#### **SOUFRE 1993**

MATIÈRES PREMIÈRES : teneur moyenne de l'écorce terrestre 600 ppm.

Origines (en % de la production mondiale de S):

- Soufre élémentaire (66 %):
- par purification du gaz naturel (34 %) (Canada, ex-URSS, France (Lacq)) et par désulfuration des pétroles bruts dans les raffineries (20 %).
- natif (mines) et Frasch (12 %): États-Unis, Pologne, Irak, ex URSS.
- Soufre obtenu à partir de sulfures métalliques (34 %) par grillage de :
- minerais de cuivre, blendes, galènes (18 %).
- pyrites (16 %) Chine, ex URSS, Espagne.

## **Extraction du soufre minier :**

- par le procédé Frasch : extraction jusqu'à 500 t par jour et par forage, en injectant dans le sol de la vapeur d'eau qui permet de faire fondre le soufre qui est ensuite pompé et remonté en surface sous forme liquide. Du soufre Frasch offshore est également produit (Freeport, Louisiane, États-Unis).
- dans des mines : actuellement, les conditions économiques d'extraction du soufre de mines à ciel ouvert ne sont plus assurées. La chute des prix du soufre depuis 1991 (- 60 % en valeur constante) menace l'ensemble du soufre de mines (natif et frasch).

**Récupération de S du gaz naturel** : cas de Lacq (CH4 : 69%, H2S : 7-15%, CO2 : 10%)

Première opération : séparation : H2S - CO2 / hydrocarbures.

- à 75 bar à froid : barbotage à contre-courant du gaz dans une solution d'amines (diéthanolamine : DEA : HN(C2H4-OH)2 ou méthyldiéthanolamine) qui fixe H2S et CO2.
- à 1 bar à 140°C : libération de H2S CO2 et régénération de la DEA ou de la MDEA.

# Deuxième opération : procédé Claus :

- 1ère étape : oxydation partielle (1/3) de H2S, à 1100°C, selon la réaction :

$$H2S + 3/2 O2 \longrightarrow H2O + SO2 \Delta rH^{\circ}298 = -518 kJ/mole$$

- 2ème étape : oxydation catalytique, sur Al2O3 ou TiO2, des 2/3 du H2S restant par SO2 formé, vers 300°C. La formation de S commence lors de la 1ère étape mais le rendement est limité.

$$2 \text{ H2S} + \text{SO2} \longrightarrow 2 \text{ H2O} + 3 \text{ S} \Delta \text{rH}^{\circ} 298 = -145,6 \text{ kJ/mole}$$

- Rendement : 95 %, S obtenu est très pur : 99,95 %.
- Augmentation du rendement à 99 % (procédé Sulfreen) en traitant les effluents (le procédé est identique au procédé Claus mais la 2ème étape est réalisée à température plus faible avec un catalyseur à base d'alumine).
- La production de Lacq est de 2 200 t/jour (pour 3 milliard de m<sup>3</sup> de gaz brut en 1993) dans 2 unités de 1 200 t/j avec procédé Sulfreen.

**Transport** : (température de fusion du soufre : 114°C). En 1993, en millions de t. Il est transportée, en grande partie, sous forme de granulés ou liquide entre 124 et 145°C.

Le commerce international a porté sur 12,7 millions t de S élémentaire.

Pays exportateurs : Canada : 4,3, Pologne : 2,3, Arabie Saoudite : 2,2.

Pays importateurs: Maroc: 2,6, États-Unis: 2,2, Inde: 1,2, Tunisie: 1,1, Brésil: 1,1.

**PRODUCTIONS** : en 1993, en millions de t, ( ) dont S élémentaire. Monde : 55,3 (36,6), Union européenne : (3,7).

États-Unis	12,5 (10,5)	Chine	6,4 (0,4)	Allemagne	1,8 (1,4)
Canada	8,2 ( 7,4)	Japon	2,9 (1,5)	Arabie Saoudite	1,6 (1,6)
ex URSS	6,4 ( 5,1)	Pologne	2,1 (1,9)	Mexique	1,2 (0,9)

**Producteurs** : en 1993, en millions de t de soufre élémentaire.

Shell	2,4	Aramco (Arabie Saoudite)	1,5
Gazprom (ex-URSS)	2,0	Husky (Canada)	1,5
Siarkopol (Pologne)	2,0	Amoco (Canada)	1,0
Exxon	2,0	Elf Aquitaine	0,9
Freeport (États-Unis)	1,6	Pennzoil (États-Unis)	0,9

**SITUATION FRANÇAISE** : en 1993, en milliers de t de S.

Production de Lacq: 815

Production des raffineries : 242 dont 55 par Elf Aquitaine

Grillage de blendes : 188

Importations: 190 (Allemagne: 58 %)

Exportations: 518 (Tunisie: 31 %, Royaume-Uni: 19 %)

Production d'Elf aux États-Unis : 81 (soufre Frasch exploité par Texas Gulf)

- De 1957 à 1993, la production cumulée de Lacq a été de 48,9 millions de t à 55 % exportées.
- Production totale de Elf Aquitaine en 1993: 951 000 t. A Lacq, les stocks d'Elf Aquitaine couvrent 6 ha, sur une hauteur de 13 m soit 1,9 million de t.

### **UTILISATIONS:**

**Consommations** : de S élémentaire, en 1993, en millions de t. Monde : 33,6 (52,2 sous toutes les formes).

États-Unis	11,7	Brésil	1,1
ex URSS	4,8	Japon	1,1
Maroc	2,6	France	0,6
Inde	1,2	Corée du Sud	0,6
Tunisie	1,1	Chine	0,4

Plus du quart de la consommation française est effectuée à Rouen (fabrication d'engrais).

Secteurs d'utilisation : en 1993.

Agriculture	61 %	Tripolyphosphate (détergents)	2 %
Caprolactame (textile)	5 %	Alimentation animale	2 %
Métallurgie	5 %	Pâte à papier	2 %
TiO2 (pigment)	2,5 %	HF	2 %
Alkylation (essence sans Pb)	2,5 %		

- Dans le monde en 1993 : 90 % du S est destiné à fabriquer H2SO4 dont 60 % est destiné à l'élaboration des engrais et 34 % à des utilisations non agricoles (voir tableau ci-dessus pour les principales).
- En France, en 1993, sur une consommation de 640 000 de t, 600 000 t ont été utilisées pour fabriquer H2SO4 et 40 000 t ont été utilisées sous forme de S broyé et micronisé pour la viticulture et l'arboriculture, de S insoluble pour les pneumatiques et de S en écailles pour les peintures.

## **Utilisation diverses:**

- Agriculture : utilisation de S trituré en viticulture et arboriculture.
- Caoutchouc : 2 % de S lui permet de conserver son élasticité à froid et à chaud.
- Fabrication du sulfure de carbone : solvant de la cellulose (industrie des t artificiels).
- Fabrication du bisulfite de calcium utilisé dans la fabrication de la pâte à papier (procédé au bisulfite).