réactif et des réactions très spécifiques. Ils contribuent donc à la résolution du problème. Les procédés plasma sont d'autant plus intéressants que la France dispose d'importantes quantités d'énergie électrique d'origine nucléaire. Cette énergie pourrait alimenter des dispositifs à plasma pour effectuer la réaction endothermique (1). L'appréciation de l'H₂S s'est révélée en 1980 à l'initiative des chercheurs de l'*Institut de Kurchatov* à Moscou et ces études ont été prises en charge par le complexe gazier *Gazprom*. Ainsi, la décomposition plasmachimique de l'H₂S menée sous la direction de V.D. Rusanov atteint aujourd'hui l'échelle

de 1000 m³/h d'H₂S sur un site gazier d'Orenburg. À Orléans, depuis 12 ans, nous développons aussi nos dispositifs originaux d'arc contrôlé ou d'arc glissant (GlidArc) très bien adaptés pour différents traitements de l'H₂S.

1.1 Travaux historiques

La décomposition de l'H₂S assistée par l'électricité a été réalisée par Bethelot (1876) dans « une effluve » (très proche de ce qu'on appelle aujourd'hui la décharge couronne) où « *ce gaz s'est décomposé en hydrogène, polysulfure d'hydrogène et soufre libre* ». L'auteur conclut encore que « *l'action de l'effluve, comme celle de l'étincelle, tend à résoudre les gaz composés dans leurs éléments, avec production de phénomènes d'équilibre dus à la tendance inverse de recombinaison* ». L'observation est confirmée dans une note de Montemartini (1922) sur la décomposition du H₂S dans une couronne sous 185 kV et 5 mA.

Les premières mesures quantitatives arrivent par Schwarz et Kunzer (1929) qui ont étudié la décomposition de l'H₂S dans une décharge silencieuse (8 kV/cm, 50 Hz, pression atmosphérique) installée dans une fente de 1 mm ; le volume de plasma était de 20 cm³ pour un débit de gaz traité de 30 à 70 cm³/min. Tout réacteur pouvait être préchauffé jusqu'à la température de 465 °C à laquelle la meilleure dissociation de 2,3 % a été obtenue pour le débit maximal.

La décomposition de l'H₂S pur dans une décharge de haute fréquence (quelques kHz) a été étudiée pour la première fois par Kolodkina (1935). Son réacteur d'un volume de 1,3 L avait un diamètre de 6 cm et une électrode filamenteuse en cuivre de 0,3 mm, placée au centre du tube, était portée à 27 kV. Les essais ont été faits sur le gaz stagnant. Pour la même énergie fournie au gaz (non communiquée), le taux de décomposition de l'H₂S augmentait systématiquement avec l'abaissement de la température en atteignant quelque 86 % après 8 h de traitement à -15 °C.

Les résultats de Ferrero et Corbaz (1931) obtenus sous pression atmosphérique dans un arc électrique sont beaucoup plus intéressants :

- Sous 70 V alternatifs aux bornes des électrodes en carbone, la dissociation de l'H₂S pur allait jusqu'à 51 % pour un coût énergétique (CE) de 32 à 53 kWh par m³(n) d'H₂.
- Sous 0,22 à 2,3 kV aux bornes d'électrodes de toutes sortes, le taux de dissociation de l'H₂S pur

allait jusqu'à 59 % et le CE se situait entre 5,3 et 62 kWh/m³(n) d'H₂. Le meilleur coût était obtenu pour des électrodes en carbone quand 22 % de l'H₂S était dissocié. Mais c'est avec les électrodes en platine qu'on obtenait le résultat optimal de 57 % et 9,1 kWh/m³(n).

- Pour un mélange H₂S/N₂ = 26/74, le meilleur coût d'hydrogène, CE = 13,5 kWh/m³(n), était obtenu sous 800 V, avec un taux de dissociation de H₂S de 56 %.
- Pour un mélange H₂S/CO₂ = 24/74 traité dans l'arc alternatif sous 873 V, les auteurs ont obtenu un produit contenant 5 % H₂S, < 8 % SO₂, 66 % CO₂, 1 % O₂, 13,2 % CO, 1 % CH₄ et 5,8 % H₂, ceci sans présence de COS. Si nous comptons le CO comme un équivalent du H₂ alors le coût énergétique de production de 1 m³(n) du mélange CO + H₂ serait CE = 12 kWh.

On peut justement rappeler à cette occasion qu'H₂ et CO sont en quelque sorte équivalents, car une réaction faiblement exothermique (*water shift*) et relativement facile à mettre en œuvre, permet de passer de l'un à l'autre par l'intermédiaire de la vapeur d'eau :



et de récupérer l'hydrogène en retirant CO₂ par lavage ou par compression et décompression.

Aujourd'hui, on dispose de très grandes quantités de mélanges H₂S + CO₂ issus de l'épuration des gaz naturels via un lavage par des amines. Selon Gadon (1987), les gaz naturels contenant plus de 1 % H₂S avec plus de 2 % CO₂ (appelés « gaz acides ») constituent environ 30 % des réserves gazières mondiales estimées en 1986 à 100 Tm³. Par exemple en 1987, on extrayait près de 2 800 tonnes par jour d'H₂S dans le gaz de Lacq (15 % H₂S et 9 % CO₂) ; cela correspondait à 175 tonnes par jour d'hydrogène perdu. Les amines n'étant pas très sélectifs, les procédés de lavage donnent des mélanges H₂S + CO₂ difficiles à traiter. Ainsi, les expériences de Ferrero et Corbaz restent d'actualité.

1.2 Études de l'Institut Kurchatov

Cet *Institut de l'énergie atomique* (Moscou) étudie, dans un département à part, tous les problèmes liés à la production et à la sécurité de l'hydrogène. Comme sources de l'H₂, on y étudie également des techniques de la décomposition plasmachimique de l'hydrogène sulfuré. Le département dispose de torches plasma de radiofréquence, de micro-ondes, d'arcs et également d'un réacteur GlidArc offert par l'université d'Orléans.

1.2.1 Plasmas de radiofréquence (RF)

La première publication de Vakar *et al.* (1981) a donné une comparaison des coûts énergétiques (CE) de l'hydrogène issu de plusieurs sources, dont l'H₂S, et une description de l'appareillage basé sur un dispositif RF de 40 MHz. Kracheninnikov *et al.* (1986) ont dévoilé qu'il s'agissait d'un dispositif à couplage capacitif dans un réacteur en quartz de diamètre 36/32 mm, sous pression réduite de 60 à 70 torr, de puissance 0,6 à 2 kW, traitant de 0,54 à 1,4 m³(n)/h d'H₂S pur. Les résultats d'essais sont intéressants : on peut obtenir une dissociation complète de l'H₂S au coût CE = 2,4 kWh/m³(n) H₂ ou au coût encore plus intéressant CE = 1,2 kWh/m³(n) H₂ lorsqu'on accepte une dissociation de l'H₂S de seulement 50 % suivie d'un recyclage. Ces taux de dissociation étaient fortement liés à l'énergie spécifique ES qui est définie comme l'énergie électrique (en kWh) dissipée dans 1 m³(n) d'H₂S pur ou dans un mélange gazeux contenant l'H₂S (cela correspond également à la puissance de 1 kW agissant sur un débit de 1 m³(n)/h de gaz). Pour ES = 1 kWh par m³(n) de l'H₂S pur, la dissociation était justement de 50 % tandis que pour obtenir une dissociation complète, il fallait que l'ES soit de plus de 2 kWh/m³(n) H₂S. Cela veut dire qu'on obtient 1 m³(n) d'hydrogène quasi pur au CE = 2,4 kWh (le soufre étant facilement retiré des produits par une condensation suivie d'une filtration) ou alors on peut avoir l'H₂ à moitié coût, mais il est mélangé avec l'H₂S, ce qui demande une séparation ultérieure qui n'est pas énergiquement neutre. Les coûts CE d'H₂ affichés dans les publications moscovites ne tiennent cependant pas compte des dépenses énergétiques liées à la technique du vide.

Strelkova *et al.* (1990) ont analysé l'influence de la pression du gaz dans un autre dispositif plasma RF (5,28 MHz) à couplage magnétique. Le réacteur tubulaire de 80 mm était connecté à une alimentation de 60 kW et les produits de la dissociation de l'H₂S pur étaient trempés dans un échangeur de chaleur tubulaire. Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

Le groupe a développé un pilote RF de 1 MW qui travaille sous pression atmosphérique avec un gaz réel sur le site gazier d'Orenburg en Russie. La technique de RF donnerait des CE supérieurs à ceux obtenus avec les torches à micro-ondes mais les torches RF sont plus simples et plus faciles à adapter à une échelle industrielle.

TABLEAU 1

Résultats expérimentaux de Strelkova *et al.* (1990) sur la décomposition de l'H₂S dans un dispositif plasma RF à couplage magnétique

Experimental results of Strelkova et al. (1990) on H₂S decomposition in a RF magnetically coupled plasma device

Énergie spécifique (ES) introduite en kWh/m ³ (n) H ₂ S	Pression en kPa	Taux de dissociation de H ₂ S en %	Coût énergétique H ₂ (CE) en kWh/m ³ (n)
2,3	10	91	2,4
2,9	20	86	3,3
3,4	40	73	3,9
4,0	50	66	

1.2.2 Plasmas de micro-ondes (MO)

Selon Vakar *et al.* (1981) le premier dispositif à plasma était basé sur un système standard à MO de 2,4 GHz où un tube de quartz perceait un guide d'onde. Azizov *et al.* (1985) décrivent le même appareillage de puissance entre 1 et 1,5 kW dans un débit de gaz de 0,54 à 3,6 m³(n)/h sous pression comprise entre 30 et 100 torr avec les ES variant entre 0,3 et 3 kWh/m³(n). Pour la pression de 80 torr, la meilleure valeur de CE était de 0,88 kWh/m³(n) H₂ pour un taux de dissociation de H₂S pur de 45 % et ES = 0,4 kWh/m³(n) H₂S. Balebanov *et al.* (1985) ajoutent un peu plus de données pour les pressions plus élevées (tableau 2).

TABLEAU 2

Résultats expérimentaux de Balebanov *et al.* (1985) sur la décomposition de l'H₂S dans un dispositif à plasma de micro-ondes sous pression de 50 à 100 kPa

Experimental results of Balebanov et al. (1985) on H₂S decomposition in a micro-wave plasma device under 50 to 100 kPa pressure

Énergie spécifique (ES) introduite en kWh/m ³ (n) H ₂ S	Taux de dissociation de H ₂ S en %	Coût énergétique H ₂ (CE) en kWh/m ³ (n)
0,6	55	1,2
0,9	58	1,6
1,15	65	1,8
1,45	69	2,0
1,7	81	2,2

Azizov *et al.* (1985) évoquent également un traitement direct des mélanges H₂S + CO₂ mené dans ce plasma MO pour CO₂/H₂S = 2. Trois autres résultats concernant ce mélange sont affichés pour la pression de 100 torr : la meilleure valeur de CE est égale à 2,6 kWh pour 1 m³(n) de mélange H₂ + CO pour

ES = 0,8 kWh/m³(n) du mélange entrant H₂S + CO₂. Il est intéressant de noter que l'on n'a pas trouvé O₂ ni H₂O dans les produits sortant du réacteur.

Une installation de 50 kW (nominale) à plasma MO était ensuite testée dans une raffinerie en Ukraine (Drohobytch), voir Balebanov *et al.* (1987). La décharge se déroulait sous 250 torr, la température des produits variait entre 600 et 1000 K, ils se composaient de l'hydrogène, de la vapeur de soufre et de 10-25 % d'H₂S non dissocié. La condensation de quelque 90 % du soufre se passait dans un échangeur de chaleur sous le même vide partiel. Une précipitation des restes de soufre était suivie d'une séparation d'H₂S et d'H₂ (sur des membranes) ce qui nécessitait une compression du gaz jusqu'à 6 à 8 atm. L'hydrogène était renvoyé dans la raffinerie pour une désulfuration de la charge pétrolière (c'est de là que provenait l'H₂S). Les résultats issus de ce pilote étaient proches de ceux provenant du dispositif moscovite de 2 kW : pour ES ~ 0,5 kWh par m³(n) d'H₂S on obtenait un taux de dissociation de H₂S d'environ 45 % et en même temps une très bonne valeur de CE ~ 1,1 kWh/m³(n) H₂. Une augmentation de l'ES jusqu'à 1,6 kWh/m³(n) H₂S donnait un meilleur taux de dissociation de ~ 90 % mais au détriment de la valeur de CE ~ 2,1 kWh/m³(n) H₂.

Une question se pose donc : faut-il chercher à dissocier H₂S au maximum (avec des CE élevés) ou plutôt se contenter d'une dissociation moins forte avec des CE plus intéressants ? Tout dépend du coût énergétique de séparation des gaz. Nous trouvons une discussion sur ce problème dans un article de Alekseev *et al.* (1989) pour diverses puretés demandées d'H₂ et d'autres variables. Les auteurs trouvent qu'il est toujours préférable de décomposer un peu moins d'H₂S (et gagner ainsi sur le CE) et de séparer ensuite les produits par une technique membranaire. Le taux optimal de dissociation d'H₂S se situe aux environs de 70 %.

Pour diminuer le CE, une addition d'oxygène, donnant l'accès à l'énergie chimique du système provenant de la formation de la vapeur d'eau, est proposée par Nester *et al.* (1988). Elle est ensuite développée par Balebanov *et al.* (1989) qui analysent la cinétique et la thermodynamique du système H₂S + γ O₂ réchauffé sous 150 torr à une vitesse de 10⁸ K/s jusqu'à 1 500 K. Bien que pour γ = 0,2 quelque 70 % d'O₂ se trouvent initialement consommés vers le SO₂ (le reste étant sous forme H₂O), les 98 % d'oxygène dans les produits finaux passeront très vite (< 0,5 s) vers l'H₂O via la réaction (3) de Claus. Une série d'expériences avec

l'H₂S pur sous 150 torr effectuées dans un réacteur à plasma MO de 2 kW est présentée sous une forme graphique. Nous en déduisons que pour γ dans la gamme de 0,02 à 0,135, la valeur de CE pour l'hydrogène descend linéairement jusqu'à 78 % de sa valeur de référence pour $\gamma = 0$. Cette amélioration n'est pas donc très importante pour une récupération de l'hydrogène.

En 1989, le groupe de Rusanov publie les premiers résultats de la décomposition du mélange de H₂S/CO₂ dans un rapport 6/5 dans un dispositif à MO de 300 kW installé sur un champ de gaz à Orenburg en Russie (Bagautdinov *et al.*, 1989, 1989a). Le gaz provient d'une installation d'épuration du gaz naturel par une amine. Le réacteur à plasma est alimenté en parallèle par trois magnétrons de 0,9 GHz, chacun de 250 kW (nominal). Les micro-ondes sont injectées à deux niveaux du réacteur en quartz de diamètre intérieur de 100 mm. La distance entre chaque magnétron et le réacteur est de 15 m. Dans une gamme de pressions de 150 à 480 torr, pour une puissance injectée de 70 kW, pour des ES comprises entre 0,66 et 0,72 kWh pour 1 m³(n) de mélange entrant H₂S + CO₂ (ce qui signifie des débits traités de l'ordre de 50 m³(n)/h de mélange), le taux de dissociation de l'H₂S et celui du CO₂ sont quasi constants, respectivement de 29 % et 18 %. Dans ces conditions le CE est de 4,1 kWh pour 1 m³(n) du produit H₂ + CO. Pour les puissances de 65 à 310 kW et la ES constante de 0,74 kWh/m³(n) — donc pour des débits entrants de 48 à 230 m³(n)/h — les taux de dissociation de l'H₂S et du CO₂ sont également restés constants et le CE toujours d'environ 4 kWh/m³(n) H₂ + CO (la pression exacte n'a pas été communiquée).

La poursuite des travaux sur les dispositifs à MO a donné lieu à une installation de 1 MW construite sur le même site gazier à Orenburg (Bagautdinov *et al.*, 1993). Son débit maximal est de 1000 m³/h de gaz (H₂S + CO₂) à traiter. Deux torches 500 kW sont alimentées par quatre magnétrons de 960 MHz, d'une puissance de 250 kW chacun. Le réacteur à plasma peut fonctionner sous pression atmosphérique. Les auteurs affirment que le coût énergétique d'hydrogène à partir d'H₂S pur (CE) est égal à 1 kWh/m³(n), que le CE pour 1 m³(n) de gaz de synthèse (H₂ + CO) issu de la décomposition du gaz acide H₂S + CO₂ est seulement de 1,6 kWh et que ces valeurs sont constantes pour une gamme de puissances allant jusqu'à plusieurs centaines de kW. Une plus récente note de Bagautdinov *et al.* (1995) donne une information sur le développement de l'installation de « 1 MW » à Orenburg : l'énergie

réellement dissipée ne dépasse pas 400 kW (une mesure calorimétrique) dans un débit de gaz de 100 à 400 m³(n)/h traité sous pression de 0,3 atm. Les CE obtenus sont de l'ordre de 1,6 à 2,4 kWh/m³(n) H₂ + CO. Des informations, qui nous viennent d'autres sources, font état d'un rendement énergétique de 85 % de la transformation de l'énergie électrique primaire à celle des micro-ondes, d'une surface de 1 000 m² occupée par toute installation pilote et d'une sélectivité comprise entre 2 et 3 des membranes séparatrices (l'H₂S étant plus perméable).

En marge de la dissociation de l'H₂S pur ou mélangé au CO₂, le groupe travaille depuis 1983 sur la plasma-chimie des mélanges d'H₂S avec des hydrocarbures légers. Ainsi Balebanov *et al.* (1989a) publient les résultats d'une dissociation de l'H₂S avec jusqu'à 20 % de propane dans un réacteur à MO de puissance maximale de 3 kW et sous pression réduite ou atmosphérique. Le réacteur en quartz de 28 mm de diamètre pouvait accepter jusqu'à 3 m³(n)/h de mélange. Presque tout H₂S était dissocié et cet état ne dépendait pas de la teneur en propane. Malgré une bonne influence du propane sur le CE (2,2 kWh/m³(n) H₂ pour H₂S pur et 0,85 kWh/m³(n) H₂ pour le mélange H₂S + 15 % vol. C₃H₈), les auteurs ont confirmé des résultats antérieurs indiquant que dans un tel mélange soumis à l'action des plasmas RF ou MO on perdait beaucoup de soufre. Il partait sous forme de CS₂ et de composés organiques soufrés (qui nécessiteraient une désulfuration ultérieure) ou sous forme de particules solides déposées sur la suie (et quasi impossibles à attraper dans un filtre électrostatique). La situation peut être améliorée par une addition d'oxygène qui transforme la suie en CO.

1.2.3 Torche à plasma d'arc classique

Une simplicité relative des dispositifs à plasma d'arc a particulièrement attiré l'attention du groupe. Ainsi Gratchev *et al.* (1990) et Ismailova *et al.* (1990) ont décrit une petite torche à plasma à courant continu de puissance nominale de 10 kW. Le gaz passant par la torche (dit « gaz plasmagène ») est l'azote ou l'hydrogène car la structure métallique de l'anode ne supporte pas l'H₂S qui ne peut être injecté qu'hors de la torche dans une chambre réactionnelle de 50 mm de diamètre et de longueur de 150 mm. Le débit de gaz plasmagène se situait entre 1 et 5 m³/h. L'hydrogène sulfuré était injecté de façon radiale ou tangentielle. Les produits ont été trempés dans un dispositif tubulaire refroidi par l'eau ; les auteurs estimaient la vitesse de trempe de

l'ordre 10⁵ K/s. Le soufre était ensuite condensé dans un échangeur de chaleur ; quelques fumées de soufre sortant du condenseur étant captées sur les filtres. Ismailova *et al.* (1990) présentent tout d'abord des expériences avec de l'hydrogène comme gaz plasmagène. Quelque 1,9 m³/h H₂ alimentaient la torche tandis que 2,5 m³/h de H₂S entraient dans le réacteur par 8 trous symétriques, perpendiculaires par rapport à l'axe du jet de plasma sortant de la torche. Dans la gamme de l'énergie spécifique (ES) comprise entre 1,3 et 3,1 kWh/m³ H₂S, le taux de dissociation de l'H₂S variait respectivement de 25 à 85 % et le coût de l'H₂ produit (CE) était de 5,4 à 3,7 kWh/m³. Pour améliorer ces résultats (jugés insuffisants à cause d'une mauvaise pénétration de l'H₂S dans le jet de plasma), les auteurs optaient ensuite pour une injection soit plus directionnelle, soit tangentielle et pour l'azote comme gaz plasmagène. Pour un débit de N₂ de 1,4 m³/h, ils ont traité quelque 4,2 m³/h de l'H₂S introduit par 4 orifices beaucoup plus directionnels (de 3 mm de diamètre chacun). La température de sortie du jet était de 4 500 à 6 000 K (5 200 K comme la moyenne massique) et elle tombait à 1 150 K (± 10 %) pour une distance de 75 mm de la sortie de l'anode. Les meilleurs résultats ont été obtenus quand ES = 2,1 kWh/m³ H₂S : le taux de dissociation était de 85 % et en même temps CE = 2,4 kWh/m³ H₂. Dans ces conditions, le processus dans le réacteur présentait une vitesse volumique égale à 15 000 h⁻¹. Ces résultats ont été également présentés sous forme de thèse de doctorat de Khrikulov (1993). Nous y trouvons quelques informations complémentaires :

- la diminution de la pression de 1 à 0,1 atm pour le plasma d'azote n'a changé le CE pour H₂ que de 2,6 à 2,4 kWh/m³ (injection radiale) ;
- une amélioration de l'injection tangentielle a donné une nette diminution de CE jusqu'à même 1,5 kWh/m³ H₂.

1.3 Autres études

Haas et Khalafalla (1973) ont appliqué un petit ozoniseur pour étudier la décomposition de l'H₂S dilué (~ 3 %) dans l'azote, l'argon, ou l'hélium ; ils ont observé un taux de dissociation de 50 % après 1 min de séjour de gaz dans le réacteur. La meilleure dissociation a été observée dans l'argon tandis que dans l'hydrogène elle était la moins bonne. Une augmentation de pression de 0,25 à 1,8 atm provoquait une

faible amélioration de la conversion. Pour une puissance absorbée de 3,5 W dans un débit de 0,48 L/min du mélange H₂S/H₂ = 3/97 (d'où ES ~ 0,12 kWh/m³), les auteurs ont observé une décomposition de 4 % seulement de la teneur initiale de H₂S ce qui donne un coût CE ~ 100 kWh/m³ H₂. Ce travail a probablement donné naissance au brevet de Haas *et al.* (1974).

Nicholas *et al.* (1979) ont étudié des décharges RF pulsées (10 à 50 μs) pour établir des mécanismes et la cinétique des processus élémentaires de dissociation de H₂S, CH₃SH et (CH₃)₂S sous 0,3 à 0,8 torr. La décomposition de 5 à 15 % de l'H₂S a été observée. La source d'énergie électrique et les conditions de travail sous vide excluent toute mise en œuvre industrielle de ce procédé.

Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG (1985) a déposé un brevet concernant la décomposition de l'hydrogène sulfuré en soufre et en hydrogène dans un arc électrique à courant continu, suivie du refroidissement brusque du produit à une température inférieure à 800 °C. Ce procédé recommande l'utilisation de l'hydrogène comme moyen caloporteur pour les températures de 1 000 à 2 000 K. L'hydrogène peut être éventuellement préchauffé dans un arc à courant alternatif triphasé et ensuite mis en contact avec la charge d'H₂S. Le texte ne donne aucun exemple réel du procédé indiqué.

D'après nos informations, BP France a engagé à sa raffinerie de Lavera, depuis mai 1988, une recherche sur la décomposition de H₂S dans une torche à plasma. Une dissociation de 95 % semble être observée mais rien n'a filtré depuis.

Traus *et al.* (1993) ont effectué une large série d'essais de décomposition de l'H₂S mélangé à l'argon ou à l'hydrogène (de 10 à 100 % H₂S) dans un réacteur appelé *Rotating High-Pressure Glow Discharge* sous pression atmosphérique. La décharge entre deux électrodes en acier inox, sous courant continu de 0,1 à 0,5 A et de 200 à 400 V (40 à 140 W) était en une très faible rotation (0,1 à 0,5 Hz) animée par un champ magnétique extérieur. Entre 3 et 15 L(n)/h de gaz ont été traités. Les meilleurs résultats concernant l'H₂S non dilué sont les suivants :

- jusqu'à 42 % de l'H₂S est dissocié pour le débit de 3 L(n)/h sous 56 W ; ainsi pour ES = 19 kWh/m³(n) H₂S le coût CE de 1 m³(n) H₂ s'élevait à 45 kWh ;
- CE = 21 kWh/m³(n) H₂ pour le débit de 15 L(n)/h H₂S (ES = 3,7 kWh/m³(n) H₂S) mais le taux de dissociation est de 17 %.

Pour un mélange H₂S/H₂ = 55/45 le coût CE d'hydrogène supplémentaire est 2,5 fois plus élevé que celui

relevé pour les mêmes conditions opératoires mais avec l'H₂S pur.

Dans un travail ultérieur Traus et Suhr (1992) ont essayé de dissocier l'H₂S dans un ozoniseur à hautes températures mais les résultats obtenus sont moins intéressants :

- sous 50 W et 3 L(n)/h (ES = 17 kWh/m³(n) H₂S), le coût CE de 1 m³(n) H₂ était de 150 kWh et le taux de dissociation maximale de 12 % ;
- sous 7 W et 6 L(n)/h (ES = 1,2 kWh/m³(n) H₂S), le coût CE de 1 m³(n) H₂ était de 64 kWh mais le taux de dissociation n'atteignait que 2 %.

La société *Cottrell* (connue pour ses dépoussiéreurs électrostatiques) a réalisé une décharge couronne pulsée pour la dissociation de l'H₂S (Helfritch, 1993). Le but de cette étude était de désulfurer un gaz combustible par la dissociation de l'H₂S suivie d'une électrofiltration du soufre. On ne cherchait pas à récupérer de l'hydrogène qui restait donc dans le gaz purifié. L'H₂S très dilué dans l'hydrogène (0,25, 1,05 ou 2 %) a été traité à la température d'environ 20 °C dans un réacteur de diamètre de 1,6 ou 0,95 cm et de longueur de 46 cm. Le mélange sous pression de 1,7 atm stagnait dans le réacteur ou le traversait sous un débit de 9,2 cm³/min. Durant le traitement pulsé (1 kHz) sous 14 kV, la puissance développée variait de 3,3 à 15 mW par 1 cm³. L'énergie déposée durant une expérience atteignait 100 J/cm³ ce qui correspondait à ES = 17,5 kWh/m³(n). Le traitement était optimal pour un gaz traversant le réacteur de 0,95 cm, quelle que soit la concentration initiale de l'H₂S, le meilleur coût de dissociation de l'H₂S (donc CE de production de l'hydrogène) était de 90 kWh/m³(n).

1.4 Études à l'université d'Orléans

Les études expérimentales ont commencé en 1986 dans un réacteur à arc « contrôlé » pour être ensuite reprises à partir de 1988 dans de nouveaux réacteurs à arcs glissants appelé « GlidArc ». À cette époque, le procédé avait été jugé intéressant à partir d'une consommation électrique de 4 kWh par 1 m³(n) d'H₂S décomposé ; cette valeur prenait en compte le prix de soufre, H₂ et éventuellement CO obtenus en même temps.

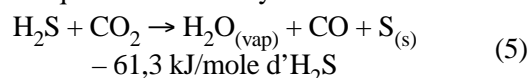
1.4.1 Arc contrôlé

Dans ce dispositif (Jørgensen *et al.*, 1986 et 1987 ; Czernichowski *et al.*, 1989 et 1990), le transfert de l'énergie nécessaire au développement et à l'entretien

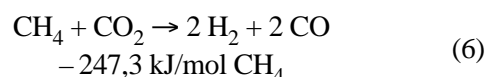
des réactions chimiques est possible, quelle que soit la nature du milieu réactionnel et des réactions (endo- ou exothermiques) envisagées. L'énergie injectée satisfait le bilan enthalpique et assure un flux de particules ionisées ou excitées suffisant pour entretenir un processus hors équilibre thermodynamique. La possibilité de contrôler l'énergie électrique injectée dans le milieu réactionnel est un paramètre supplémentaire qui permet, compte tenu de la stœchiométrie du milieu, de mieux approcher la composition finale recherchée.

Ce dispositif permet notamment d'obtenir, dans les régions qui prolongent les jets des torches à plasma, des gaz riches en hydrogène (et éventuellement en CO) dans des domaines étendus de températures et de pressions à partir de l'hydrogène sulfuré pur ou mélangé à d'autres gaz (CO₂, CH₄) suivant :

- la réaction (1) de décomposition de l'H₂S en soufre et hydrogène ;
- la réaction qui fournit de l'oxyde de carbone CO :



Avec des mélanges H₂S + CO₂ + CH₄, on peut produire des gaz réactifs contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone à partir des réactions compétitives (1), (5) et aussi la réaction :



La partie principale (fig. 1) du dispositif permettant la mise en œuvre du procédé à arc est une torche à plasma alimentée en courant continu et pouvant fonctionner avec différents gaz plasmagènes ; nous l'avons fait fonctionner avec l'Ar ou le CO₂. Le gaz à traiter est introduit dans le jet de plasma par une buse intermédiaire. Après avoir été soumis dans une chambre de réaction à un arc électrique entre une électrode de la torche à plasma et une électrode de transfert, le gaz est ensuite dirigé dans un réacteur à parois froides qui joue le rôle de piège à soufre. La tension appliquée à l'arc de transfert (une centaine de volts) dépend beaucoup de la nature des gaz injectés. Les oscillogrammes de tension et de courant de l'arc transféré en présence d'H₂S montrent des instabilités électriques (micro-coupures) d'une durée de 0,1 ms dues à la disparition rapide d'électrons dans ce milieu très réactif ; un cas semblable a déjà été observé dans un arc électrique dans le méthane (Jørgensen *et al.*, 1987a).

En faisant fonctionner la torche à plasma seulement avec de l'argon (5 L/min) et à une puissance de 1,4 à 2,8 kW (relevée aux bornes de la torche), nous avons vu

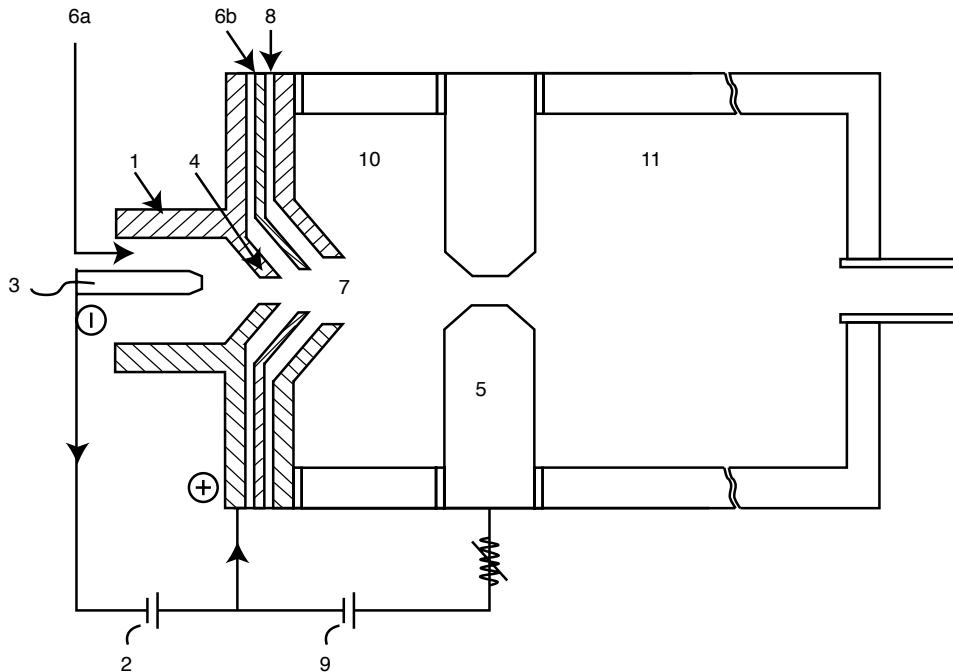


Figure 1

Coupe de l'électro-réacteur à arc contrôlé.

1 : torche à plasma ; 2 : générateur électrique ; 3 : cathode ; 4 : anode de la torche à plasma et la buse d'entrée ; 5 : anode de transfert et buse de sortie ; 6a et 6b : entrées de gaz plasmagène ; 7 : système d'injection ; 8 : entrée de gaz contenant de l'H₂S ; 9 : générateur électrique ; 10 : chambre de réaction ; 11 : volume d'expansion et échangeur thermique.

Schematic view of a controlled arc reactor.

1: plasma torch; 2: power supply; 3: cathode; 4: plasma torch anode and input nozzle; 5: transfer anode and output nozzle; 6a and 6b: inputs of plasma forming gases; 7: injection system; 8: input of H₂S-containing gas; 9: power supply; 10: reaction chamber; 11: expansion volume and heat exchanger

que sous pression atmosphérique, sans arc transféré et avec un débit de l'H₂S injecté de 4,0 à 8,7 L/min, le taux de décomposition de l'H₂S était faible (15 à 52 %). Le coût d'hydrogène (CE) revenait de 10 à 40 kWh/m³(n). Par exemple, pour 6,5 L/min d'H₂S et 1,7 kW, le taux de dissociation de l'hydrogène sulfuré était de 31,5 % donnant ainsi le coût de 1 m³(n) d'hydrogène égal à 14 kWh.

En présence d'arc transféré et avec une puissance totale de 3,0 à 5,8 kW (aux bornes du dispositif), le taux de décomposition de l'H₂S atteignait 71 % mais les dépenses énergétiques de production de l'hydrogène restaient élevées. Par exemple, pour 5 L/min d'Ar plasmagène et 4,3 L/min d'H₂S, le taux de dissociation de l'hydrogène sulfuré était de 71 % donnant ainsi le coût de 1 m³(n) d'hydrogène égal à 19 kWh.

Nous obtenions des résultats plus intéressants avec les mélanges H₂S + CO₂ quand le gaz plasmagène était Ar ou CO₂, dans la gamme de débit totaux de 0,5 à 0,8 m³/h et de puissances totales de 2,3 à 3,8 kW (tableau 3).

TABLEAU 3

Décomposition valorisante de l'hydrogène sulfuré dans un arc contrôlé
Upgrading destruction of hydrogen sulphide in a controlled arc

Gaz plasmagène	Ar	CO ₂	CO ₂	CO ₂
Rapport molaire CO ₂ /H ₂ S à l'entrée	0,87	0,88	2,6	2,6
ES en kWh/m ³ (n) de mélange entrant	4,1	5,2	4,8	7,4
Taux de conversion de H ₂ S (%)	84	88	90	99
Taux de conversion CO ₂ (%)	97	97	90	93
CE en kWh/m ³ (n) CO + H ₂	12	7,0	6,7	7,4
Rapport molaire CO/H ₂ à la sortie	3,3	14	24	18

En présence simultanée de H₂S, CH₄ et CO₂, la composition finale du mélange gazeux dépend des concentrations de gaz entrants. Lorsque la concentration en CO₂ est insuffisante pour satisfaire à la fois les réactions (5) et (6), l'oxydation partielle de l'H₂S (5) devient préférentielle. Par exemple, pour un mélange contenant H₂S, CH₄ et CO₂ dans les proportions molaires 1,2:1,7:1, nous constatons que 73 % de l'H₂S

ont été décomposés pour seulement 10 % de CH₄. Par contre, avec un excès de CO₂, les deux gaz H₂S et CH₄ sont entièrement décomposés. Dans ces expériences à échelle de laboratoire, réalisées sans préchauffage des gaz entrants et sans récupération de chaleur, l'énergie électrique consommée a été de 7 kWh pour 1 m³(n) d'H₂S décomposé suivant la réaction (5).

Suite au développement d'un autre dispositif de plasma basé sur les arcs et les décharges glissantes (GlidArc), nous avons poursuivi nos expériences de valorisation de l'H₂S (et de ses mélanges avec le CO₂) uniquement sur ce nouveau dispositif et ses dérivés.

1.4.2 GlidArc

Un nouveau réacteur plasmachimique pour le traitement des gaz a été conçu autour du principe des décharges électriques glissantes, caractérisées par des tensions de fonctionnement élevées (quelques kV) et des courants relativement faibles (5 A par électrode), voir Lesueur *et al.* (1988). Ce dispositif de la génération des plasmas hors équilibre, dont le principe est montré sur la figure 2, contient une buse soufflant un gaz à convertir dans un espace compris entre au moins deux électrodes divergentes, disposées de manière à ce que le gaz circule le long d'elles. Ainsi les pieds d'accrochage des décharges (éclatant à l'endroit où la distance entre les électrodes est la plus faible) glissent sur ces électrodes puis disparaissent pour réapparaître de nouveau à l'endroit initial. Le processus est séquentiel et on constate une durée de vie d'une décharge comprise

entre 1 et 20 ms en fonction de la vitesse du gaz. Les décharges glissantes ont des caractéristiques variables depuis l'instant où elles sont initiées, jusqu'à leur extinction avec en particulier des dissipations d'énergie qui vont croissant au cours du temps et qui peuvent atteindre des valeurs comparables à celles du régime d'arc (Fridman *et al.*, 1994). La forme et la nature des électrodes, leur nombre et leur agencement, le débit de gaz, les caractéristiques de l'alimentation électrique, la puissance électrique instantanée dissipée dans le milieu, tous ces paramètres permettent le contrôle des décharges et ainsi le contrôle des processus chimiques.

Ces décharges glissantes peuvent être utilisées pour traiter toutes sortes de mélanges gazeux (oxydants, réducteurs, même très réactifs) à la pression comprise entre 0,05 et 12 atm et permettent d'obtenir à basse température (moyenne dans l'espace et le temps) des volumes plasma relativement importants (Czernichowski, 1994). Or, la plupart des réactions chimiques ne nécessitent pas de température très élevée, ni de grandes densités d'énergie obtenues dans les arcs électriques traditionnels.

Déjà en 1988 nous avons trouvé que GlidArc à courant continu pouvait être alimenté directement en H₂S pur ou par un mélange H₂S + CO₂ sans autre gaz plasmagène. Nous avons poursuivi cette étude dans un réacteur à 6 électrodes en acier alimentées en courant alternatif de 50 Hz (Czernichowski *et al.*, 1991 et Czernichowski, 1993). La tension à vide était de 10 kV pour une puissance dissipée allant jusqu'à 3 kW et pour

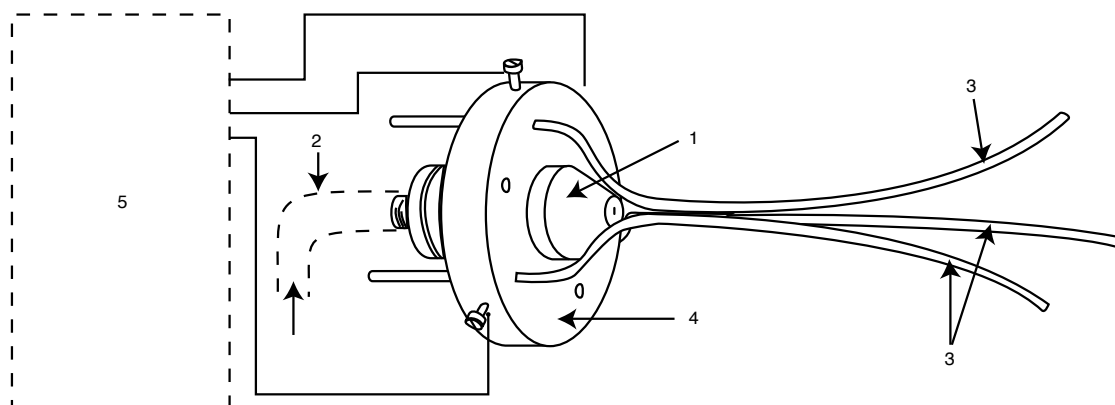


Figure 2

Schéma de l'électro-réacteur à décharges glissantes (version triphasée). 1 : buse d'injection de gaz ; 2 : alimentation en gaz ; 3 : électrodes ; 4 : support isolant ; 5 : alimentation électrique haute tension.

Schematic view of a 3-phase gliding arc reactor. 1: gas injection nozzle; 2: gas supply; 3: electrodes; 4: insulator; 5: high-voltage power supply.

un débit de gaz allant jusqu'à 7 m³(n)/h. Voici quelques résultats obtenus avec les gaz injectés à la température ambiante et sous pression atmosphérique.

- Pour un débit de 1,4 m³(n)/h de l'H₂S pur, un taux de dissociation observé était de 6,6 % pour une puissance de 0,73 kW. Ainsi pour ES = 0,52 kWh/m³(n) H₂S, le coût CE s'élevait à 7,9 kWh/m³(n) H₂.
- Pour un débit de 1,7 m³(n)/h d'un mélange H₂S/H₂ = 0,45, la dissociation de H₂S augmentait jusqu'à 20 % pour une puissance de 1,9 kW. Ainsi pour ES = 1,1 kWh par m³(n) du mélange, le coût de l'hydrogène supplémentaire s'élevait à 18 kWh/m³(n).
- Pour un débit de 2,2 m³(n)/h d'un mélange H₂S/Ar = 0,32, le taux de dissociation était de 35 % pour une puissance de 1,5 kW. Ainsi pour ES = 0,68 kWh/m³(n) du mélange, le CE s'élevait à 11 kWh/m³(n) H₂.
- Pour un débit de 2,6 m³(n)/h d'un autre mélange H₂S/CO₂ = 0,69, la transformation de H₂S (de 36 %) selon la réaction (5) était accompagnée par une réaction parasitaire vers le COS (3 %). Tenant compte de la puissance injectée de 0,93 kW, la ES était de 0,36 kWh/m³(n) du mélange tandis que le coût de 1 m³(n) de CO + H₂ était seulement de 2,4 kWh.

La suite de nos expériences a été effectuée à l'*Institut de Kurchatov* (Sanijuk *et al.*, 1993), confirmant ainsi la validité potentielle du procédé que nous appelons «SulfArc A». Le dispositif GlidArc était composé de trois électrodes métalliques sous forme de couteaux disposés symétriquement autour d'une buse d'injection de gaz. Les électrodes étaient alimentées par un transformateur triphasé de 50 Hz et d'une tension à vide de 8 kV. Un condensateur par phase était mis en série pour limiter le courant. Les électrodes du GlidArc ont été placées dans un réacteur en quartz de 80 mm de diamètre et de 200 mm de longueur. Le circuit d'alimentation en gaz, celui de récupération des produits ainsi que toutes les analyses étaient ceux de l'Institut utilisés pour d'autres essais avec l'H₂S (voir § 1.2). Nos expériences ont été effectuées avec l'H₂S pur ou mélangé avec le CO₂, ceci dans une gamme de débit de 5 à 30 l(n)/min, pour des puissances dissipées de 0,8 à 3,5 kW.

La décomposition de l'H₂S pur, étudiée dans une gamme de 100 à 650 torr et pour une distance entre les électrodes de 1,5 mm, semblait être optimale pour une pression proche de 1 atm, avec un CE de 5,5 kWh/m³(n) H₂. Ce coût était quasi indépendant de l'énergie spécifique ES introduite dans la gamme de 1 à 2,3 kWh pour 1 m³(n) H₂S tandis que le taux de

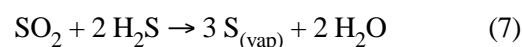
dissociation d'H₂S augmentait respectivement de 15 à 45 %. Le meilleur CE = 4 kWh/m³(n) H₂ a été obtenu pour un écartement de 3 mm entre les électrodes, et les tendances observées laissaient espérer encore une meilleure valeur de CE pour un écartement plus grand, mais l'alimentation électrique *ad hoc* ne permettait pas d'explorer cette zone.

Des mélanges CO₂/H₂S ont été également injectés dans le réacteur. Les meilleurs résultats de CE = 5,5 kWh pour 1 m³(n) H₂ + CO ont été obtenus pour des pressions de 0,5 à 0,7 atm quand CO₂/H₂S = 40/60 et ES = 2 kWh par 1 m³ H₂S + CO₂. Il est également à souligner que le rapport molaire H₂/CO dans le gaz sortant était proche de 2, ce qui présente la valeur optimale pour la synthèse de carburants synthétiques via le procédé de Fischer-Tropsch ou pour d'autres applications.

2 DESTRUCTION PARTIELLEMENT VALORISANTE EN SOUFRE

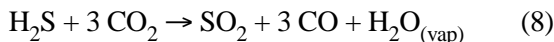
Des plasmas peuvent également assister des procédés classiques, comme celui Claus, par un apport d'énergie et d'espèces catalytiques en phase homogène. Une telle étude était menée (1988-1993) en France en collaboration entre l'université d'Orléans et le BRGM. Le *Gaz et Pétrole* de Pologne nous a donné son concours technique et un accès à son site gazier disposant d'une source de H₂S assez concentré. Nous avons ainsi testé notre procédé «SulfArc B» de transformation de l'H₂S en soufre élémentaire (Czernichowski *et al.*, 1989a ; Czernichowski *et al.*, 1991 ; Czernichowski, 1993 ; Lesueur *et al.*, 1993 ; Lesueur *et al.*, 1993a et Lesueur *et al.*, 1993b).

Le procédé est basé sur nos réacteurs plasmachimiques à décharges électriques glissantes GlidArc. En fonction de la composition du mélange initial et des besoins, le procédé peut, soit directement produire du soufre, soit intervenir en assistance du procédé Claus. Le SulfArc B, s'il est utilisé en assistance du procédé Claus, peut agir comme premier étage d'oxydation, placé entre chacun des étages catalytiques de Claus où a lieu la formation de soufre et d'eau selon la réaction :



Le réacteur GlidArc agirait non seulement sur l'oxydation thermique de l'H₂S en SO₂ mais également sur l'activation, à relativement basse température (< 400 °C), de nombreuses réactions endothermiques

en phase gazeuse comme la (5) et également celle concernant la suroxydation :



Ainsi, même en l'absence de catalyseur et d'oxygène (air) il y a une importante production de soufre élémentaire et de SO₂ qui dépend des conditions initiales. Parce qu'il n'y a pas de sous-produits de combustion d'hydrocarbures ajoutés (CO₂, H₂O), ni de ballast (N₂), le volume total de gaz à traiter dans l'étage catalytique ou celui de queue serait de 40 % à 80 % inférieur à celui d'une installation Claus utilisant des brûleurs thermiques et cela sans émission additionnelle de gaz à effet de serre (CO₂).

Deux exemples sont donnés ci-dessous. Le premier concerne un mélange assez riche en H₂S provenant d'un gaz naturel. L'autre est plutôt lié aux gaz non condensables de géothermie à teneurs intermédiaires en H₂S. La dépollution de gaz à très faibles concentrations en H₂S et/ou en mercaptans (ceux qui provoquent une pollution plutôt olfactive) a été partiellement décrite par Czernichowski (1996) ; elle sera considérée prochainement dans un article séparé (Czernichowski, 1998).

2.1 Gaz assez riche issu d'un lavage par amines (~ 20 % H₂S)

Un pilote à l'échelle 1 a été expérimenté près de Zmigrod (Pologne) sur le site Borzecin qui produit environ 12 000 m³/h de gaz naturel. Le gaz contaminé est traité dans une unité de lavage au MEA pour séparer les gaz acides. Cette unité génère 60 m³/h d'un mélange saturé d'humidité et contenant : ~ 75 % CO₂, ~ 20 % H₂S et ~ 5 % hydrocarbures (gaz sec, en % vol.). La quantité journalière d'H₂S exprimée en soufre élémentaire de 0,4 tonne est insuffisante pour y rentabiliser un procédé conventionnel de traitement de ce gaz. On ne voit pas non plus à quoi servirait l'hydrogène éventuellement produit sur le site. Tout ce gaz riche en H₂S est alors brûlé dans un four alimenté en gaz naturel et les fumées sont rejetées dans l'atmosphère (0,8 tonne de SO₂ par jour).

Des tests ont été conduits en utilisant un pilote SulfArc B qui met en œuvre un réacteur GlidArc constitué de 3 étages identiques aménagés en un montage en série. La totalité du gaz acide traversait donc tous les étages (fig. 3). Chacun des 3 étages utilisait 3 électrodes raccordées à une alimentation électrique

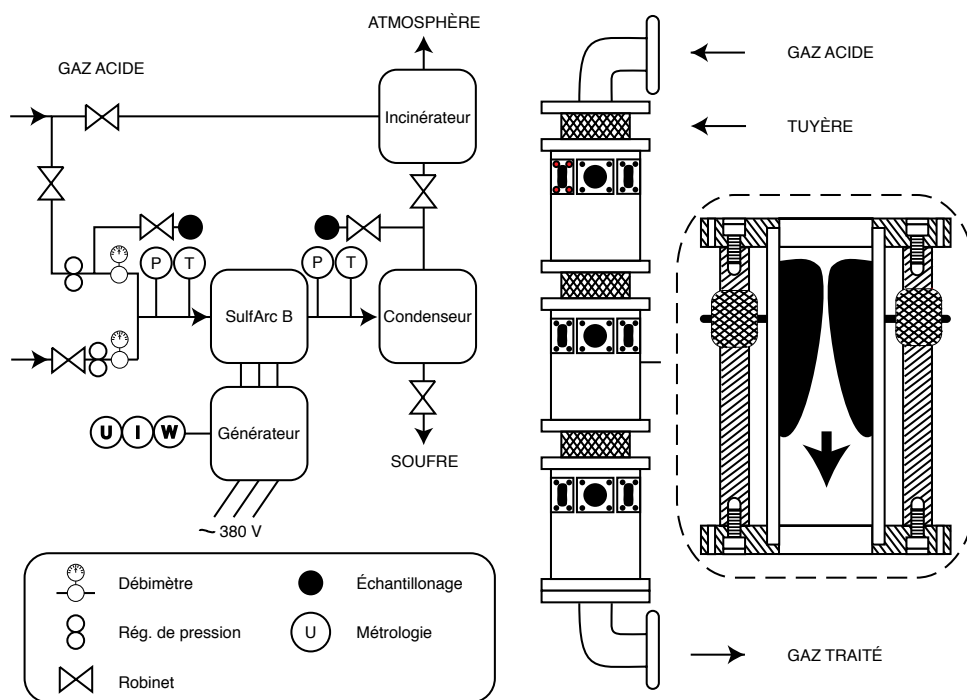


Figure 3
Schéma de principe du pilote SulfArc B.
Schematic view of a pilot installation of SulfArc B.

de haute tension. La puissance disponible au primaire était de 5 kVA, celle injectée dans le plasma de 3 kW, la tension crête entre électrodes était de 18 kV alors que la valeur moyenne se situait aux environs de 2 kV. La régulation de puissance s'opérait en ajustant l'intensité du courant. Les analyses chimiques ont été effectuées sur des échantillons de gaz à l'aide d'un chromatographe portable en phase gazeuse et sur les espèces suivantes : H₂S, SO₂, CO₂, CO, O₂, N₂ ainsi que les hydrocarbures légers. Les proportions en soufre élémentaire et en eau ont été alors calculées.

Ces expériences avaient pour but d'évaluer l'influence de l'addition d'oxygène (O₂ de l'air) sur la composition des produits pour différentes valeurs du ratio air/gaz entre 0 et 2 (et pour différentes puissances électriques). À la mise en route du réacteur, une production importante de soufre élémentaire était immédiatement visible et nous n'avons jamais pu détecter le SO₂ dans les produits indépendamment de la localisation du point d'échantillonnage, de la méthode d'analyse, de la puissance électrique fournie et du ratio air/gaz acide injecté. L'absence de SO₂ dans les produits ne peut s'expliquer que par la réaction (7) de Claus assistée par notre plasma catalytique. À un faible niveau de puissance électrique, la seule explication que nous puissions avancer est la présence abondante d'eau dans le gaz acide. Cette observation a été confirmée ensuite par nos expériences en laboratoire où le plasma a été généré dans le gaz acide en présence d'un brouillard d'eau et également par une expérience sans plasma où SO₂ et H₂S pris dans les bouteilles ont été mélangés en présence de l'eau.

En traitant directement le gaz acide sans addition d'air, les analyses à la sortie du réacteur GlidArc ont révélé une importante proportion de SO₂ prouvant qu'un plasma de décharge pouvait agir en lieu et place d'un brûleur thermique de Claus, sans l'accroissement de la quantité de gaz à traiter dans les étages suivants. La production directe de soufre élémentaire peut dépasser 50 % par étage de GlidArc en fonction de la puissance électrique et de la proportion de vapeur d'eau initiale dont l'influence est considérable.

2.2 Gaz pauvre issu de la géothermie (de 0,05 à 2 % H₂S)

Durant les études menées à Orléans à l'échelle de laboratoire (Czernichowski *et al.*, 1991 ; Czernichowski, 1993), nous utilisions un réacteur GlidArc de taille 1,5 litre (fig. 4), non isolé thermiquement et traitant un

gaz acide non condensable typique de la géothermie haute énergie (CO₂ + 1 à 2 % H₂S) avec un débit allant jusqu'à 7 m³(n)/h. L'échelle était de 1/10 000 par rapport à une centrale géothermique réelle. L'objectif était de vérifier les aptitudes des décharges électriques à convertir l'H₂S en soufre en utilisant l'énergie électrique produite par la géothermie comme seule et unique source d'énergie, sans aucune addition de réactif chimique.

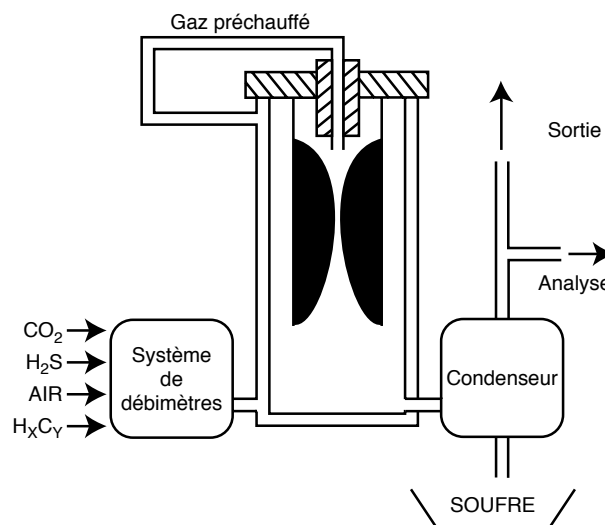


Figure 4

Réacteur à double paroi SulfArc A ou B (taille de laboratoire).

Double-walls SulfArc A or B reactor (bench scale).

Le réacteur GlidArc était basé sur 3 électrodes (en acier) alimentées en courant de 50 Hz. La tension à vide était de 4,2 kV pour une puissance dissipée dans le réacteur allant jusqu'à 8 kW et pour un débit de gaz allant jusqu'à 15 m³(n)/h. Deux résultats typiques concernant un gaz simulé de Larderello (Italie), où une centrale géothermique rejette dans l'atmosphère quelque 6 tonnes par heure de H₂S contenu dans un gaz composé de 98 % de CO₂, 1,3 % d'H₂S et 0,7 % d'air (gaz sec), sont répertoriés dans le tableau 4 pour deux énergies spécifiques ES (densité d'énergie introduite au gaz entrant). Nous avons ajouté de la vapeur d'eau au gaz simulé pour s'approcher des conditions réelles de la centrale ainsi que pour faciliter la suite à donner après notre traitement au plasma. Puis, tout ce mélange de gaz/vapeur (dans la proportion de 3,2/1 ou 2,3/1), entrant dans notre réacteur, était préchauffé jusqu'à une température allant de 105 à 110 °C environ.

Nous remarquons alors qu'une partie de l'H₂S subit une suroxydation plasmachimique vers le SO₂ selon la réaction (8), surtout à cause d'un large excès de CO₂ qui se décompose en CO et en oxygène *in statu nascendi* très actif. Cet excès de SO₂ peut être utile car en milieu humide, nous remarquons que la réaction (7) de Claus produit une quantité supplémentaire de soufre. Ainsi, pour récupérer 1 kg de soufre via la destruction complète de l'H₂S, il faudra seulement 3,8 ou 5,0 kWh d'énergie électrique consommée, respectivement à l'expérience 1 ou 2, ce qui représente ~ 0,5 % de l'énergie électrique produite par cette centrale géothermique polluante. En plus des considérations écologiques, on devrait récupérer, par filtration, de 5 à 6 tonnes de soufre par heure.

TABEAU 4

Résultats typiques du traitement par GlidArc I d'un gaz géothermique non condensable composé de 98 % de CO₂, 1,3 % d'H₂S et 0,7 % d'air (analyse du gaz sec)

Typical results of a geothermy gas (98% CO₂, 1.3% H₂S and 0.7% air, dry basis) processing in GlidArc I

	Exp. 1	Exp. 2
Débit du gaz traité (m ³ (n)/h)	2,37	2,04
Débit de vapeur d'eau ajoutée (m ³ (n)/h)	0,74	0,90
ES* en kWh par m ³ (n) de gaz humide	0,081	0,079
Température de sortie de gaz (°C)	210	255
H ₂ S transformé en soufre (% d'H ₂ S initial)	23	54
H ₂ S transformé en SO ₂ (% d'H ₂ S initial)	42	23
H ₂ S non transformé (% d'H ₂ S initial)	35	23

Un autre essai a été effectué à Orléans sur le même appareillage pour un débit de 2,5 kg/h de vapeur d'eau à 110 °C polluée par 500 à 700 ppm H₂S et accompagnée par 30 à 40 fois plus de CO₂ (la simulation d'une vapeur géothermique aux États-Unis). Nous avons

obtenu une destruction du H₂S allant de 92 à 100 % pour une puissance injectée de 0,7 à 1,5 kW. Si une telle dépollution était installée avant la turbine à vapeur, on pourrait récupérer une partie de cette énergie.

Des coûts énergétiques CE encore plus avantageux ont été obtenus en injectant de l'air dans les gaz très pauvres en H₂S, ce qui facilite l'oxydation directe de l'H₂S en SO₂ et permet de terminer le traitement via la réaction (7) de Claus en présence d'eau ou d'humidité, sans aucun coût énergétique supplémentaire. Nous reprendrons ce sujet (Czernichowski, 1998), car en raison de très faibles quantités de soufre produit, on ne pourra plus considérer cet élément comme ayant une valeur marchande.

En stipulant que le réacteur GlidArc agit comme étage thermique d'oxydation en amont des catalyseurs Claus, l'abattement théorique total d'H₂S peut être obtenu avec une dépense énergétique CE de 0,075- 0,095 kWh/m³(n) du gaz acide sec et 0,055- 0,065 kWh/m³(n) du gaz acide humide, alors que la température n'excède jamais 250 °C. En fait, le procédé mixte SulfArc + Claus pourrait se présenter selon la figure 5.

CONCLUSION

Certains réacteurs à plasma paraissent donc très bien adaptés pour une valorisation totale ou partielle de l'hydrogène sulfuré.

Les travaux sur la décomposition de l'H₂S en hydrogène et en soufre dans les décharges silencieuses, couronnes classiques ou pulsées indiquent que les coûts énergétiques CE pour produire de l'hydrogène sont sensiblement les mêmes et également beaucoup trop importants. D'ailleurs, les puissances développées dans ces dispositifs à plasma sont trop faibles par rapport aux débits de gaz offerts par l'industrie. Ces types de

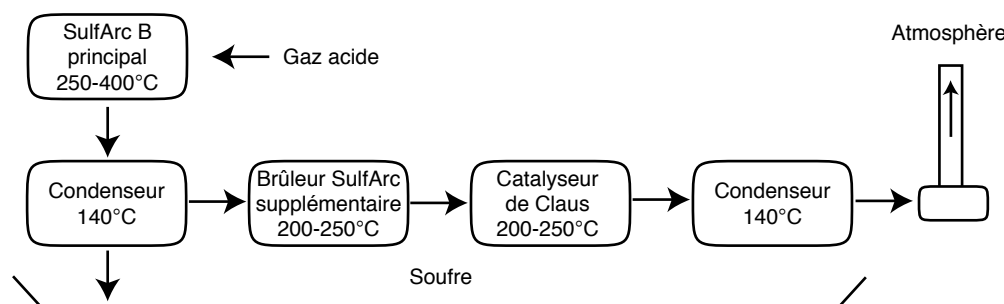


Figure 5

Procédé mixte SulfArc + Claus pour un gaz pauvre en H₂S.

Mixed SulfArc + Claus process for a weak H₂S gas.

décharges électriques ne semblent donc pas être adaptés pour résoudre le problème à l'échelle industrielle.

Les expériences d'une échelle de pilote quasi industrielle provenant de l'*Institut de Kurchatov* sont, par contre, beaucoup plus optimistes : les coûts de production de l'H₂ descendent au-dessous de la barre de 1 kWh/m³(n). Mais comment accroître encore plus la taille des circuits oscillants ou des magnétrons, éléments clés de dispositifs RF ou MO ? Comment agencer de tels dispositifs pour obtenir une puissance de plusieurs dizaines de MW ? Comment réduire les coûts énergétiques de transformation de l'énergie électrique 50 Hz vers des centaines de kHz ou même quelques GHz ?

De très hautes puissances deviennent accessibles à des torches à plasma d'arc (dites « thermiques ») qui demandent cependant un circuit de refroidissement et surtout une protection de ses électrodes subissant déjà de très hauts courants. Un gaz corrosif comme l'H₂S ne serait pas particulièrement approprié. À notre avis, ce type de dispositifs n'est pas le mieux adapté comme réacteur plasmachimique. Presque tout se déroule en équilibre thermodynamique où seules température et pression déterminent les propriétés du milieu et le déroulement d'un traitement, après lequel il faut figer cet équilibre par une trempe rapide (sans pouvoir bien récupérer l'énergie mise en route).

De fortes puissances peuvent être également générées d'une façon plus simple en augmentant fortement la tension entre les électrodes et en diminuant proportionnellement le courant, opération inverse par rapport aux torches à plasma classiques. En outre, si l'on évite que les pieds d'une telle décharge de haute tension s'accrochent sur les électrodes, et que l'on oblige la décharge à subir de fortes instabilités électriques, aérodynamiques et autres, alors les éléments sont réunis pour construire des réacteurs à électrodes multiples, capables de traiter de forts débits de gaz dans des conditions hors équilibre thermodynamique (SulfArc A). Les coûts énergétiques et les taux de dissociation ne sont pas optimisés car nous n'avons pas encore dépassé l'échelle de laboratoire. Mais si ces coûts de dissociation de l'H₂S sont un peu plus élevés, ne seraient-ils pas contrebalancés par la simplicité et un faible investissement d'un tel système GlidArc ?

Nous pensons qu'il est désormais possible de produire, à partir de gaz chargés en H₂S, des gaz contenant de l'H₂ (et du CO) et de récupérer le soufre. Les moyens utilisés sont les décharges électriques glissantes.

Les dispositifs de faible encombrement que nous proposons sont également bien adaptés pour traiter de faibles quantités d'H₂S produites par de petites unités industrielles et qui ne pourraient pas être valorisées, pour des raisons économiques, par les procédés traditionnels. Les consommations énergétiques, déjà intéressantes, peuvent certainement être encore améliorées. Toute une gamme de paramètres reste à étudier et des astuces à appliquer : préchauffer les fluides, faire jouer un compromis en ajoutant de l'oxygène, tremper les produits, reconfigurer les électrodes, optimiser l'alimentation, etc. Un nouveau réacteur GlidArc II, basé sur un nouveau concept d'arcs glissants est actuellement dans sa phase de pilote.

Le procédé mixte GlidArc + Claus (ou autrement SulfArc B) pourrait également présenter de nombreux avantages. Ce procédé pourrait réduire considérablement les nuisances occasionnées par les gaz sulfurés et ce, lorsque les quantités rejetées de soufre n'autorisent pas de rentabilité d'unités classiques de la production. Le dispositif est de faible encombrement et son efficacité par rapport aux gaz faiblement pollués par l'H₂S a déjà été démontrée en laboratoire. Les développements devraient passer par une phase d'investigation (à une échelle représentative) sur des gaz réels et dans différentes configurations des réacteurs GlidArc I ou de nouveaux réacteurs GlidArc II encore plus avantageux. Les tests devraient notamment être conduits pour évaluer les influences respectives de la stoechiométrie, de la pression, de la température, de la vitesse des gaz, de la concentration en vapeur d'eau et des caractéristiques électriques du plasma. Il est en effet apparu que les conditions de fonctionnement du plasma et les réactions chimiques induites étaient très sensibles aux proportions de vapeur d'eau et d'hydrocarbures dans les réactifs. La pression s'est également révélée comme un paramètre important.

RÉFÉRENCES

- Alekseev S.Io., Krotov M.F., Parovitchnikov A.I., Rusanov V.D. et Tulsii M.N. (1989) Povyschenie energeticheskoi effektivnosti polucheniya vodoroda v plazmokhimicheskoi membrannoï tekhnologii pererabotki serovodoroda. *Voprosy Atomnoi Nauki i Tekhniki. Seria: Iadernaia Tekhnika i Tekhnologia*, 2, 36-38.
- Armengol C. (1995) Impact environnemental d'une désulfuration poussée des gazoles. *Revue de l'Institut français du pétrole*, 50, 5, 657-667.
- Azizov R.I., Vakar A.K., Jivotov V.K., Kracheninnikov E.G., Krotov M.F., Malkov S.J., Novikov G.I., Potapkin B.V., Rusanov V.D. et Fridman, A.A. (1985) Plazmokhimicheskoe polutchenie

- energonositelei (vodoroda, okisi kisloroda) v SVTch-razriade. *Journal of Technical Physics*, 55, 1, 79-82.
- Bagautdinov A.Z., Jivotov V.K., Kalachev I.A., Musinov S.Io., Pampuchka A.M., Rusanov V.D., Fridman A.A., Zoller V.A. et Epp P.Ia. (1989) Issledovanie dissocii serovodoroda v smesi s uglekislým gazom v SVCh-razriade povychennoi mochtchnosti. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Seria : Iadernaia tekhnika i tekhnologia*, 3, 56-59.
- Bagautdinov A.Z., Verin A.E., Demkin S.A., Jivotov V.K., Kalachev I.A., Krotov M.F., Makarov A.I., Rusanov, Pampushka A.M., Riazantsev E.I., Stojkov V.Io., Sokolov A.M., Zoller V.A., Tchegan'kov F.I., Dodonov Io.I., Lysov G.V., Maksimovskii Io.I., Usatchev S.V., Tchegan'kov N.I., Butylkin Io.P., Gratchev V.G., Egorova A.P., Brykov S.I., Kilkeev P.Ch. et Krutov V.K. (1989a) Plazmohimicheskii blok opytного stenda po pererabotke serovodorodosodergachtchikh gazov na Orenburskom gazopererabatyvaiochtchem zavode. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Seria: Iadernaia tekhnika i tekhnologia*, 3, 59-60.
- Bagautdinov A.Z., Jivotov V.K., Eremenko J.I., Kalachev I.A., Musinov S.A., Potapkin B.V., Pampushka A.M., Rusanov V.D., Strelkova M.I., Fridman A.A. et Zoller V.A. (1993) Hydrogen sulfide dissociation in high pressure microwave discharge with power up to 1 MW. *High Temp. Chem. Processes*, 2, 1, 47-52.
- Bagautdinov A.Z., Jivotov V.K., Eremenko J.I., Kalachev I.A., Musinov S.A., Potapkin B.V., Pampushka A.M., Rusanov V.D., Strelkova M.I., Fridman A.A. et Zoller V.A. (1995) Plasma chemical production of hydrogen from H₂S-containing gases in MCW discharge. *International Journal of Hydrogen Energy*, 20, 3, 193-195.
- Balebanov A.V., Butylin B.A., Jivotov V.K., Krokvenko V.I., Matolitch R.M., Macheret S.S., Novikov G.I., Potapkin B.V., Rusanov V.D., Fridman A.A. et Iavorskii V.T. (1985) Dissociacia serovodoroda v plazmie. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 283, 3, 657-660.
- Balebanov A.V., Jivotov V.K., Potapkin B.V., Rusanov V.D., Fridman A.A., Chtcherbina I.V., Matolin R.M., Soronevitch I.B., Buzin Io.I., Krokvenko V.I., Iavorskii V.T., Butylin B.A., Novikov G.I., Dodonov Io.I., Erchov S.A., Lysov G.B. et Maksimovski Io.I. (1987) Ustanovka mochnost'iu 50 kW po plazmakhimicheskomu peredelu serovodorodosodergachtchikh gazov na Drogobychnom neftpererabotyvaiochtchem zavode. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki, seria : atomno-vodorodnaia energetika i tekhnologia*, 2, 57-58.
- Balebanov A.V., Jivotov V.K., Riazancev, E.I., Makarov A.V., Strelkova M.I., Potapkin B.V., Nester S.A., Fridman A.A. et Rusanov V.D. (1989) Vlianie mal'kh dobavok kisloroda na razlozhenie serovodoroda v plazmie. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki, Ser. Iadernaia tekhnika i tekhnologia*, 2, 3-7.
- Balebanov A.V., Jivotov V.K., Kracheninnikov E.G., Nester S.A., Potapkin B.V., Rusanov V.D., Samarin A.E., Fridman A.A. et Schulakova E.V. (1989a) Dissociacia serovodoroda v smesi s propanom v SVCh-razriade. *Khimia vysokikh energii*, 23,5, 440-443.
- Berthelot M. (1876) Sur la formation et la décomposition des composés binaires par l'effluve électrique. *Comptes rendus*, 82,1360-1363.
- Czernichowski A., Jörgensen P., Chapelle J. et Meguernes K. (1989) Plasma-chemical valorization of H₂S. *9th Int. Symp. on Plasma Chem.*, Pugnochiuso (Italie), 4-8 sept., 687-692.
- Czernichowski A., Lesueur H., Czernichowski-Lauriol I., Fouillac C., Chapelle J. (1989a) Procédé de traitement électrochimique d'un gaz contenant de l'hydrogène sulfuré. *Brevet français n° 2646099*.
- Czernichowski A., Jörgensen P., Lesueur H., Chapelle J. et Meguernes K. (1990) Destruction et valorisation complète de l'hydrogène sulfuré H₂S par des procédés plasma-chimiques. *Journal de Physique*, 51, 18, C5/65-C5/71.
- Czernichowski A., Lesueur H., Czech T. et Chapelle J. (1991) Plasma Assisted Gas or Steam Depollution from Hydrogen Sulfide or Mercaptans. *10th Int. Symp. on Plasma Chem.*, Bochum (Allemagne), 5-9 août.
- Czernichowski A. (1993) Gliding discharge reactor for H₂S valorization or destruction. *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control*, Part B : Electron Beam and Electrical Discharge Processing, NATO ASI Series G : Ecological Sciences, ed. par B.M. Penetrante et S.E. Schultheis, Springer-Verlag, 34(B), 371-387.
- Czernichowski A. (1994) Gliding arc. Applications to engineering and environment control. *Pure and Applied Chemistry*, 66, 6, 1301-1310.
- Czernichowski A. (1996) Plasma assisted removal of H₂S and methyl-mercaptan. *2nd North American Conf. "Clean Air '96"*, Orlando, Floride, États-Unis, 19-22 (CD-edition).
- Czernichowski A. (1998) *Plasmas pour la destruction des gaz contenant de l'H₂S et des mercaptans*, à paraître.
- Ferrero P. et Corbaz J. (1931) Contribution à l'étude de la décomposition thermique de l'hydrogène sulfuré. Décomposition par l'arc électrique en présence ou non d'anhydride carbonique. *Helv. Chim. Acta*, 14, 912-935.
- Fridman A.A., Petrousov A., Chapelle J., Cormier J.M., Czernichowski A., Lesueur H. et Stevefelt J. (1994) Modèle physique de l'arc glissant. *J. Phys. III France*, 4, 1449-1465.
- Gadon J.L. (1987) Essais de répartition des réserves gazières par composition des gaz. *Revue de l'IFP*, 42, 6, 685-693.
- Kracheninnikov E.G., Rusanov V.D., Saniuk S.V. et Fridman A.A. (1986) Dissociacia serovodoroda v VCh razriade. *Journal of Technical Physics*, 56, 6, 1104-1109.
- Gratchev V.G., Krotov M.F., Potapkin B.V., Rusanov V.D., Fridman A.A. et Khrikulov V.V. (1990), Dissociacia serovodoroda v elektrodugovom razriade. *Inst. atomnoi energii im. I.V. Kurchatova*, Preprint, Moscou.
- Haas L.A. et Khalafalla S.E. (1973) Decomposition of hydrogen sulfide in an electrical discharge. *US NTIS, PB Rep. N° 223874/9GA*, 27 p. (d'après CA 80(14):73836p).
- Haas L.A., Khalafalla S.E., Sanaa E. et Anderson C.F. (1974) Decomposition of hydrogen sulfide. *Brevet américain 3933608*, 20 jan. 1976 (Appl. N° 501002, 15 août) (d'après CA 84(16):111072d et 84(20):140253u).
- Helfritch D.J. (1993) Pulsed Corona Discharge for Hydrogen Sulfide Decomposition., *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control*, Part B : Electron Beam and Electrical Discharge Processing, NATO ASI Series G : Ecological Sciences, ed. par B.M. Penetrante et S.E. Schultheis, Springer-Verlag, 34(B), 211-221.
- Ismailova Kh.I., Khrikulov V.V., Murin V.I. et Krotov M.F. (1990) Plazmohimicheskie razlozhenie serovodoroda v dugovym plazmatrone. *Gazovaia promyshennost*, Seria : Podgotovka i Pererabotka Gaza i Gazovogo Kondensata. Obzornaia Informacia Gosudarstvennyi Gazovyi Konzern "Gazprom", Moscou.
- Jörgensen P., Chapelle J. et Czernichowski A. (1986) Procédé de production de gaz réactifs riches en hydrogène et en oxyde de carbone dans un post-arc électrique. *Brevet français n° 2 593 493*.
- Jörgensen P., Czernichowski A., Chapelle J. et Meguernes K. (1987) Procédé de conversion électrique de l'hydrogène sulfuré en hydrogène et en soufre et appareillage pour la mise en œuvre de ce procédé. *Brevet français n° 2.620.436*.
- Jörgensen P., Chapelle J., Czernichowski A. et Meguernes K. (1987a) Reactive Gases from an Electric Reactor and their Use for Heavy Hydrocarbons Conversion. *8th Int. Symp. on Plasma Chemistry*, Tokyo, 2, 695-700.
- Kolodkina L. (1935) Kinetika razlozhenia serovodoroda v vysokotchastotnom razriade. *Zh. Fiz. Khimii*, 6, 4, 428-435.

- Kracheninnikov E.G., Rusanov V.D., Saniuk S.V. et Fridman A.A. (1986) Dissociaciya serovodoroda v VCh razriade. *Journal of Technical Physics*, 56, 6, 1104-1109.
- Khrikulov V.V. (1993) Razrabotka tekhnologii poluchenia sery i vodoroda metodom razlozenia serovodoroda v elektrodugovoi plazmie. Vserosiiskii Nauchno-Issledovatelnyi Institut Prirodnikh Gazov i Gazovykh Tekhnologii (VNIIGAZ), *Avtoreferat dissertacii*, Moscou.
- Lesueur H., Czernichowski A. et Chapelle J. (1988) Dispositif de génération de plasmas basse température par formation de décharges électriques glissantes. *Brevet français* n° 2 639 172.
- Lesueur H., Czernichowski A. et Granops M. (1993) Discharge plasma reactor for partial H₂S valorization or destruction. *11th Int. Symp. on Plasma Chem.*, Loughborough (Angleterre), 22-27 août, 2, 752-757.
- Lesueur H., Czernichowski A. et Granops M. (1993a) Discharge Plasma Reactor for H₂S Valorization. *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management V*, Special Symposium, Atlanta, Georgia, 17-29 sept., Industrial & Engineering Chemistry Division of American Chemical Society, ed. D.W. Tedder, 1, 361-364.
- Lesueur H., Czernichowski A. et Granops M. (1993b) Réacteur plasma-chimique pour la transformation de l'H₂S en soufre. *International Congress "Clean Technologies and Electrical Techniques for Pollution Abatement"*, Paris, 14-15 déc., 65-72.
- Montemartini C. (1922) Chemical reactions provoked by the corona effect in circuits through which continuous currents are passed (preliminary note). *Gazz. Chim. Ital.*, 52, II, 96-97.
- Nester S.A., Rusanov V.D. et Fridman A.A. (1988) Dissociaciya serovodoroda v plazmie s malymi dobavkami kisloroda. *Khimia vysokikh energii*, 22, 5, 461-464.
- Nicholas J.E., Amodio C.A. et Baker M.J. (1979) Kinetics and mechanism of the decomposition of H₂S, CH₃SH and (CH₃)₂S in a radio-frequency pulse discharge. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1, 75, 8, 1868-75.
- Saniuk S.V., Kingsep S.S., Rusanov V.D. et Czernichowski A. (1993) Complete valorization of H₂S or H₂S + CO₂ waste gases in a gliding arc reactor. *11th Int. Symp. on Plasma Chem.*, Loughborough (Angleterre), 2, 740-745.
- Schwarz R. et Kunzer W. (1929) Über den Einfluss der stillen elektrischen Entladung auf Schwefelwasserstoff. *Z. anorg. Chem.*, 55, 287-295.
- Strelkova M.I., Alekseev A.A., Patruchev B.I., Potapkin B.V., Rusanov V.D. et Fridman A.A. (1990) O vlianii davlenia gaza na kinetiku dissociacii serovodoroda v plazmie. *Khimia Vysokikh Energii*, 24, 6, 546-549.
- Traus I. et Suhr H. (1992) Hydrogen Sulfide Dissociation in Ozonizer Discharges and Operation of Ozonizers at Elevated Temperatures. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 12, 3, 275-285.
- Traus I., Suhr H., Harry J.E. et Evans D.R. (1993) Application of a Rotating High-Pressure Glow Discharge for the Dissociation of Hydrogen Sulfide. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1, 1, 77-91.
- Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A.G. (1985) Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff. *DE-3526787*.
- Vakar A.K., Jivotov V.K., Zarskii I.M., Kracheninnikov E.G., Novikov G.I., Rusanov V.D. et Iavorskii V.T. (1981) Issledovanie dissociacii serovodoroda v SVCh-razriade. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. seria: Atomno-vodorodnaia energetika i tekhnologia*, 2, 9, 43-45.

Manuscrit définitif reçu en février 1998