



THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Louis Pasteur Strasbourg I

Discipline : Chimie

Présentée par

Patrick NGUYEN

Optimisation du catalyseur supporté sur β -SiC pour la réaction d'oxydation directe de l' H_2S en soufre élémentaire, du laboratoire à l'industrie.

Soutenue publiquement le 3 mars 2006,

devant la commission d'examen :

Mmes	S. Bégin	Rapporteur interne
	C. Pham	Examineur
MM.	W. Boll	Examineur
	M. Lacroix	Rapporteur externe
	M.J. Ledoux	Directeur de Thèse
	E. Payen	Rapporteur externe
	C. Pham-Huu	Co-directeur de Thèse

Doctoral Thesis

Presented at

Louis Pasteur | University of Strasbourg

To be graduate as

Doctor of Philosophy (Ph.D)

Patrick Nguyen

Optimisation of the β -SiC based catalyst for the selective oxidation of H₂S into elemental sulphur, from the laboratory to industry.

March 3rd, 2006

A ceux qui m'ont permis de réaliser ce travail, mes Parents
A Carole et à sa grande patience !

Mouillé par la rosée matinale
je vais dans la direction
que je veux

Santoka

Ce travail a été effectué à l'Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux à l'Université L. Pasteur de Strasbourg, dans le Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC). Cette étude a été suivie par le Docteur Cuong Pham-Huu, Directeur de Recherche au C.N.R.S et directeur du groupe carbures et nanostructures ainsi que par le Docteur Marc J. Ledoux, Directeur de Recherche au C.N.R.S.

Mes premiers sentiments reviennent à Marc J. Ledoux pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, son soutien et sa confiance durant ces années ont permis la réalisation de ce travail.

J'aimerais exprimer toute ma gratitude envers Cuong Pham-Huu. Sa passion et sa curiosité envers la recherche ont été une ligne de conduite permanente à la réalisation de cette thèse. Son amitié et son soutien ont été une source de motivation quotidienne.

Je tiens également à remercier tous les membres du jury, Madame Sylvie Bégin, Professeur à L'Ecole Européenne de Chimie Polymère et Matériaux de Strasbourg, Messieurs E. Payen, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, Directeur du Laboratoire de Catalyse de Lille et M. Lacroix, Directeur de Recherche et directeur de l'IRC-CNRS, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie aussi P. Venneguès (CNRS-CRHEA, Valbonne), S. Joulie (IPCMS, Strasbourg) et D. Su (FHI, Berlin) pour les analyses de microscopie électroniques à transmission, ainsi que M. Najmi du CRITT Strasbourg.

Un grand merci à David Edouard qui a percé les secrets du génie chimique et de la modélisation de la réaction.

Je remercie C. Pham (Sicat) pour avoir participé activement à l'aboutissement de ce travail.

Merci à tous mes collègues du R5 niv. 2 - Ricardo Vieira, Dinh Lam Nguyen, Guillaume Pickaert, Christophe Stroh, Vladimir Svreck, Behrang Madani, Barbara Pietruszka, Zora Elberrichi, Jean Mario Nhut, Joseph Matta, Nicolas Weibel, Pino Gulino, Samir Mameri, Svetlana Ivanova, Gauthier Winé, Pascaline Leroi, Celine Ringenbach, Olivier Reiff, Xavier Ledoux, Lamia Drebine, Manuel, Christine Goze, Servane Gueny, Jean Philippe Tessonnier, Laurie Pesant, Guillaume Rebmann, Laure Bonardi, Shabnam Hajiesmaili, Julien Amadou, Maxime Lacroix, Estelle Vanaecke, Lena Oertel et Matthieu Houllé.

Finalement, je voudrais remercier la société Lurgi pour son soutien financier ainsi que la société Sicat Catalyst (SA).

TABLE DES MATIERES

Chapitre 1 : Introduction générale

• 1.1. Introduction	2
• 1.2. Une législation de plus en plus sévère	7
○ 1.2.1. Les engagements internationaux de la France	8
○ 1.2.2. La législation dans le reste du monde	10
• 1.3. Les procédés de désulfurisation	11
○ 1.3.1. Le procédé Claus modifié	12
• 1.4. Les procédé de traitement post-Claus	18
○ 1.4.1. Les procédés de neutralisation absorption	20
○ 1.4.2. Les procédés catalytiques	21
▪ 1.4.2.1. Les procédés en mode discontinu ($T < 180^{\circ}\text{C}$)	22
• 1.4.2.1a. Le procédé Sulfreen et ses extensions	22
• 1.4.2.1b. Le procédé Clauspol	23
▪ 1.4.2.2. Les procédés en mode continu	24
• 1.4.2.2a. Le procédé BSR/Selectox	24
• 1.4.2.2b. Le procédé Superclaus	25
▪ 1.4.2.3. Les procédés de traitement des gaz de sortie d'incinérateur	27
○ 1.4.3. Les performances des traitements post-Claus	27
• 1.5. L'état de l'art sur l'oxydation sélective de l' H_2S	28
○ 1.5.1. Les matériaux et catalyseurs pour la réaction à une $T^{\circ} < 180^{\circ}\text{C}$	28
▪ 1.5.1.1. Le catalyseur NiS_2/NTC	30
○ 1.5.2. Les catalyseurs pour la réaction à une $T^{\circ} > 180^{\circ}\text{C}$	33
○ 1.5.3. Le catalyseur Superclaus	35
• 1.6. Objectifs du travail de thèse	37

Chapitre 2 : Partie expérimentale

• 2.1. La préparation de catalyseurs	40
○ 2.1.1. Les propriétés physico-chimiques du carbure de silicium	41
○ 2.1.2. La synthèse dite à mémoire de forme	46
▪ 2.1.2.1. La synthèse au laboratoire	46

▪ 2.1.2.2. Le pilote industriel	52
▪ 2.1.2.3. Les extensions de la synthèse	54
• 2.2. Elaboration du catalyseur supporté	57
○ Développement du catalyseur	57
▪ 2.2.1. L'imprégnation du volume poreux	58
▪ 2.2.2. L'imprégnation bi-phasique	59
• 2.3. Les dispositifs expérimentaux	61
○ 2.3.1. Le micropilote	62
○ 2.3.2. La CPG ou chromatographie en phase gazeuse	65
▪ 2.3.2.1. Description de l'appareil	65
▪ 2.3.2.2. Le traitement des données	67
• 2.4. Les techniques de caractérisations	69
○ 2.4.1. La diffraction des rayons X	69
▪ 2.4.1.1. Principe de fonctionnement	69
▪ 2.4.1.2. La loi de Debye-Sherrer	70
○ 2.4.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)	71
○ 2.4.3. La microscopie électronique transmission (MET)	72
○ 2.4.4. Mesures de surface spécifique et de porosimétrie	73
▪ 2.4.4.1. Mesures de surface spécifique par la méthode BET	74
▪ 2.4.4.2. Porosimétrie par la méthode BJH	78
▪ 2.4.4.3. L'intrusion au mercure	78
○ 2.4.5. Spectroscopie des électrons induits par rayons X	79

Chapitre 3 : Influence de la macroporosité du support

• 3.1. Préambule	81
○ 3.1.1. Le carbure de silicium	82
○ 3.1.2. Le mode d'imprégnation	83
○ 3.1.3. Performances catalytiques	86
• 3.2. Le support	89
• 3.3. La préparation des catalyseurs	90
• 3.4. La procédure de test catalytique	92
• 3.5. Influence de la distribution poreuse	94
○ 3.5.1. Extrudés 2/5 ; 20 m ² /g	94
▪ 3.5.1.1. Distribution macro-méso poreuse	96
▪ 3.5.1.2. L'activité catalytique	98

▪ 3.5.2. Grains 250-400 μ m ; 21 m ² /g	100
▪ 3.5.2.1. La distribution mésoporeuse	100
▪ 3.5.2.2. La distribution macroporeuse	101
▪ 3.5.2.3. L'activité catalytique	103
○ 3.5.3. Extrudés 2/5 ; 11 m ² /g	107
▪ 3.5.3.1. La distribution mésoporeuse	108
▪ 3.5.3.2. La distribution macroporeuse	109
▪ 3.5.3.3. Le catalyseur 1% Fe ₂ O ₃ /2/5 ; 11m ² /g	109
○ 3.5.4. L'activité catalytique	110

Chapitre 4 : Influence du mode d'imprégnation

• 4.1. Introduction	113
• 4.2. Imprégnation bi-phasique : Indispensable ou remplaçable ?	114
○ 4.2.1. Imprégnation du volume poreux	114
• 4.3. Caractéristiques du catalyseur Fe ₂ O ₃ -1% 2/5 ; 11 m ² /g	119
○ 4.3.1. La diffraction des rayons X	119
○ 4.3.2. La microscopie électronique à transmission	120
○ 4.3.3. L'activité désulfurante	120

Chapitre 5 : Désactivation causes et remèdes

• 5.1. Introduction	126
• 5.2. La théorie du frittage	127
• 5.3. La stabilité catalytique	132
○ 5.3.1. L'activité désulfurante au cours du temps	132
○ 5.3.2. L'analyse par MET	137
○ 5.3.3. La diffraction des rayons X	139
○ 5.3.4. La spectroscopie par photoélectrons	141
• 5.4. Paramètres influençant la vitesse de frittage	142
○ 5.4.1. Effet de la charge de fer	143
○ 5.4.2. Effet de la température	147
• 5.5. Le β -SiC à haute surface spécifique >24 m ² /g	150
○ 5.5.1. La distribution poreuse	150
○ 5.5.2. Le catalyseur Fe ₂ O ₃ -3%/2/5 ; 24 m ² .g	151

- 5.5.3. L'activité catalytique 152
- 5.6. L'évolution du profil thermique du lit catalytique 158

Chapitre 6 : Comparaisons entre le β -SiC et les supports traditionnels

- 6.1. Introduction 170
- 6.2. Les catalyseurs Superclaus 171
- 6.3. Rappel sur le carbure de silicium 172
- 6.4. Influence des paramètres réactionnels sur l'activité catalytique 173
 - 6.4.1. Evolution de l'activité catalytique en fonction de la température 173
 - 6.4.1.1. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 173
 - 6.4.1.2. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 176
 - 6.4.1.3. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 178
 - 6.4.2. Evolution catalytique en fonction de la concentration d' H_2S 181
 - 6.4.3. Evolution catalytique en fonction du rapport $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ 182
 - 6.4.4. Sélectivité du catalyseur flux sec/flux humide 184
 - 6.4.4.1. Performance du catalyseur supporté sur alumine 184
 - 6.4.4.2. Performance du catalyseur supporté sur β -SiC 186

Chapitre 7 : Conclusion générale et perspectives 193

Chapitre 8 : Annexe, liste des travaux 199

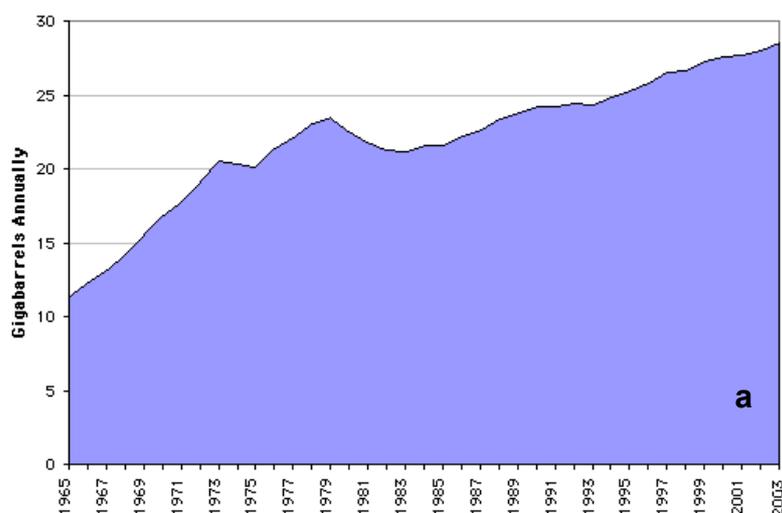
1

Introduction générale

1.1. Introduction.

« Les émissions dans l'atmosphère de dioxyde de soufre (SO_2), d'oxydes d'azote (NO_x), de composés organiques volatils (COV) et d'ammoniac (NH_3) contribuent aux phénomènes d'acidifications, d'eutrophisation et de formation de l'ozone troposphérique. Afin d'améliorer la protection de l'environnement et de la santé humaine, et compte tenu du caractère transfrontière de ces polluants, la limitation de ces émissions a fait l'objet de travaux sous l'égide de la Commission économique pour l'Europe des Nations Unies (CEE-NU) et au sein de l'Union Européenne. »¹

Ce premier paragraphe du Programme National de Réduction des Emissions de Polluants Atmosphériques illustre les préoccupations des autorités politiques des principaux pays industrialisés, dans leur volonté affirmée de lutter contre la pollution et de s'engager pour la protection de l'environnement.^{2,3} En effet, les besoins énergétiques mondiaux ne cessent de croître et l'on observe une augmentation considérable de l'exploitation des énergies fossiles (le pétrole, le gaz naturel et le charbon) qui sont à l'origine de problèmes de pollution atmosphérique dans les pays industrialisés et mais aussi de ceux en voie de développement dont le souci de rentabilité prime souvent sur celui de la protection de l'environnement. D'après une étude du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), la consommation mondiale de combustibles fossiles a augmenté de 10% entre 1992 et 1999.



¹ Programme National de Réduction des Emissions de Polluants Atmosphériques (SO_2 , NO_x , COV, NH_3) en Application à la directive 2001/81/CE du 23 octobre 2001.

² Sulphur, 250, (1997), 45.

³ Sulphur, 257 (1998), 34.

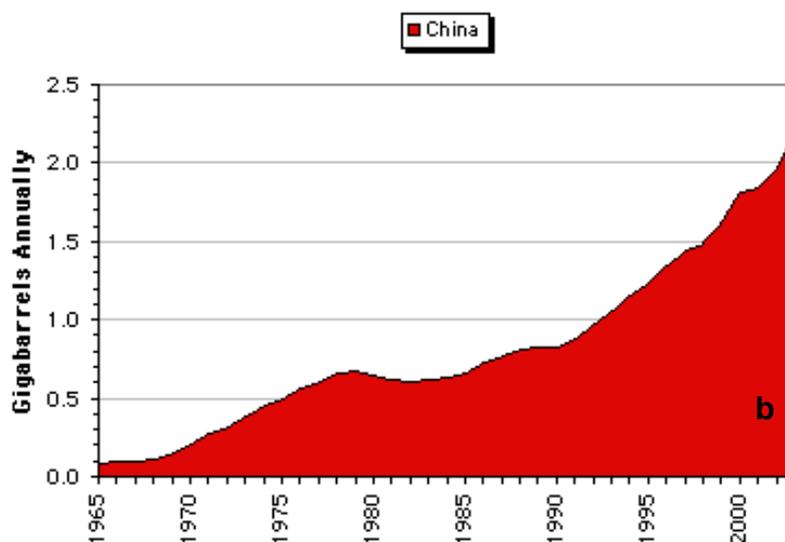


Figure 1.1. (a) Evolution mondiale de la consommation de pétrole et (b) évolution de la consommation de pétrole en Chine (British Petroleum).

La *figure 1.1a* représente l'évolution de la consommation mondiale de pétrole de 1965 à 2003 (source British Petroleum). Cette évolution rend donc l'augmentation de l'exploitation des énergies fossiles comme inéluctable car les pays dits à « économie émergente », fortement demandeurs en ressources énergétiques, à l'instar de la Chine qui a vu sa consommation de pétrole croître de façon spectaculaire ces quinze dernières années (source British Petroleum).

La *figure 1.2* illustre de la même manière la demande de plus en plus importante de gaz naturel en France (source gaz de France).

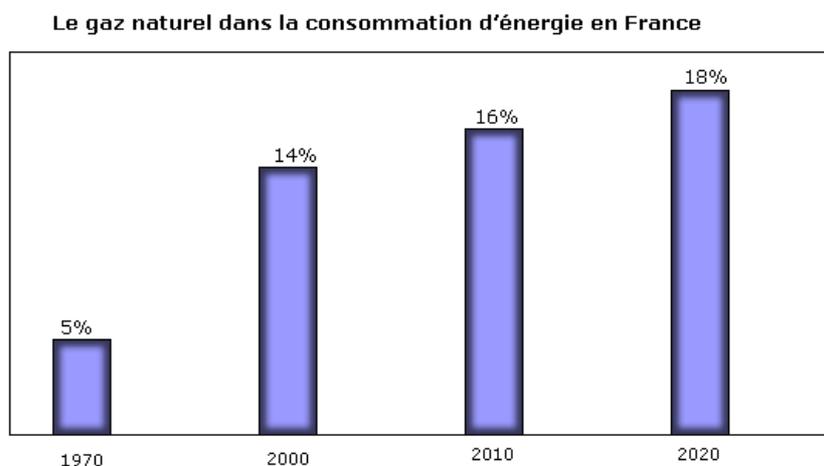


Figure 1.2. Evolution de la consommation de gaz naturel en France.

Les matières fossiles contiennent des composés polluants et/ou toxiques, et leur exploitation engendre par ce fait des nuisances pour l'environnement. **Le pétrole** est constitué d'hydrocarbures paraffiniques, aromatiques et naphténiques, auxquels viennent s'ajouter des composés oxygénés, azotés, et soufrés (de 0.1 à 5% et essentiellement de l'H₂S) en compositions variables. **Le gaz naturel** est un mélange d'hydrocarbures saturés, formé essentiellement de méthane (70 à 95% en volume selon le gisement) associé à d'autres alcanes (éthane, propane, butane), azote, dioxyde de carbone et de l'hydrogène sulfuré (jusqu'à 30%) (*Tableau 1.1*). Compte tenu de la présence de soufre dans le charbon, la gazéification de ce dernier conduit en particulier à la formation de H₂S et de COS. L'exploitation de ces matières fossiles mène par ce fait à des rejets d'hydrogène sulfuré et de dioxyde de soufre dans l'atmosphère, produits hautement toxiques comme l'illustrent les fiches de toxicité associées (*Figure 1.3*).

				
T+ - Très toxique	N - Dangereux pour l'environnement	F+ - Extrêmement inflammable	T - Toxique	
SULFURE D'HYDROGENE			DIOXYDE DE SOUFRE	
R 12	- Extrêmement inflammable.		R 23	- Toxique par inhalation.
R 26	- Très toxique par inhalation.		R 36/37	- Iritant pour les yeux et les voies respiratoires.
R 50	- Très toxique pour les organismes aquatiques.		S 7/9	- Conserver le récipient bien fermé et dans un endroit bien ventilé.
S 9	- Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.		S 45	- En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
S 16	- Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles - Ne pas fumer.		231-195-2	- Etiquetage CEE
S 28	- Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment avec de l'eau.			
S 36/37	- Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.			
S 45	- En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).			
S 61	- Eviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.			
231-977-3	- Etiquetage CE.			

Figure 1.3, Fiches techniques du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de soufre (source INRS).

SITE GEOGRAPHIQUE	CONCENTRATION EN H ₂ S DU GAZ NATUREL (ppm)
Indonésie	2 ppm
Mer du Nord	5 ppm
Norvège (mer du Nord)	30 ppm (Ekofisk)
France	15.8 % (Lacq) 7.0 % (Pont d'As) 0.8 % (Rousse)
Canada	15.0 % (Waterton) 2.0 % (Edson)
Arabie Saoudite	1.6 % (Shedgun) 1.5 % (Damman)
Irak	7.5 % (Kirkouk)
Iran	0.2 % (Sarajek)
Koweït	0.1 % (Burgan)
Abu Dhabi	1.7 % (Murban)

Tableau 1.1, Concentration en H₂S dans le gaz naturel selon la localisation du gisement^{9,10}

L'H₂S est un gaz dit acide qui réagit facilement avec les métaux, ce qui induit deux problèmes majeurs dans les unités d'exploitation des énergies fossiles. Tout d'abord, d'un point de vue technique, ce gaz attaque les équipements et les tuyauteries entraînant un coût de maintenance et d'entretien non négligeable. De plus, d'un point de vue chimique, l'hydrogène sulfuré est un poison pour les catalyseurs qui sont constitués en général de métaux ou d'oxydes métalliques (les procédés catalytiques sont nombreux dans le raffinage et la pétrochimie) et qui agit sur leur sélectivité et activité⁴. En effet, le soufre s'adsorbe fortement sur les métaux et de ce fait empêche ou modifie l'adsorption des réactifs, de plus l'incorporation de l'élément soufre dans des phases métalliques favorise le phénomène de frittage responsable d'une perte d'activité catalytique⁵. La combustion de l'H₂S conduit à la formation de dioxyde de soufre (ou anhydride sulfureux) qui constitue le polluant atmosphérique dont l'impact sur l'ensemble des êtres vivants est de loin le plus préoccupant. Ce gaz se transforme rapidement dans l'air en acide sulfurique, très hygroscopique, qui joue un rôle essentiel dans la formation des fumées acides, brouillards propres aux milieux

⁹ H. Backis, R. Gugliemo, *La pétrochimie dans le monde*, Presses Universitaires de France, 3^e édition.

¹⁰ Catalyst Handbook, edited by M.V. Twigg, 2^e édition, Wolfe Publishing Ltd, 1989.

⁴ Bartholomew et al., 1982 ; Bartholomew, 1987.

⁵ R.J. Farrauto and C.H. Bartholomew, *Fundamentals of industrial catalytic processes*, 1997, 271.

urbains des régions à climat tempéré froid où sévit une forte pollution de l'air. Le dioxyde de soufre est aussi responsable des pluies acides. Ces pluies acides sont responsables du dépérissement à vaste échelle des forêts de conifères, et de l'acidification des eaux des lacs situés sur terrains cristallins. La pollution de l'air par le SO_2 est ainsi particulièrement néfaste pour les végétaux. Le dioxyde de soufre pénètre dans l'organisme par inhalation. Ce gaz fortement soluble dans l'eau est rapidement hydraté, dissocié en sulfite et bisulfite, et absorbé dans le tractus respiratoire supérieur (nez, pharynx). L'inhalation d'une faible quantité de SO_2 provoque une irritation du nez et des voies aériennes supérieures, des lésions de la cavité nasale, une broncho constriction et une production accrue de mucus. Une exposition massive à ce gaz peut provoquer une bronchiolite ou un oedème pulmonaire rapidement mortel. Ainsi, en France, le Ministère du Travail a fixé à 2 ppm (5 mg/m^3) la valeur de moyenne d'exposition et à 5 ppm la valeur limite d'exposition⁶.

Par ailleurs le sulfure d'hydrogène présente également un caractère hautement toxique voire mortel pour l'homme. Les effets de ce gaz sont foudroyants, ainsi pour une exposition de 1000 ppm, le décès survient après quelques minutes. De plus, ce gaz facilement décelable à de très faibles concentrations (odeur caractéristique «d'œuf pourri») inhibe le système olfactif au delà de 150 ppm et ne devient plus détectable⁷. Les effets de l'hydrogène sulfuré sur l'homme en fonction de sa concentration et du temps d'exposition sont consignés dans le *tableau 1.2* ci-dessous⁸.

Concentration		Durée d'exposition	Effets sur l'homme
(ppm)	(mg/m^3)		
0.0005-0.13	0.0007-0.2	< 1 min	Seuil olfactif
10.5-21	16-32	6-7 min	Seuil d'irritation oculaire
50-100	75-150	> 1 h	Irritation des muqueuses oculaires et respiratoires
150-200	225-300	2-15 min	Seuil de perte de l'odorat
700	1050	Quelques heures	Perte de conscience : atteinte du système nerveux central et apnée respiratoire pouvant provoquer la mort
1000	1500	Quelques secondes	

Tableau 1.2, Effets de l'hydrogène sulfuré sur l'homme en fonction de sa concentration et de la durée d'exposition.

Les pays industrialisés ont pris conscience de la catastrophe écologique qui risque de se produire si aucun effort n'est fait pour réduire les émissions de sulfure d'hydrogène dans

⁶ N. Bonnard, M.T. Brondeau, T. Clavel, M. Falcy, A. Hesbert, D. Jargot, J.C. Protois, O. Schneider, *Fiche toxicologique* N°41, INRS, 1996.

⁷ T. Clavel, M. Falcy, A. Hesbert, D. Jargot, J.C. Protois, M. Reynier, O. Schneider, *Fiche toxicologique* N°32, INRS, 1997.

l'atmosphère. C'est ainsi que d'année en année, la législation devient de plus en plus stricte et le seuil limite des rejets polluants ne cesse de diminuer. Cela fait maintenant plusieurs décennies qu'un challenge écologique et surtout économique anime les industries notamment en catalyse pour relever ces nouveaux défis et surtout pour rester en deçà des normes imposées par les pouvoirs publics européens en terme de rejet¹¹. Les procédés de désulfuration sont multiples et sont choisis en fonction de la quantité de gaz à traiter. Le procédé Claus est le plus ancien, le plus répandu et se montre économiquement très rentable. En terme d'efficacité, on parle du rendement en soufre global qui est limité thermodynamiquement à 97%. En ajoutant à ce procédé des unités de post-traitement des effluents de queue, une efficacité de 99,9% peut être atteinte. Les différents procédés seront décrits et détaillés dans le paragraphe 1.3.

1.2. Une législation de plus en plus sévère.

La dégradation de la qualité de l'air par l'homme n'est pas un phénomène récent. Déjà Sénèque se plaignait de l'air irrespirable de Rome (Source Ademe). Néanmoins, ce n'est que très tardivement que la société et ses législateurs se sont préoccupés de mettre un frein à ces nuisances. En effet, on a longtemps cru qu'il suffisait d'augmenter la hauteur des cheminées pour régler le problème en supposant que les contaminants, une fois émis dans l'atmosphère, finissaient par disparaître !

Les premiers textes concernant la législation sur les rejets atmosphériques (essentiellement le dioxyde de soufre et le sulfure d'hydrogène) datant des années 1970, et sont régulièrement mis à jour. Les seuils de rejet ne sont pas les mêmes pour chaque pays. Les pays membres de l'Union Européenne sont soumis aux directives établies par la Commission Européenne (CE)¹². Certains pays prennent en compte la taille des unités de désulfuration (c'est-à-dire leur production de soufre/jour) et la législation peut également varier selon la concentration en sulfure d'hydrogène initiale à traiter. Les législations de tous les pays tendent vers une réduction de plus en plus drastique des rejets des composés soufrés dans l'atmosphère. Ces normes de plus en plus strictes obligent les industriels à trouver des procédés de plus en plus performants pour être en règle avec la législation en vigueur mais aussi pour préparer celles à venir.

⁸ Rapport final du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, INERIS, 2000.

¹¹ G. Centi, P. Ciambelli, S. Perathoner, P. Russo, Catal. Today 75, (2002) 3-15.

¹² K. Harries-Rees, Sulphur, 1995.

1.2.1. Les engagements internationaux de la France.

La France a signé divers accords internationaux imposant une réduction des émissions de polluants atmosphériques dont la convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance. Dans les années 1970-80, on a pris conscience de l'effet désastreux des pluies acides sur l'écosystème notamment en Amérique du Nord et en Europe. Ce sont ces dernières qui vont être à l'origine, sous l'impulsion de la Commission économique pour l'Europe des Nations Unies (CEE-EU), de la Convention de Genève de 1979. Cette convention met un point d'honneur à porter des études sur les effets des polluants atmosphériques ainsi qu'à l'élaboration de politiques préventives.

Depuis cette date, la France a signé plusieurs protocoles et ceux concernant les rejets de dioxyde de soufre sont consignés dans *le tableau 1.3* ci dessous (source Ademe).

Protocole CEE/ONU	Engagements pris par la France
Premier protocole soufre (Helsinki, 1985)	Réduction minimale des rejets de 30% de 1980 à 1993. La France s'est engagée à réduire ses rejets de 60%
Second protocole soufre (Oslo 1994)	Réductions supplémentaires des émissions (868 kt en 2000, 770 kt en 2005 et 737 kt en 2010).
Protocole sur les différents effets de la pollution : eutrophisation, acidification, ozone troposphérique (Göteborg 1999)	Réductions des rejets d'ici 2010 (par référence à 1990) de 68% pour le SO ₂ , 54% pour les NO _x , 63% pour les COV, 3% pour le NH ₃ .

Tableau 1.3, Différents protocoles ratifiés par la France concernant les rejets atmosphériques de SO₂.

Par ailleurs, la France est engagée par un certain nombre de directives édictées par la Commission Européenne telle que la directive sur les plafonds nationaux d'émissions (National emission Ceilings-NEC) qui vise à limiter les émissions de NO_x, SO₂, COV et NH₃ et doit prendre date en 2010 (source CITEPA) (*Tableau 1.4*).

	SO ₂	NO ₂	COV ^{a)}	NH ₃
Emissions 1990 (ktonnes)	1342	1905	2451	769
Objectifs 2010 (ktonnes)	375	810	1050	780

a) Composés Organiques Volatils.

Tableau 1.4, Valeurs limites des émissions de polluants atmosphériques selon la directive sur les plafonds nationaux d'émissions (source : CITEPA - inventaire SECTEN 2002).

L'impact de ces lois sur la qualité de l'air s'est traduit par un recul de 83% des rejets de dioxyde de soufre émis de 1980 à 2003 en France¹³ comme l'indique la *figure 1.4*.

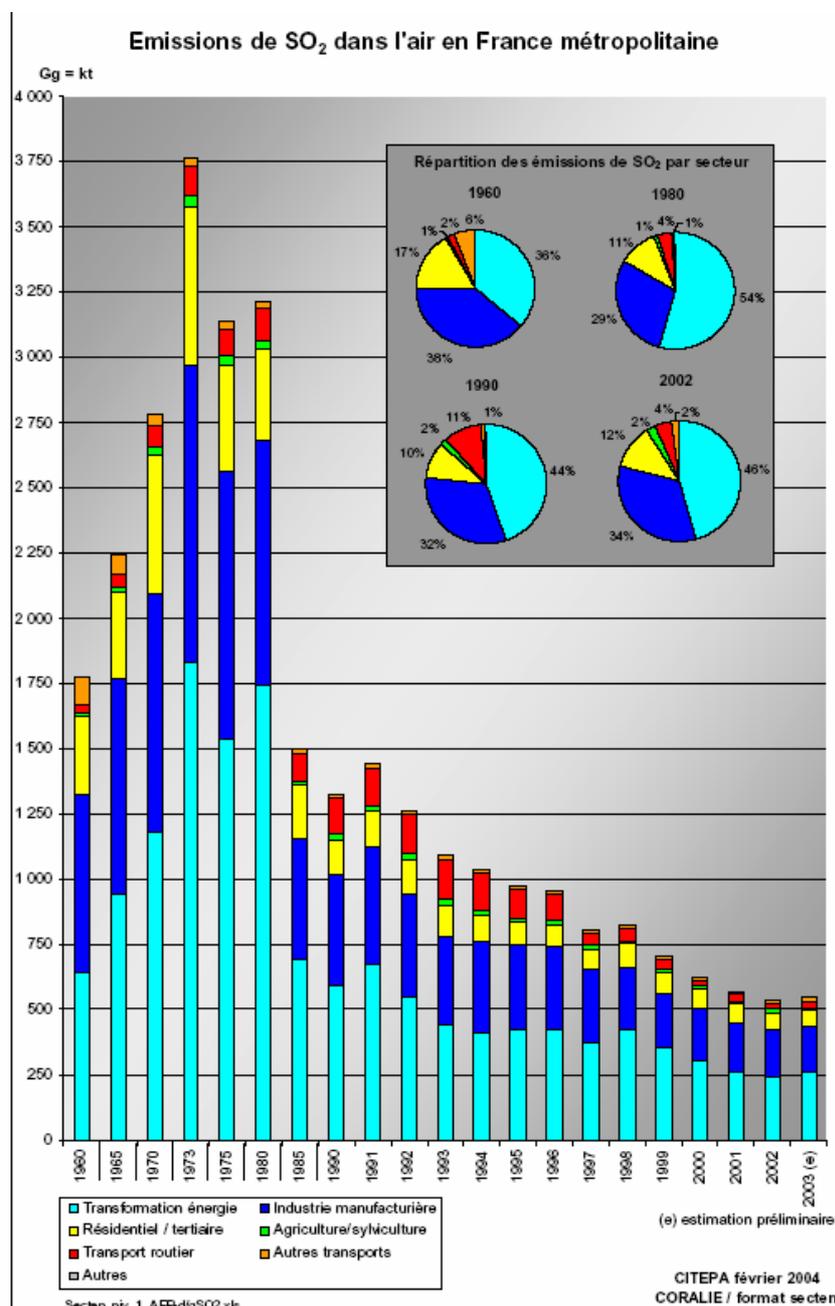


Figure 1.4, Évolution des rejets de dioxyde de soufre en kt de 1960 à 2003. (source : Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique CITEPA .

¹³ Rapport sur les émissions dans l'air en France, substances impliqués dans les phénomènes d'acidification, d'eutrophisation et de pollution photochimique, CITEPA, mise à jour en **2004**.

En termes de désulfuration, ces exigences se traduisent par une augmentation de l'efficacité des unités de désulfuration. En 2003, on passe de ce fait à une activité désulfurante de 99,5% (contre 98,5% en 1998) pour de nouvelles installations et 97% pour les anciennes installations. Ce qu'il faut bien garder à l'esprit, c'est que de telles valeurs ne peuvent être atteintes qu'en améliorant l'activité désulfurante des procédés post-Claus.

1.2.2. La législation dans le reste du monde.

Comme cité précédemment, les seuils limites d'émissions de produits soufrés dans l'atmosphère peuvent varier d'un pays à l'autre. Par exemple aux Etats-Unis, une efficacité globale de récupération de soufre de 99.9% est devenue le standard en vigueur pour des unités possédant une capacité de production de soufre supérieure à 20 t/jour.¹⁴

Au Canada, *L'Alberta Energy and Utility Board (AEUB)* a introduit en 1988 de nouvelles normes (sous forme de « guidelines ») en matière de récupération du soufre, basées sur la capacité des unités. Les valeurs de récupération de soufre de la dernière norme en vigueur sont données dans le *tableau 1.6*¹⁵

Débit de soufre à traiter (tonnes/jour)	Nouvelles normes	Anciennes normes
	Récupération du soufre (%)	Récupération du soufre (%)
1 - 5	70	
> 5 - 10	90	
> 10 - 50	96.2	92 - 96
> 50 - 2000	98.5 – 98.8	96,2 – 98.8
> 2000	99.8	99

Tableau 1.6, Efficacité de la récupération en soufre d'Alberta en fonction des tonnages produits par jour.

¹⁴ 2nd International Conference on Environmental catalysis, Miami, USA, **1998**.

¹⁵ EUB Interim Directive ID 2001-3, *Sulphur recovery guidelines for the province of Alberta*, **2001**.

D'ici 10 ans, les autorités canadiennes prévoient de réduire de moitié les émissions de produits soufrés dans l'atmosphère.

De manière générale, les pays européens ont fixé une efficacité de récupération en soufre minimale à 98.5%. Par contre au sein de la communauté européenne, on peut citer l'Allemagne qui a une législation encore plus stricte. En conséquence, la TA – Luft requiert une efficacité de récupération en soufre de 99.5% pour des unités de petites tailles et 99.8% pour celles possédant une capacité supérieure à 50 t/jour¹⁶.

A titre informatif, on peut également citer le Japon et l'île de Taiwan qui ont opté pour une efficacité de récupération de soufre globale de 99,8 et 99.95% respectivement¹⁷.

Il est bien évident que les législations futures seront de plus en plus strictes pour les rejets de polluants soufrés et il est de l'intérêt de tous de développer des procédés de désulfuration les plus efficaces possibles. Dans le paragraphe suivant, nous allons lister les procédés de désulfuration les plus employés.

1.3. Les procédés de désulfuration.

Dans ce paragraphe, nous nous attacherons à développer le procédé Claus mais l'on peut tout de même citer d'autres procédés de désulfuration tel l'emploi d'adsorbants¹⁸⁻²³ (du type charbons actifs ou inorganiques comme l'alumine ou la silice...). Les gaz incondensables ou liquéfiés sont épurés de leur hydrogène sulfuré par les éthanolamines ou propylamines qui le dissolvent à froid, le rejettent à chaud et sont recyclés un grand nombre de fois. Les gaz liquéfiés sont ensuite séchés par passage sur des tamis moléculaires. Les distillats légers sont, le plus souvent, totalement désulfurés avant même d'être séparés, par une hydrogénation à 350°C sous 30 atmosphères en présence d'un alliage de cobalt et de molybdène (CoMo). Les carburéacteurs (combustibles pour avion à réaction constitués de fraction de kérosène) et les gazoles sont hydrogénés séparément à 400°C et sous une pression de 30 à 70 atmosphères.

¹⁶ M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, N. Keller, S. Savin-Poncet, J-B. Nougayrède, J. Bousquet, W. Boll, R. Morgenroth, (269) Sulphur, **2000**.

¹⁷ 2nd International Conference on Environmental Catalysis Miami, USA, **1998**.

¹⁸ J. Wieckowska, Catal. Today 24 (**1995**) 405.

¹⁹ L. Zhou, M. Yu, L. Zhong, Y. Zhou, Chem. Eng. Science, 59 (**2004**) 2401.

²⁰ C. Song, Catal. Today, 86 (**2003**) 211-263.

²¹ A. Bagreev, J.A. Menedev, I. Dukhno, Y. Tarasenko, T.J. Bandosz, Carbon, 42, (**2004**) 469.

²² G. Busca, C. Pistarino, Journal of Loss Prevention in the process industries, 16 (**2003**) 363.

1.3.1. Le procédé Claus modifié.

Carl Friedrich Claus a déposé en 1883 un brevet qui sera la base du « procédé Claus »²⁴, et sera exploité en 1890²⁵. La réaction chimique mise en place est la suivante :



Ainsi, une production de soufre, à forte valeur ajoutée, peut-être établie par ce procédé de désulfuration. Toutefois, en raison de sa forte exothermicité, un refroidissement est nécessaire pour éviter l'oxydation totale conduisant au dioxyde de soufre qui est un produit secondaire indésirable dans le procédé. L'oxygène utilisé provient de l'air.

Le procédé est modifié en 1936 par I.G. Farben²⁶ et porte en conséquence le nom de « procédé Claus modifié », mais par abus de langage, on parle toujours du « procédé Claus ». Ce dernier se déroule en deux étapes, l'une dite **thermique** et l'autre dite **catalytique**.

- **L'étape thermique** se produit dans un incinérateur à très haute température (1000 – 1200°C) en présence de l'oxygène au cours de laquelle un tiers du flux d'H₂S est oxydé en SO₂ selon la réaction 2.



Durant cette étape, une partie du dioxyde de soufre formé (produit) va réagir avec l'H₂S présent (réactif) selon l'équilibre de Claus (3) pour former du soufre et de l'eau. Les effluents de sortie sont refroidis jusqu'à 160°C, permettant ainsi une séparation du soufre formé par condensation de ce dernier qui est récupéré dans des condenseurs. La vapeur d'eau générée lors de ce processus n'est pas extraite et reste dans le flux réactionnelle pour la suite du procédé.

²³ W.J.W. Bakker, F. Kapteijn, A. Moulijn, *Chemical Eng. Journal* 96 (2003), 223.

²⁴ C.F. Claus, British Patent N° 5958, (1883).

²⁵ Dupuy, M. Graulier, *Informations chimie*, Spéciale Catalyse, 33 (1969).

²⁶ H. Baer, *Refiner and Natural Gasoline Manufacturer*, 17, (1939) 237.

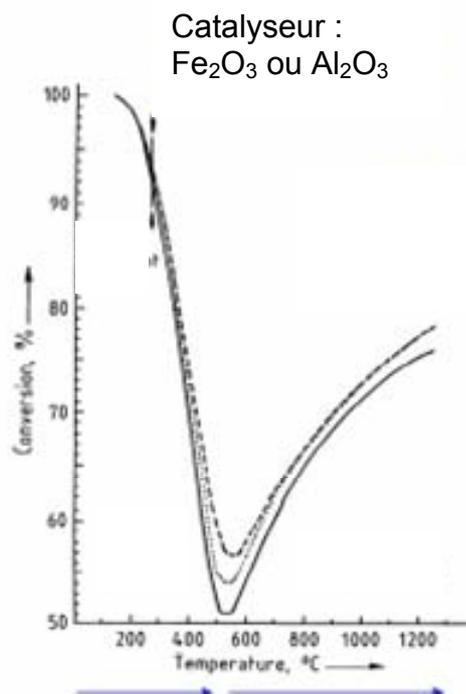


Figure 1.5. Conversion théorique entre l'H₂S et l'air²⁷

D'après l'étude réalisée par Gamson et Elkins, l'étape thermique est limitée à un maximum de conversion du sulfure d'hydrogène de l'ordre de 50 à 70% à une température comprise entre 1000 et 1200°C.

- **L'étape catalytique** a lieu dans des réacteurs catalytiques (leur nombre peut varier de un à trois selon le degré d'efficacité de récupération de soufre désiré) à une température comprise généralement entre 200 et 280°C en mode adiabatique. La réaction (**équilibre**) qui a lieu dans les convertisseurs catalytique est la suivante :



Généralement, les catalyseurs utilisés dans ce procédé sont à base de bauxite et de toute sorte d'alumines (souvent activées) promues par l'oxyde de titane sous forme d'extrudés cylindriques et de sphères (source : Axens), on peut également citer l'oxyde de fer, les alcalino-terreux et les éléments de la série des Lanthanides et Actinides²⁸⁻³¹.

²⁷ B.W. Gamson and R.H. Elkins, Chem. Eng. Prod., 49, (1953) 203.

²⁸ T.G. Alkhazov, N.S. Amirgulyan, Kinet. Catal. 23 (1982) 1130.

²⁹ L. Volrin, French Patent 22,481,254 (1981).

Théoriquement, à une température réactionnelle de 230°C, on devrait obtenir une conversion du flux gazeux de 99%. Du fait de la complexité de l'équilibre de la réaction de Claus, la température de réaction ne peut pas être trop abaissée, autrement le soufre se condenserait sur le catalyseur et particulièrement dans les pores de ce dernier induisant ainsi une perte de l'activité au cours du temps. Dans ce cas, pour récupérer l'activité désulfurante de l'alumine un traitement thermique serait nécessaire pour extraire le soufre condensé de la porosité du matériau. Or cela est impossible car l'alumine se sulfaterait (pour donner des sulfates d'aluminium) et la conséquence directe est une perte d'activité désulfurante. De plus le disulfure de carbone (CS_2) et le sulfure de carbone (COS), qui sont produits lors de l'étape thermique, réagissent avec le dioxyde de soufre dans les convertisseurs catalytiques à haute température. Ainsi, pour aboutir à un optimum d'efficacité, les convertisseurs catalytiques travaillent à une température proche des 230°C pour une efficacité de récupération de soufre de 95-98%³². La concentration résiduelle des composés soufrés en sortie des unités Claus est située entre 0.5 et 2.5% et en fonction du nombre d'unités dans l'étape catalytique. **En vue des législations actuelles, un traitement des effluents post-Claus est nécessaire pour atteindre les normes en cours.**

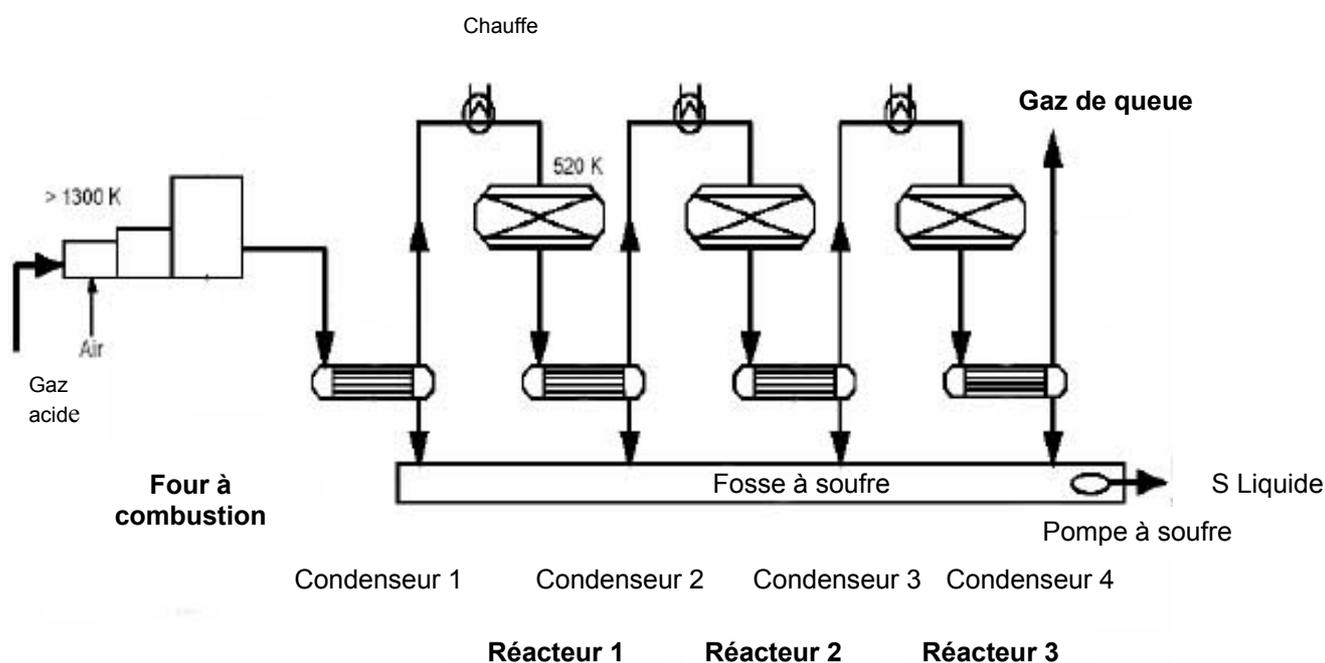


Figure 1.6. Schéma simplifié d'une unité Claus.

³⁰. A.L. Kohl, F.C. Riesenfeld, Gas Purification, Gulf, Huston (1979).

³¹. T. Duplin, R. Volrin, Hydrocarbon Process. 61 (1982).

³². Z.M. George, Effect of Basicity of the Catalyst on Claus Reaction, 139, (1975).

Technologie	Performances
2 réacteurs catalytiques	96% d'efficacité de récupération en soufre
3 réacteurs catalytiques	98% d'efficacité de récupération en soufre
EUROCLAUS	98.5%-99% d'efficacité de récupération en soufre

Tableau 1.7. Efficacité de récupération en soufre en fonction de la technologie employée.

D'une manière générale les trois convertisseurs catalytiques ont une efficacité proche de 20%, 8% et 2% respectivement³³ avec une efficacité de l'étape thermique proche de 70%.

Le rapport entre le sulfure d'hydrogène et l'anhydride sulfureux doit être maintenu constant et surtout en stoechiométrie lors de leur entrée dans le premier réacteur catalytique³⁴ pour obtenir un optimum en efficacité. Cela implique un contrôle fin des gaz d'entrée (H₂S et air) dans le four à combustion et une technologie performante comme l'indique la *figure 1.7*.

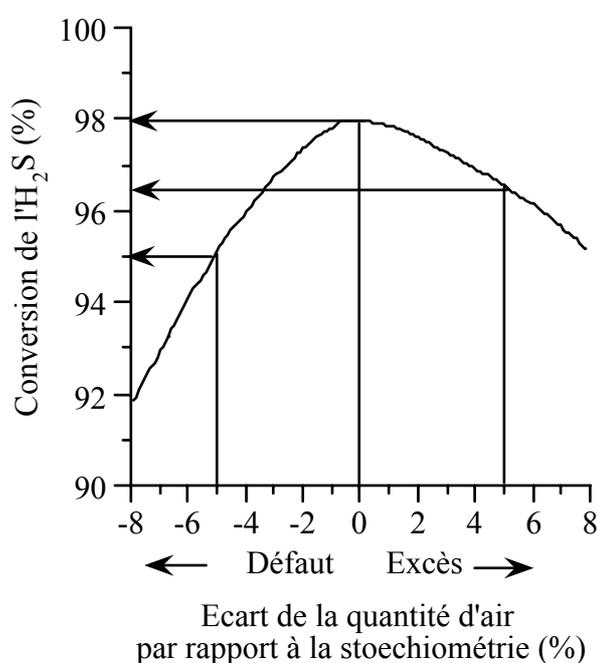


Figure 1.7. Conversion de L'hydrogène sulfuré dans un réacteur catalytique en fonction de l'écart de la quantité d'air par rapport à la stoechiométrie (%).

³³ P. Christie, *UK Process Plant Capability Removal of Sulphur from Oil and gas Fuels and Sulphur Recovery*, (2003).

³⁴ P.H. Berben, *Selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur on alumina-supported catalyst*, PhD Dissertation, University of Utrecht, The Netherlands, 1992.

Les effluents de queue (c'est-à-dire en sortie du dernier réacteur catalytique) sont constitués d'H₂S, SO₂, CS₂, COS et doivent de ce fait également être épurés. Généralement, on effectue une hydrogénation pour transformer tous les composés de queue en H₂S qui est, soit brûlé en dioxyde de soufre, soit réinjecté dans le « circuit Claus », soit traité par un procédé post-Claus.

Le disulfure de carbone et le sulfure de carbonyle sont produits lors de l'étape thermique en présence de dioxyde de carbone et/ou d'hydrocarbures dans le flux, selon les réactions suivantes :

Formation du COS



Formation du CS₂

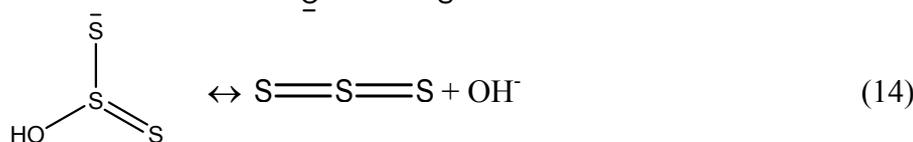
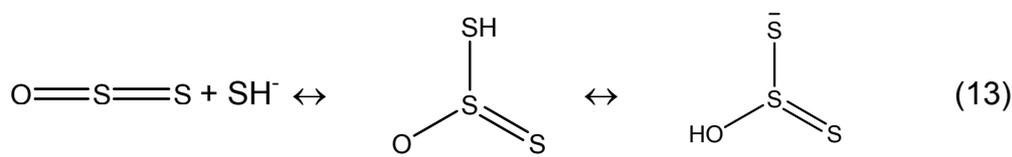
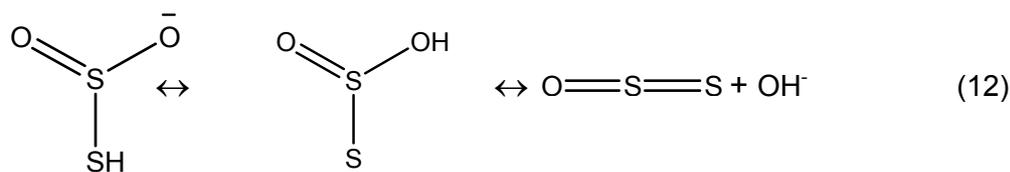
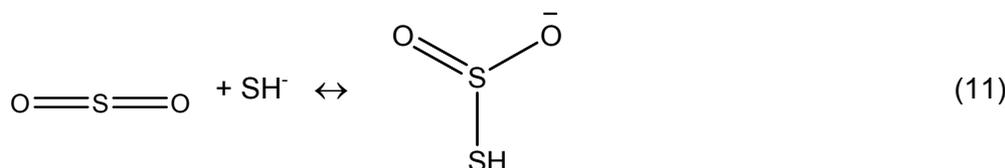
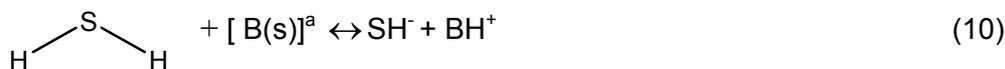


Ainsi, les catalyseurs à base d'oxyde de titane semblent être les plus performants actuellement (comparés aux alumines activées), en particulier pour effectuer la réaction d'hydrolyse du CS₂ et COS³⁵.

Malgré son exploitation depuis plus d'un siècle, le procédé Claus n'est pas encore parfaitement compris aussi bien au niveau de la flamme lors de l'étape thermique, qu'au niveau de la réaction catalytique. Plusieurs mécanismes ont été proposés et l'on peut citer

³⁵ Fiches de la Société Française de Chimie, « *Procédé et catalyse Claus* » N°8.

celui proposé par Georges (1974) pour des catalyseurs de type basiques et qui sert toujours de référence³². Ce dernier se déroule en cinq étapes :



^a [B(s)] , site basique à la surface du catalyseur.

D'un point de vue industriel, le coût d'investissement d'une unité Claus est d'environ 20 millions d'euros pour une unité de 1200 t/j. Le coût du catalyseur dont la durée de vie est fixée à environ 5 ans est quasiment négligeable (source : Société Française de Chimie).

Comme nous l'avons développé dans le paragraphe 1.2, les normes concernant les rejets de produits soufrés dans l'atmosphère sont de plus en plus strictes (< 250 ppm). Or, selon la taille de l'unité de désulfuration, le procédé Claus ne suffit pas toujours pour atteindre les seuils de ces rejets en vigueur. C'est ainsi que l'on a développé tout une série de procédés de désulfuration des effluents résiduels (en anglais, on parle des TGCU pour Tail Gas Clean Up process) qui vont être listés dans le paragraphe suivant.

³² Z.M. George, *Effect of Basicity of the Catalyst on Claus Reaction*, 139, (1975).

Il est également intéressant de souligner le fait que le rajout d'une unité d'oxydation des effluents de queue est bien plus économique d'un point de vue énergétique que l'utilisation d'un incinérateur pour oxyder l' H_2S en SO_2 .

1.4. Les procédés de traitement post-Claus.

Comme nous l'avons énoncé dans le paragraphe précédant, le procédé Claus ne permet pas de dépasser une efficacité de récupération en soufre supérieure à 98% (limite thermodynamique). Ainsi, durant ces dernières décennies, un grand nombre de procédés de traitements des gaz résiduels ont été développés pour satisfaire les législations en vigueur³⁶⁻³⁹. Typiquement, les gaz en sortie des unités Claus sont constitués des produits soufrés suivants :

<i>Composés gazeux</i>	<i>Concentration dans le flux</i>
H_2S	0.3 – 1.5%
SO_2	0.15 – 0.75%
COS	200 – 5000 ppm
CS_2	200 – 5000 ppm
Svap	A saturation à la T° de sortie de l'unité
H_2O	30%

Tableau 1.8. Composition du mélange de sortie d'une unité Claus avec une efficacité de récupération en soufre d'environ 98%.

Les procédés de traitements post-Claus peuvent être classés dans trois catégories. La première, qui est actuellement la plus répandue (du fait de son efficacité, et de son contrôle à l'échelle industrielle) est basée sur la neutralisation/absorption ; ensuite les procédés catalytiques ; et enfin les procédés de traitement des gaz de sortie de l'étape d'incinération des unités Claus.

³⁶ Sulfur, *Keeping abreast of the regulations*, 231, (1994), 35.

³⁷ Sulfur, *Controlling hydrogen sulphide emissions*, 250, (1997), 41.

³⁸ Sulfur, *Approaching the limit: 99.9+% sulphur recovery*, 257, (1998), 34.

³⁹ J. Wieckowska, *Catal. Today*, 24, (1995), 405.

Ces différents procédés peuvent être schématisés par la *figure 1.8*⁴⁰.

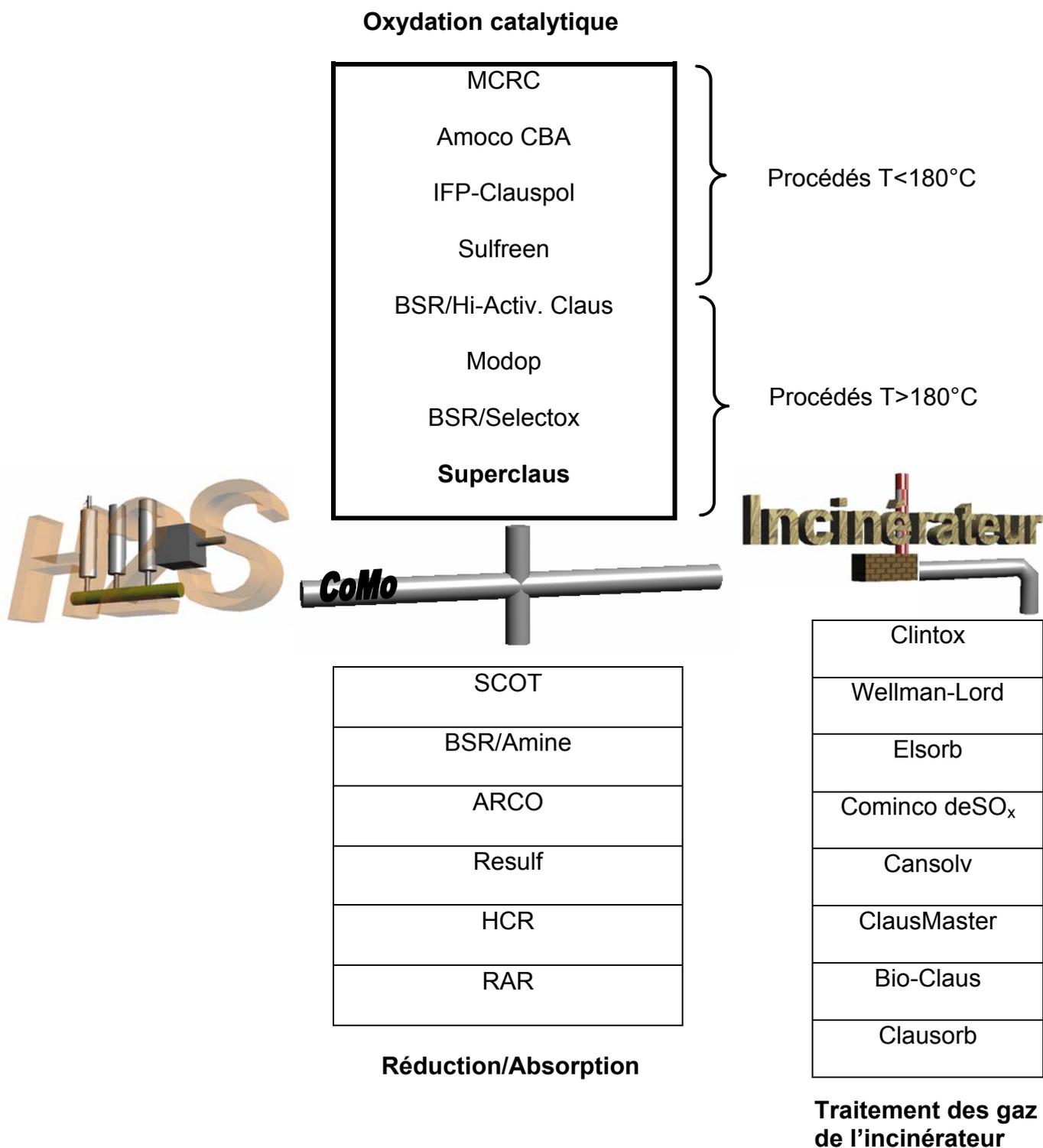


Figure 1.8. Trois catégories des procédés de traitements post-Claus.

⁴⁰ N. Keller, *Nouveaux matériaux catalytiques supportés sur carbure de silicium pour la réaction d'oxydation sélective de l'H₂S en soufre élémentaire*, PhD Dissertation, University of Strasbourg, France, **1999**.

Les procédés de ce schéma ne sont pas présentés de manière exhaustive, mais du moins les principaux y figurent. Le choix du procédé de traitement post-Claus est fait principalement en fonction des quantités d'H₂S à traiter, de la nature du gaz de sortie et de la compatibilité de la technologie avec l'unité Claus.

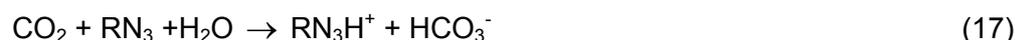
Globalement, le traitement des effluents de sortie des unités Claus se fait en général par une réduction de tous les produits soufrés à 300°C en présence d'un mélange d'H₂/H₂O et sur un catalyseur de type CoMo. L'hydrolyse du sulfure de carbone se fait selon l'équilibre 4 et celle du disulfure de carbone selon l'équilibre 7 (page 16).

L'hydrogénation du dioxyde de soufre et celle du soufre se font selon les équations (15) et (16) respectivement.



1.4.1. Les procédés de neutralisation absorption.

Les différents procédés de cette catégorie (SCOT, BSR/Amine, ARCO,...) fonctionnent selon le même principe. Nous allons donc détailler le procédé SCOT (Shell Claus Off Gas Treating), procédé le plus employé pour le traitement des effluents post-Claus. Une unité classique permet d'atteindre une efficacité de récupération en soufre de 99.8%, mais cette dernière peut-être encore augmentée (selon la législation) par l'adjonction d'un additif dans le solvant, permettant ainsi d'atteindre une concentration de 10 ppmv d'H₂S dans les effluents de sortie. La première étape est celle décrite dans le paragraphe précédant durant laquelle les composés soufrés sont réduits par un flux d'hydrogène ou un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone. L'hydrogène nécessaire à cette réduction est présent dans les gaz post-Claus. D'autre part, si un besoin plus important d'hydrogène est nécessaire, celui-ci peut être formé par un brûleur sub-stoechiométrique SCOT. Une fois les composés soufrés réduits, le flux est refroidi (la réduction catalytique se fait à 300°C) en passant à travers une chaudière qui génère par cet acte de la vapeur d'eau. Le flux gazeux passe ensuite par une colonne « quench » où la vapeur d'eau entraînée est extraite, puis passe dans un solvant neutre constitué essentiellement de MDEA (méthyl-diéthanolamine) qui absorbe l'hydrogène sulfuré selon les réactions 17 et 18 :



La concentration d'hydrogène sulfuré peut ainsi être abaissée à 10 ppm en sortie d'une unité SCOT. Le reste de l' H_2S est brûlé dans un incinérateur avant d'être relâché dans l'atmosphère, quant à celui issu de la régénération du solvant, il est réinjecté dans l'unité Claus. Ce procédé, l'un des plus efficaces pour le traitement post-Claus, nécessite tout de même un traitement et un stockage des solvants contenant l'amine, engendrant ainsi un désagrément et un coût non négligeables.

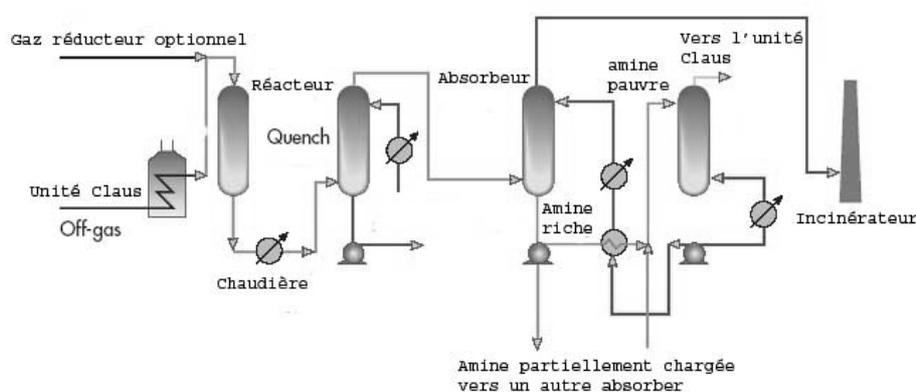


Figure 1.10. Schéma d'un procédé SCOT⁴¹.

1.4.2. Les procédés catalytiques.

Ces procédés sont basés sur l'oxydation catalytique ménagée de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire par de l'oxygène de l'air. Nous pouvons les classer en deux catégories : les procédés opérant à des températures inférieures à 180°C et ceux travaillant à des températures supérieures à 180°C qui est la température de rosée du soufre. Pour le premier, on parlera du procédé en mode discontinu et pour le second, du procédé en mode continu.

⁴¹ Shell Claus off-gas treatment process, <http://www.shellglobalsolutions.com>

1.4.2.1. Les procédés en mode discontinu (< 180°C).

1.4.2.1a. Le procédé Sulfreen et ses extensions

Le procédé Sulfreen a été développé par la société Lurgi en collaboration avec la Société Nationale Elf Aquitaine Production en 1968^{3,35,42,43}. Cette technologie s'apparente à l'équilibre de Claus réalisé à basse température (approximativement 130°C) selon la réaction (3). L'avantage de travailler à cette température de réaction est d'augmenter le rendement en soufre pour deux raisons. La première est la formation favorable de soufre selon la thermodynamique, la seconde est l'extraction permanente du soufre du flux gazeux par l'adsorption de ce dernier dans le réseau poreux du catalyseur. La faible température de réaction permet également de minimiser la formation du SO₂ augmentant ainsi la sélectivité vers la formation du soufre.

Ainsi, il faut au minimum deux réacteurs : l'un en travail et l'autre en régénération. La régénération se fait par une augmentation de la température du lit catalytique sous balayage d'un gaz inerte pour vaporiser le soufre condensé et l'évacuer du catalyseur permettant ainsi de récupérer l'accessibilité des sites actifs. Les catalyseurs employés sont à base de nickel et de fer supporté sur de l'alumine. La *figure 1.11* représente une unité Sulfreen avec deux réacteurs en parallèle⁴².

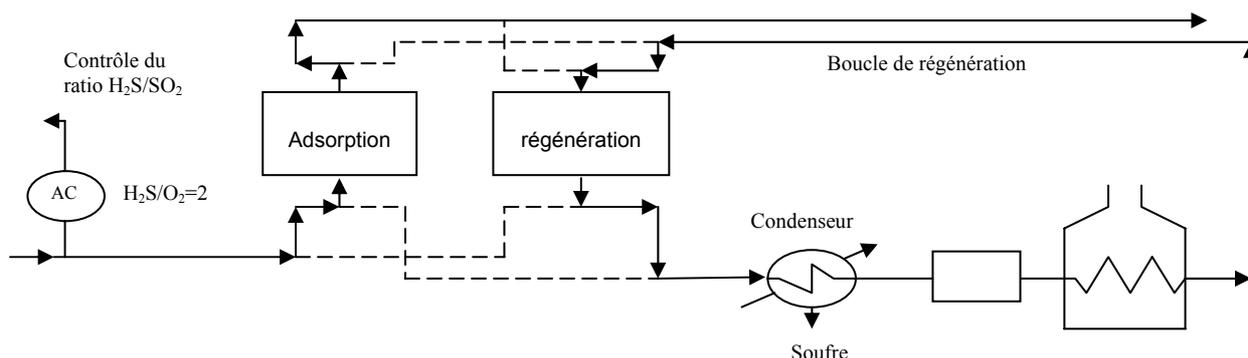


Figure 1.11. Schéma d'une unité Sulfreen avec deux réacteurs en parallèle. L'un est en mode réaction alors que l'autre est en mode régénération.

Il existe différentes variantes des unités Sulfreen telle que l'**Hydrosulfreen**, qui permet d'atteindre 99.5% d'efficacité de récupération de soufre. Une telle efficacité peut être

⁴² S. Savin, J. Nougayrede, W. Willing, G. Bandel, *New developments in Sulfur Recovery Process Technology*, The international Journal of Hydrocarbon Engineering, (1998) 54.

⁴³ Chasing the elusive last 1 or 2%, Sulphur, 252, (1997) 41.

atteinte en ajoutant une unité ⁴⁴ avant le procédé Sulfreen. Cette unité permet de transformer le sulfure de carbone et le sulfure de carbonyle en H₂S par une réaction d'hydrolyse à 300°C sur un catalyseur à base d'oxyde de titane (selon les équilibres 4 et 8). Les produits soufrés résiduels sont traités par une unité Sulfreen classique.

Le procédé **Carbosulfreen** permet quant à lui d'atteindre une efficacité de récupération de soufre de 99.8%. L'hydrogène sulfuré résiduel est transformé directement en soufre élémentaire à l'aide d'un catalyseur à base de charbon actif à une température de 125°C.

La dernière évolution du procédé Sulfreen est le procédé **Doxosulfreen**^{42,45,46,47} qui permet d'atteindre une efficacité de récupération de soufre de 99.9%. Cet ultime procédé combine une unité d'Hydrosulfreen avec une unité d'oxydation directe d'H₂S en soufre élémentaire à la température de rosée du soufre. L'étape d'hydrogénation/hydrolyse s'effectue avec un ratio d'H₂S/SO₂ supérieur à deux. Après cette étape, l'H₂S résiduel est oxydé directement par un catalyseur à base de cuivre supporté sur de l'alumine. L'inconvénient majeur de ce procédé est qu'il fonctionne en mode discontinu nécessitant ainsi au moins deux réacteurs d'où un encombrement non négligeable dans la surface d'occupation au sol dans une raffinerie. La faible température de réaction nécessite également un refroidissement préalable des réactifs en entrée de réacteur faisant appel à un surcoût du procédé.

1.4.2.1b. Le procédé Clauspol.

Le procédé Clauspol a été développé par l'Institut Français du Pétrole (IFP) il y a plus d'une trentaine d'années. Ce procédé a été licencié plus de 40 fois, ce qui le place parmi les principaux procédés de traitement des gaz de queue des unités Claus. Depuis 1971, ce procédé n'a cessé d'être amélioré et la dernière version le Clauspol Booster 99.9+ permet d'atteindre des rendements de désulfuration supérieurs à 99.9%⁴⁸.

Le Clauspol est basé sur l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire par le dioxyde de soufre selon l'équilibre de Claus, non plus en phase gaz mais en phase liquide à

⁴⁴ Lurgi patent N° P 264 8 190.

⁴⁵ G. Bandel, W. Willing, « *The Doxosulfreen Claus Tail gas Process – meeting enhanced sulphur emission standards* » Sulfur **96**.

⁴⁶ S. Savin, O. Legende, J.B. Nougayrède, C. Nedez, « 99.9% sulphur recovery with a totally catalytic route », Sulphur 96 preprints, 253.

⁴⁷ "Sulfur recovery", plaquette commerciale de Lurgi Oel Gas Chemie.

⁴⁸ C. Barrère-Tricca, J.P Margotin, P.H. Smith, « Thirty years of operating experience with the Clauspol process », Oil & Gas Science and Technology, Rev.IFP, 56 (2001), N°2, 1999.

une température proche de 120°C. La phase liquide est constituée d'un solvant et d'un catalyseur, le solvant est du PEG (polyéthylène glycol) et le catalyseur est un sel de sodium d'un acide organique. La forte conversion de l'hydrogène sulfuré est due au fait que ce dernier et le dioxyde de soufre sont miscibles dans le solvant alors que le soufre (produit de réaction) ne l'est pas. Ainsi l'équilibre réactionnel est déplacé vers les fortes conversions d'H₂S.

Il est également intéressant de noter qu'il existe d'autres procédés catalytiques en phase liquide mais qui se démarquent du procédé Clauspol par le fait qu'ils ne mettent pas en oeuvre l'équilibre de Claus. Nous pouvons citer le procédé Stretford³⁶, où l'hydrogène sulfuré est déprotoné en ion hydrosulfure (HS⁻) par du bicarbonate de sodium. HS⁻ est par la suite oxydé en soufre élémentaire par V⁵⁺ en solution. Les inconvénients majeurs de ce procédé sont la lenteur de l'étape limitante (l'étape oxydante) et la forte toxicité du vanadium. Pour palier ce problème, d'autres procédés ont vu le jour comme Lo-Cat³⁶ ou le vanadium a été remplacé par du fer.

Néanmoins tous les procédés en phase liquide ont comme inconvénients d'opérer en présence d'un solvant. Ce dernier a un coût et un retraitement est nécessaire.

1.4.2.2. Les procédés en mode continu

1.4.2.2a. Le procédé BSR/Selectox

Ce procédé combine une étape d'hydrogénation des produits sulfurés et une oxydation du sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire^{49,50,51}. L'hydrogénation se fait comme celle décrite en début de paragraphe à 300°C par un catalyseur mixte à base de cobalt et de molybdène (technologie BSR, Beavon Sulfur Removal). L'oxydation du sulfure d'hydrogène se fait à 230°C en présence d'air par un catalyseur mixte à base de vanadium et de bismuth. L'inconvénient majeur de ce procédé (hormis la toxicité du vanadium) est l'activité du catalyseur pour la réaction de Claus. Ainsi, afin d'éviter la réaction de rétro Claus ($S_n + H_2O \rightarrow H_2S + SO_2$), une étape supplémentaire est nécessaire pour réduire la quantité

³⁶ Sulfur, *Keeping abreast of the regulations*, 231, (1994), 35.

⁴⁹ D.K. Beavon, R.H. Hass, B. Muke, *Oil Gas J.*, 77(1979) 76.

⁵⁰ R.H. Hass, R.C. Hansford, U.S. Patent N° 4311683, 1982.

⁵¹ R.H. Hass, J.W. Ward, U.S. Patent N° 4444742, 1984 ;

de vapeur d'eau dans le flux. De plus, un contrôle fin de la quantité d'air est nécessaire pour éviter les problèmes de sulfatation et l'échauffement du lit catalytique.

Le procédé MODOP (Mobil Oil Direct Oxidation Process)⁵² est tout à fait similaire, par contre le catalyseur d'oxydation est de l'oxyde de titane à haute surface spécifique.

1.4.2.2b. Le procédé Superclaus.

Ce procédé est basé sur l'oxydation catalytique directe de l'H₂S en soufre élémentaire selon la réaction (1) mentionnée au début de ce chapitre :



Cette réaction est considérée comme très attractive et efficace pour la désulfuration des gaz « Off-Claus » des unités Claus⁵³. Ainsi Comprimo, Gastec et l'université Technique d'Utrecht ont développé conjointement le procédé « Stork Comprimo Superclaus »^{54,55,56,57,58,59}. Ce procédé est fortement rentable car il permet d'utiliser une unité Claus à 3 convertisseurs catalytiques et de remplacer le catalyseur Claus du dernier réacteur par un catalyseur Superclaus, cela implique un faible investissement et peu de modifications sur le procédé. Ainsi, une désulfuration de 99,5% peut être atteinte sans traitement ultérieur des gaz de queue. En effet, il ne faut pas oublier que l'oxydation de l'hydrogène sulfuré par le dioxyde de soufre dans un réacteur catalytique Claus est un équilibre chimique ce qui limite le rendement. Or la réaction d'oxydation directe de l'H₂S par l'oxygène est totale d'un point de vue thermodynamique et surtout irréversible. Ce procédé travaillant à une température de l'ordre de 230°C, aucune régénération du catalyseur n'est nécessaire. En effet, à cette température, le soufre qui se forme sur le catalyseur est évacué hors du lit catalytique et se condense en sortie de réacteur dans le puit à soufre. Par contre, une réduction maximale du dioxyde de soufre formé lors de l'étape thermique est nécessaire pour éviter l'établissement

⁵² R. Kettner, T. Lubcke, N. Liermann, European Patent Application N° 0078690, **1982**.

⁵³ « *A broad selection* » 236 Sulphur **(1995)** 40-50.

⁵⁴ P.H. Berben and J.W. Geus, European Patent Application N°0242920, **(1987)**.

⁵⁵ P.H. Berben and J.W. Geus, U.S. Patent N° 4818740, **(1989)**.

⁵⁶ P.H. Berben, Selective oxidation of hydrogen sulphide to sulphur on alumina-supported catalysts, PhD Dissertation, Technical University of Utrecht, The Netherlands **(1992)**.

⁵⁷ J.A. Lagas, J. Borsboom, P.H. Berben and J.W. Geus, European Patent Application. N°0242006.

⁵⁸ J.A. Lagas, J. Borsboom, P.H. Berben, "Superclaus – The answer to Claus plant limitations", 38th Canadian chemical engineering conference, Edmonton, Canada, **(1988)**.

⁵⁹ P.J. van den Brink, "The selective oxidation of hydrogen sulphide to elemental sulphur on supported iron-based catalysts", PhD Dissertation, Technical University of Utrecht, The Netherlands, **(1992)**.

de l'équilibre de Claus. Ainsi la chambre de combustion travaille avec un défaut d'oxygène afin de diminuer le rapport $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ en sortie de l'étape thermique.

Deux options pour le procédé sont disponibles : le Superclaus-99 et le Superclaus-99.5. Pour la première version, l'étape thermique est suivie de deux réacteurs Claus alors que le dernier est un réacteur Superclaus. Typiquement en sortie du deuxième réacteur Claus, la concentration du sulfure d'hydrogène est comprise entre 0.8 et 3%. Pour les raisons mentionnées plus haut (stoechiométrie $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$), une perte de conversion de 1 à 2% est observée dans les réacteurs Claus, mais largement récupérée par le réacteur Superclaus. Ainsi une efficacité de 99% peut-être atteinte par ce procédé sachant que le réacteur Superclaus possède une activité désulfurante de plus 85%.

La version Superclaus 99.5 est obtenue par l'addition d'une étape d'hydrogénation entre le deuxième réacteur Claus et le réacteur SuperClaus., on peut atteindre entre 99.2 et 99.6% d'efficacité de récupération du soufre pour une unité possédant deux réacteurs Claus et entre 99.4 et 99.7% pour une unité possédant 3 étapes Claus. L'étape d'hydrogénation réalisée sur un catalyseur de type CoMo, permet de transformer les produits soufrés en H_2S .

D'après le travail effectué durant sa thèse, Berben⁵⁶ a montré l'efficacité du catalyseur qu'il a développé en fonction du pourcentage d' H_2S en sortie du deuxième réacteur Claus.

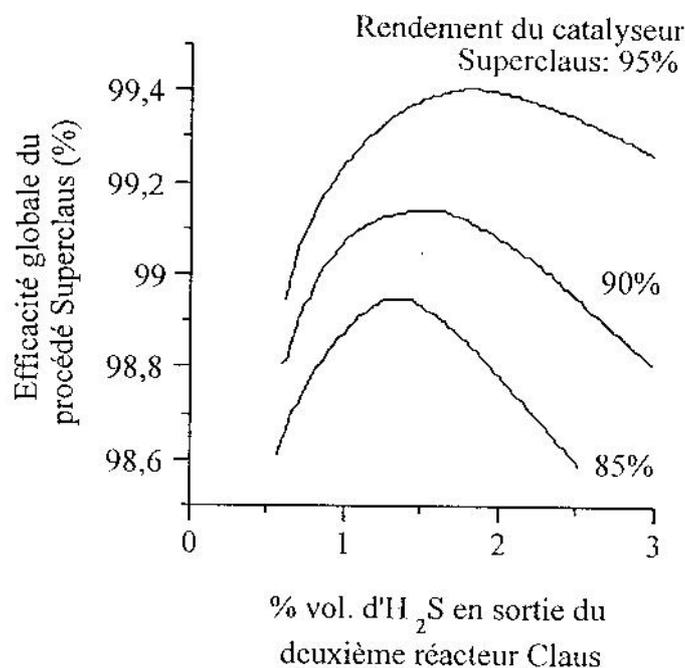


Figure 1.12. Efficacité du procédé Superclaus 99.5 en fonction de la concentration d' H_2S en sortie du deuxième réacteur Claus, pour différents rendements du catalyseur Superclaus.

1.4.2.3. Les procédés de traitement des gaz de sortie d'incinérateur.

Le but de ces procédés n'est cette fois plus de transformer le sulfure d'hydrogène, mais par contre de recycler le dioxyde de soufre formé lors de l'incinération. Le SO_2 est simplement absorbé dans un solvant contenant des sulfites d'ammonium ou des phosphates d'ammonium. Une fois la solution saturée, une régénération du solvant est nécessaire, un flux hautement concentré de dioxyde de soufre est récupéré puis réinjecté dans l'unité Claus permettant ainsi une efficacité totale de 99.9%, soit une teneur en produits soufrés de l'ordre de 100 ppm dans les gaz de sortie. Parmi ces procédés, on peut citer Clintox, Elsorb, Wellman-lord et les derniers développés, ClausMaster, Clausorb, BioClaus etc.

1.4.3. Les performances des traitements post-Claus.

Dans cette section, nous allons présenter les trois principales catégories des procédés de traitements post-Claus ainsi que les catalyseurs ou leurs solvants utilisés avec leur efficacité et le rendement global additionné à une unité Claus.

Le *tableau 1.9* permet de choisir un procédé adéquat pour une nouvelle installation.

Catégorie de Procédés	Catalyseurs/produits	Efficacité en %	
Adsorption/réduction	SCOT	99.8%	
	LS-SCOT	99.95%	
	Super-SCOT		
Procédés catalytiques	Sulfreen	Ni-Fe/ Al_2O_3	98-99.5%
	Doxosulfreen	TiO_2 puis $\text{Cu-AL}_2\text{O}_3$	99.9%
	Clauspol-300		99.8-99.9%
	Superclaus	Fe-Cr/ α - Al_2O_3 et sur SiO_2	99.0-99.5%
Traitement des gaz de sortie d'incinérateur	Cominco	Sulfite d'ammonium	99.0%
	Elsorb	Phosphate de sodium	99.9%
	Wellman-Lord	Na_2SO_3	99.8%

Tableau 1.9. Efficacité des principaux procédés post-Claus.

1.5. L'état de l'art sur l'oxydation sélective de l'H₂S.

Toutes sortes de procédés ont été mis au point pour le traitement des gaz off-Claus, mais la littérature n'en précise que très peu, ainsi l'on remarque que les fondements académiques relativement peu nombreux. Ceci étant, une recherche plus étendue des brevets européens et leurs extensions mondiales montre qu'une large gamme de catalyseurs et de supports ont été investigués voire brevetés. Dans ce paragraphe, nous allons nous attarder sur l'état de l'art concernant l'oxydation sélective du sulfure d'hydrogène par l'oxygène, dans un premier temps nous allons passer en revue les matériaux catalytiques puis dans un second temps, présenter l'état de l'art de la réaction de Superclaus qui fait l'objet du travail de cette thèse.

1.5.1. Les matériaux et catalyseurs pour la réaction à T° < 180°C.

Comme nous l'avons montré dans les paragraphes précédents, la réaction d'oxydation sélective de l'H₂S en soufre élémentaire peut être conduite soit en mode continu soit en mode discontinu. Dans ce dernier cas, le soufre formé lors de la réaction se condense sur le catalyseur et plus précisément dans sa porosité. Ainsi, il faut passer par une étape thermique de régénération pour permettre l'évacuation du soufre hors du matériau et récupérer l'accessibilité des sites actifs. Une étude effectuée par Steijns a montré que jusqu'à une température de 200°C, le soufre reste dans les pores des catalyseurs⁶⁰. Aussi il apparaît évident d'avoir un matériau possédant une très grande surface externe, donc une porosité importante pour stocker le soufre élémentaire. Par ce fait, l'activité désulfurante est directement corrélée à la surface spécifique du support. La majeure partie des travaux a été réalisée sur des charbons actifs et les conclusions des auteurs convergent vers la même hypothèse qui stipule que la désactivation du charbon actif se fait conjointement avec une diminution de la surface spécifique du matériau, montrant à cet effet que le soufre bouche progressivement les pores du matériau⁶⁰⁻⁶⁶. Des travaux ont été réalisés afin de limiter la

⁶⁰ M. Steijns and P. Mars, *J. Catal.*, 35 (1974) 11.

⁶¹ I. Coskun, E.L. Tollefson, *Can. J. Chem. Eng.*, 58 (1980) 72.

⁶² R. Sreeramamurthy, P.G. Menon, *J. Catal.*, 37 (1975) 287.

⁶³ A.K. Dalai, A. Majumbar, A. Chowdhury, E.L. Tollefson, *Can. J. Chem. Eng.*, 71 (1993) 75.

⁶⁴ A. Primavera, A. Trovalleri, P. Andreussi, G. Dolcetti, *Appl. Catal. A : General*, 173 (1998) 185.

⁶⁵ A. Yang, E.L. Tollefson, A.K. Dalai, *Can. J. Chem. Eng.*, 76 (1998) 77.

⁶⁶ A. Bagreev, T. J. Bandoz, *Carbon* 39 (2001) 2303.

désactivation par l'adjonction de promoteurs tels que l'iodure de potassium ou d'argent, ou de chlorure de fer^{67,68}.

Lors de l'établissement de l'équilibre Claus, de la vapeur d'eau est formée et selon le nombre de réacteurs catalytiques elle peut atteindre une concentration de 35% en volume dans le flux de sortie. Cette vapeur d'eau peut jouer un rôle positif ou au contraire agir comme un effet limitant pour la réaction d'oxydation. Le paramètre qui va régir le rôle de l'eau est la température de réaction. En effet, Primavera a démontré qu'à une température inférieure à 100°C, l'établissement de la réaction d'oxydation se fait à travers un film d'eau condensée à l'intérieur des pores où l'oxygène chimisorbé va réagir avec le sulfure d'hydrogène dissout dans ce film d'eau⁶⁴. Ceci a été confirmé par la meilleure activité de charbons actifs préalablement humidifiés (à différents taux), et les charbons actifs les plus « humides » montrent le meilleur comportement catalytique⁶⁶. La désactivation due à la perte de surface spécifique est sujette à la condensation du soufre formé dans les micropores du matériau (du charbon actif) ce qui est en accord avec les analyses effectuées par microscopie électronique à balayage. En effet, par cette technique l'auteur a pu démontrer qu'aucune modification de la surface du matériau n'est observable pour un catalyseur frais et un catalyseur usé, montrant ainsi que le soufre ne se condense pas dans les macropores. Un autre point important à souligner est le fait que les charbons actifs après régénération ne recouvrent pas entièrement leur activité catalytique. Du fait qu'une partie du soufre piégé dans les micropores ne peut pas être évacué (en accord avec la diminution de la surface spécifique d'un charbon actif après régénération). L'eau joue non seulement un rôle de phase réactionnelle pour l'oxydation de l'H₂S, elle permet par ailleurs d'accroître la durée de vie du catalyseur du fait qu'elle rend possible l'augmentation de la quantité de soufre déposée sur le matériau. Le rôle exacte de l'eau n'est pas encore clairement déterminé mais on suppose qu'il s'agit d'un effet dit « mécanique » par lequel l'eau condensée dans la porosité du support évacue le soufre en dehors des sites actifs vers des zones de stockage de volume plus important. Cette théorie a été approuvée par l'équipe de recherche de M.J. Ledoux. En effet, Keller a démontré durant son travail de thèse⁴⁰ que le sulfure de nickel supporté sur du carbure de silicium de forme cristallographique cubique *béta* est un excellent catalyseur pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène sulfuré par l'oxygène pour des températures allant de l'ambiante à 120°C^{69,70,71}. Nhut a poursuivi les

⁶⁷ B.A. Latif, J.W. Smith, Powder Technol., 27 (1980) 148.

⁶⁸ J. Klein, K.D. Henning, Fuel, 63 (1984) 1046.

⁴⁰ N. Keller, *Nouveau matériaux catalytiques supportés sur carbure de silicium pour la réaction d'oxydation sélective de l'H₂S en soufre élémentaire*, PhD Dissertation, University of Strasbourg, France, 1999.

⁶⁹ N. Keller, C. Pham-Huu, C. Estournès, M.J. Ledoux, Appl. Catal. A :General, 234 (2002) 191.

⁷⁰ N. Keller, C. Pham-Huu, C. Crouzet, M.J. Ledoux, S. Poncet-Savin, J-B Nougayrède, J. Bousquet, Catal. Today 53 (1999) 535.

travaux et démontré les performances du β -SiC pour la même réaction mais réalisée à plus haute température⁷². Ces travaux ont débouché sur l'observation de comportements catalytiques inattendus sur des nano-matériaux de carbone et de carbure de silicium de forme bêta. En effet, la réaction d'oxydation de l' H_2S à basse température a été réalisée sur du sulfure de nickel supporté par des nanotubes de carbone et des composites de carbone (nano fibres de carbone supportées par des microfibrilles de carbone).

1.5.1.1. Le catalyseur NiS_2/NTC

Ce catalyseur a été préparé par une imprégnation du volume poreux de nanotubes de carbone multi parois (NTC's) possédant un diamètre interne de 50-60 nm et une longueur de plusieurs micromètres, par une solution contenant le sel précurseur de nickel. La particularité de cette imprégnation réside dans le fait que les particules métalliques sont dispersées **à l'intérieur** du canal tubulaire des NTC's. S'en suit un traitement thermique sous air pour former de l'oxyde de nickel puis une sulfuration in situ du matériau qui donne le catalyseur actif. La charge de nickel par rapport au NTC's est de 5% en masse.

Ce catalyseur a été comparé avec un catalyseur supporté sur du β -SiC qui montre actuellement les meilleurs résultats pour cette réaction, à savoir, une conversion totale du sulfure d'hydrogène est conduite sans formation de SO_2 (la température de réaction est de $60^\circ C$) pendant plus de 20 heures sous flux à une vitesse spatiale horaire par masse de catalyseur de $0.007 h^{-1}$. Non seulement le catalyseur à base de NTC's est plus actif dans les mêmes conditions mais en plus il permet de conduire la réaction à des vitesses spatiales plus importantes. Ainsi, pour une vitesse spatiale horaire par masse de catalyseur de $0.03 h^{-1}$, le catalyseur à base de nanotubes de carbone reste actif (+ de 90% de conversion de H_2S) pendant plus de soixante-dix heures et, chose étonnante, est capable de stocker une masse de soufre équivalente à deux fois la masse du catalyseur. Ce comportement particulier a été attribué à l'effet de confinement généré par la forme tubulaire des nanotubes de carbone et au mode particulier d'évacuation du soufre hors des sites actifs par l'eau condensée. L'effet de confinement à l'intérieur des NTC's peut être schématisée par la *figure 1.13* :

⁷¹ M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, N. Kelller, J-B, Nougayrède, S. Savin-Poncet, J. Bousquet, Catal. Today 61 (2000) 157.

⁷² J-M Nhut, *Réaction d'oxydation sélective de l'hydrogène sulfuré (H_2S) en soufre élémentaire*, PhD Dissertation, University of Strasbourg, France, 2003.

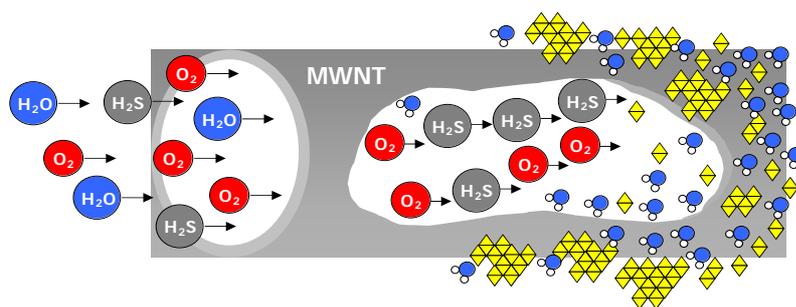


Figure 1.13. Effet de confinement de réactifs à l'intérieur d'un nanotube de carbone. L'eau condensée dans le canal du nanotube joue le rôle de transporteur permettant l'évacuation des particules de soufre formées pour les déposer en suite sur la paroi externe du tube faisant ainsi le libre accès aux sites actifs

Globalement, la cavité tubulaire engendre une augmentation de la pression partielle des réactifs (H_2S et O_2) lorsqu'ils pénètrent dans le canal par la diminution de leur vitesse initiale alors qu'à l'extérieur du nanotube de carbone, la pression partielle des réactifs reste inchangée, la réaction d'oxydation est donc favorisée à l'intérieur du canal.

L'eau condensée à l'intérieur de la tubulure nettoie le soufre formé sur les îlots de sulfure de nickel, elle agit subséquemment comme un « tapis roulant », permettant de laisser les sites actifs disponibles pour l'adsorption des réactifs. Le soufre se dépose à l'extérieur du tube pour le recouvrir entièrement^{73,74,75,76}. L'hypothèse avancée par Primavera semble convenir aussi pour les catalyseurs supportés sur des nanotubes de carbone.

Les clichés de microscopie électronique à balayage du catalyseur après test confirment le rôle véhiculant de l'eau vis-à-vis du soufre, comme le montre la *figure 1.14*.

⁷³ J-M. Nhut, R. Vieira, L. Pesant, J.P Tessonier, N. Keller, Gaby Ehret, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, *Catal. Today*, 76 (2002) 11.

⁷⁴ J-M. Nhut, P. Nguyen, C. Pham-Huu, N. Keller, M.J. Ledoux, *Catal. Today* 91-92 (2004) 91.

⁷⁵ J-M. Nhut, P. Nguyen, N. Keller, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, Poster session Europacat, VI Innsbruck, Austria 2003.

⁷⁶ P. Nguyen, J-M Nhut, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, *Multi walled carbon nanotubes as nanosized catalytic reactors for the selective oxidation of H_2S* , Poster Session, 13th International Congress on Catalysis, Paris, France, 2004.

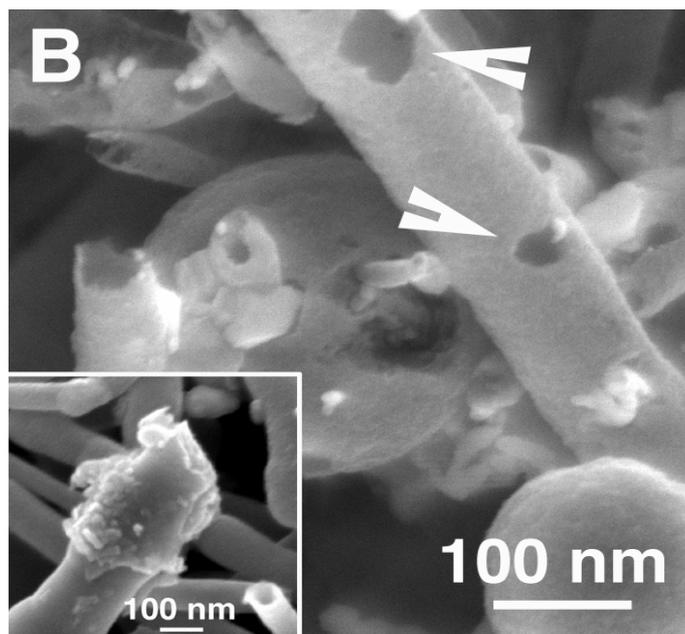


Figure 1.14. Clichés de MEB du catalyseur après test. Les CNT's sont recouverts par le soufre sur toute leur longueur, les flèches montrent des zones non couvertes par le soufre. L'insert de la figure montre un nanotube de carbone recouvert sur une extrémité par du soufre solide. Nous pouvons également observer les traces des particules de soufre déposées le long de la surface du tube

Nous pouvons également noter que le rôle de l'eau sur le catalyseur à base de nanotube de carbone a été corroboré par des tests effectués sur des composites de carbone et sur des nanotubes de carbure de silicium.

D'autres matériaux ont été testés pour cette réaction tels que les zéolithes, essentiellement les formes NaX et NaY^{77,78} mais leurs performances ne se sont pas révélées satisfaisantes à basse température alors qu'aux plus hautes températures, ces dernières ne sont pas sélectives.

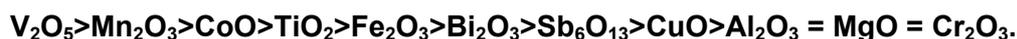
A basse température, l'eau condensée dans les pores joue un double rôle. Tout d'abord, elle permet aux réactifs d'être transportés vers les sites actifs (un mécanisme radicalaire est proposé). Ensuite, elle permet d'évacuer le soufre formé hors des sites actifs, diminuant l'encapsulation de ces derniers.

⁷⁷ M. Steijns, P. Mars, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res ; Dev.*, 16 (1977) 35.

⁷⁸ Z. Dudzik, M. Ziolk, *J. Catal.*, 51 (1978) 345.

1.5.2. Les catalyseurs pour la réaction à $T^{\circ} > 180^{\circ}\text{C}$.

Toute une série d'oxydes métalliques a été testée par Marchenva⁷⁹ et ses collaborateurs en vue d'un classement pour la réaction d'oxydation du sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire à une température supérieure au point de rosée du soufre. Ce classement reste une référence dans le domaine :



Les catalyseurs les plus actifs pour la réaction d'oxydation sont V_2O_5 , MgO et finalement, Mn_2O_3 , car ils conduisent à l'oxydation directe de H_2S en soufre élémentaire selon la réaction :



Les oxydes de bismuth, de fer et de cuivre sont également très performants c'est-à-dire que tout l' H_2S contenu dans le flux réactionnel est transformé mais du dioxyde de soufre est également produit selon la réaction (19) :



Le mécanisme réactionnel de la réaction d'oxydation catalytique du sulfure d'hydrogène n'est pas bien connu. En catalyse hétérogène, deux mécanismes réactionnels sont cités : celui de Langmuir – Hinshelwood et celui de Rideal (ou Rideal – Eley). Selon le premier, deux molécules adsorbées réagissent sur l'adsorbat pour former une nouvelle molécule avant d'être désorbée comme l'indique la *figure 1.15*:

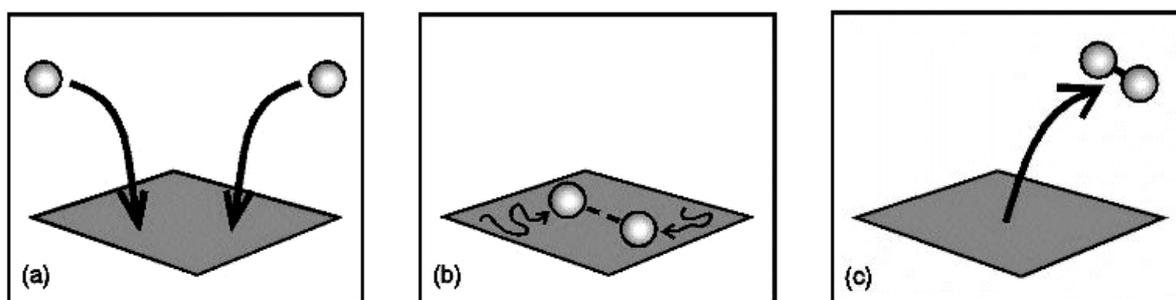


Figure 1.15. Mécanisme réactionnel du type Langmuir – Hinshelwood.

⁷⁹ V. Marshenva, V. Mokrinskii, Kine. Katal., 29 (1988) 989.

Alors que lors du second type de mécanisme, une molécule adsorbée au substrat va réagir avec une autre molécule qui se trouve dans la phase gazeuse comme l'illustre la *figure 1.16* :

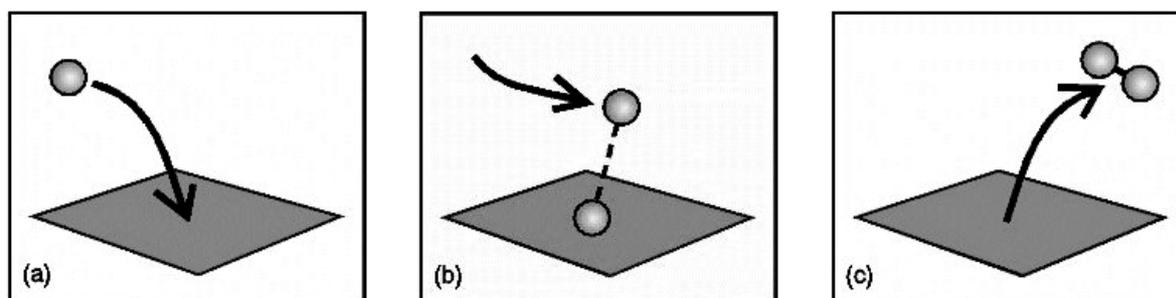


Figure 1.16. Mécanisme réactionnel du type Rideal – Eley.

Pour des réactions d'oxydations sélectives réalisées sur des oxydes métalliques, on s'accorde à accepter le mécanisme de Mars-Van Krevelen ou mécanisme « red-ox »⁸⁰. L'auteur propose une oxydation du réactif réalisée par la surface oxydée du catalyseur alors que l'oxygène dans le flux réactionnel ré-oxyde la surface du catalyseur (mécanisme en deux étapes). Boreskov propose pour les réactions d'oxydations sélectives un mécanisme multi-étape durant lequel un mécanisme du type Mars-Van Krevelen et un autre de type concerté (Langmuir-Hinshelwood ou Rideal-Eley) ont lieu simultanément⁸¹. Ainsi, l'auteur démontre que lorsque l'ordre de réaction d'une la réaction *pulsée* (ou les *pulses* contiennent le mélange réactionnel) est égale à celui de la réaction *pulsée* (ou chaque réactif est pulsé indépendamment), un mécanisme de type Mars-Van Krevelen a lieu, dans le cas contraire c'est un mécanisme concerté qui a lieu. Par cette technique, Davydov a pu montrer que sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et sur TiO_2 , la réaction de Claus passe par un mécanisme concerté alors que pour un catalyseur V_2O_5 supporté sur TiO_2 , un mécanisme de type Mars-Van Krevelen régit la réaction⁸². Ainsi, on peut supposer que le mécanisme de la réaction d'oxydation sélective de l' H_2S par l' O_2 passe par un mécanisme de type redox pour un catalyseur de type oxyde métallique supporté. Cela peut permettre de mieux comprendre les résultats obtenus par Piéplu qui a étudié l'oxyde de fer massique Fe_2O_3 et l'oxyde mixte $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ⁸³ pour cette réaction. En effet, l'auteur souligne que la désactivation du catalyseur est due à la sulfuration de l'oxyde de départ. D'autre part, l'auteur note que l'eau dans le flux (sous forme de vapeur) a un effet bénéfique sur la conversion de l' H_2S et la sélectivité en soufre.

⁸⁰ C.N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York (1991).

⁸¹ G.K. Boreskov, *Heterogen. Catal. Nauka*, (1986).

⁸² A. Davidof, V. I. Marshneva, M. L. Shepotko, *Appl. Catal. A :General* 244 (2003) 93.

⁸³ A. Piéplu, *Elimination catalytique des polluants sulfurés (H_2S , COS , CS_2)*, PhD Dissertation, University of Caen (1994).

A l'instar de Piéplu, Nhut a démontré que le catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ est plus actif que ses homologues sulfurés et sulfatés. Il n'est pas exclu que lors de la phase de stabilisation la réaction, la phase Fe_2O_3 de départ se sulfure lentement en présence des réactifs pour donner une phase métastable oxysulfure de fer. Il semblerait qu'en partant d'une phase sulfure ou sulfate de fer, la formation d'une phase oxysulfure de même stoechiométrie n'a pas lieu.

En mode continu, les catalyseurs actifs pour la réaction d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre élémentaire sont des oxydes métalliques (simples ou mixtes), massiques ou supportés. Pour des catalyseurs de types oxydes métalliques supportés le mécanisme réactionnel pourrait être du type redox, d'où l'importance de garder une phase oxyde comme phase active pour le catalyseur.

Dans le paragraphe suivant, nous détaillerons les fondements académiques du catalyseur Superclaus développé à l'université d'Utrecht pour finalement aboutir aux objectifs de ce travail.

1.5.3. Les catalyseurs Superclaus.

Les compétences du groupe de Geus ont permis de mettre au point un catalyseur actif et stable pour la réaction d'oxydation du sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire qui a donné naissance au procédé Superclaus. Leurs travaux ont porté sur l'élaboration d'un catalyseur supporté sur de l'alumine de forme α de faible surface spécifique avec un réseau poreux essentiellement constitué de macropores pour favoriser l'évacuation des produits de réaction. Il était essentiel de travailler avec un support de faible surface spécifique ($<10\text{m}^2/\text{g}$) pour augmenter la sélectivité en soufre du catalyseur. En effet, le dioxyde de soufre peut se former selon la réaction de rétro Claus (réaction du soufre avec de l'eau) et selon la réaction directe d'oxydation du soufre par l'oxygène présent en large excès dans le milieu réactionnel. Pour palier ces réactions parasites, il est important de limiter au maximum la durée de séjour du soufre produit dans les pores du matériau. Par ailleurs, l'alumine est hautement réactive avec l' H_2S pour former des sulfates d'aluminium (activité différente du catalyseur frais), d'autre part elle catalyse la réaction de Claus. Ainsi, Berben et Gueus ont proposé de passiver la couche d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la recouvrant par une couche continue et non poreuse de Fe_2O_3 . L'auteur observe également que la désactivation de son catalyseur est due à la formation de sulfates de fer moins actifs pour la réaction d'oxydation. De plus, les

sulfates de fer rendent la couche d'alumine accessible permettant ainsi l'établissement de l'équilibre de Claus et donc la réaction retro Claus sur de l' α alumine métastable en surface de la γ - Al_2O_3 qui ne possède pas de sites basiques. L'auteur a réussi à stabiliser la phase active par l'addition d'oxyde de chrome Cr_2O_3 .

Le passage de l'unité de laboratoire à l'échelle industrielle peut poser des problèmes à la réalisation du catalyseur. En effet, le précurseur de fer est un organométallique et il est toujours risqué d'introduire du chrome dans un procédé industriel car la toxicité du chrome (le chrome hexavalent est interdit en France pour tous les produits ou céramiques en contact avec l'alimentaire). Par ailleurs, la durée de vie du catalyseur développé par Berben dépend fortement de la distribution de l'oxyde de chrome à l'intérieur de la matrice de Fe_2O_3 .

Pour ces raisons, Van den Brink s'est employé à tester d'autres supports de catalyseurs tout en gardant l'oxyde de fer comme phase active⁸⁴. Ainsi, l'auteur a passé en revue SiO_2 , ZrO_2 , MgO , θ - Al_2O_3 et c'est sur la silice qu'il a obtenu le meilleur résultat. Cependant, pour chaque catalyseur, une période de désactivation en début de test est observée due à la transformation de l'oxyde de fer en sulfate de fer $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4$, qui selon l'auteur est la phase stable et active pour la réaction d'oxydation de l' H_2S . Ainsi, Van den Brink a mis au point un catalyseur actif et stable pour cette réaction. La forte activité est due à la bonne dispersion de la phase active sur le support alors que la forte sélectivité est due à :

- l'absence de sites basiques ne permettant pas à l'équilibre de Claus de s'établir,
- l'inertie chimique du support par rapport à la sulfatation.

L'équipe de Geus a démontré que l'oxyde de fer est une excellente phase active pour la réaction d'oxydation de l' H_2S en soufre élémentaire. Le support ne doit pas posséder de sites basiques pour éviter l'établissement de l'équilibre de Claus et doit être chimiquement inerte vis-à-vis de la sulfatation. Par ailleurs, la surface spécifique ne semble pas jouer de rôle majeur selon les auteurs mis à part le fait d'optimiser la dispersion de la phase active lors de l'imprégnation.

Les travaux de Nhut et coll.⁷² ont permis de mettre en évidence la forte efficacité du carbure de silicium de forme bêta comme support de catalyseur pour la réaction d'oxydation ultime du sulfure d'hydrogène. En effet, le carbure de silicium présente d'excellents avantages par rapport aux supports dits classiques pour travailler dans des conditions aussi corrosives et oxydantes (les propriétés du β - SiC vont être abordées dans le chapitre

⁸⁴ P.J. Van den Brink, *The selective oxidation of hydrogen sulphide to elemental sulphur on supported iron based catalysts*, PhD Dissertation, University of Utrecht, The Netherlands (1992).

suivant). L'enjeu a été de déposer les particules actives (Fe_2O_3) à l'extérieur de la porosité du support afin d'obtenir la meilleure sélectivité en soufre. Pour se faire, une nouvelle technique d'imprégnation a été développée au laboratoire, basée sur le caractère hydrophile/hydrophobe du support. La phase active pour la réaction est un oxysulfure de fer fortement actif (plus de 1000 heures sous flux sans désactivation). Cependant cette technique d'imprégnation, difficile à mettre en place à l'échelle industrielle (due à la toxicité du solvant d'imprégnation : benzène), ne s'avère pas être un bon choix pour une éventuelle commercialisation du produit même si ces travaux ont tout de même démontré l'énorme potentiel du β -SiC comme support de catalyseur.

1.6. Objectifs du travail de thèse.

Les travaux réalisés auparavant ont été basés sur l'utilisation de supports synthétisés à l'échelle du laboratoire. Ce travail a été effectué dans la continuité de celui effectué par Keller⁴⁰ puis par Nhut⁷² pour développer une alternative aux supports de catalyseurs conventionnels. Ainsi, en collaboration avec les sociétés SiCAT et Lurgi GmbH, ce travail s'est centré sur la mise au point d'un cahier des charges pour le support et d'une technique de dépôt de phase active qui soit facile à industrialiser.

Outre la détermination de la phase active du catalyseur, ce travail s'est articulé autour du développement du support à base de β -SiC. Ainsi, la géométrie et la porosité du matériau ont été étudiés afin d'établir une adéquation optimale pour la réaction d'oxydation sélective du sulfure d'hydrogène par l'oxygène en soufre élémentaire. Le premier objectif a été de conduire le passage de la synthèse du carbure de silicium de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle et de déterminer quels sont les paramètres critiques du support β -SiC. Pour atteindre cet objectif nous avons fait appel à de nombreuses techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X, les mesures de porosité tant par intrusion mercure (cas des macropores) que par adsorption d'azote (cas des mésopores) en plus des tests catalytiques qui permettent une validation directe des performances du catalyseur. Un travail de développement a été effectué, tant du côté de nos partenaires industriels qu'au laboratoire dans cette étude d'optimisation.

Une fois le support optimal acquis, nos efforts ont été ciblés sur la technique d'imprégnation qui doit être la plus reproductible, la plus facile à mettre en œuvre et la plus économique.

⁴⁰ N. Keller, *Nouveaux matériaux catalytiques supportés sur carbure de silicium pour la réaction d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre élémentaire*, PhD Dissertation, University of Strasbourg, France, (1999).

⁷² J-M Nhut, *Réaction d'oxydation sélective de l'hydrogène sulfuré (H_2S) en soufre élémentaire*, PhD Dissertation, University of Strasbourg, France, (2003).

Des tests catalytiques de longue durée ont été réalisés au laboratoire afin de démontrer la stabilité des catalyseurs sous flux. Les caractérisations de la phase active, avant et après test catalytique, par les techniques de surface et par la microscopie électronique à transmission haute-résolution ont permis de mieux comprendre le comportement de la phase active sous test et d'en améliorer ses performances.

Pour valider une éventuelle fabrication des catalyseurs, de plus importants volumes de supports ont été imprégnés au Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologie (CRITT) Matériau de Strasbourg. Parallèlement, de plus grandes quantités de catalyseurs ont été testés au centre de recherche et développement de la société Lurgi à Frankfurt, pour confirmer les résultats obtenus au laboratoire. Le catalyseur optimisé au laboratoire a été ensuite testé pour des tests de longue durée au centre de recherche et développement de Lurgi à Frankfurt (Allemagne). Le pilote industriel fonctionne en mode adiabatique et permet une extrapolation directe des résultats vers une unité de démonstration. La possibilité de mesurer des profils thermiques à l'intérieur du lit catalytique nous a permis de mieux comprendre les différents phénomènes de désactivation et de proposer des améliorations.

2

Partie expérimentale

2.1. La préparation des catalyseurs.

L'intérêt de ce travail est de présenter un nouveau support pour développer de nouveaux types de catalyseurs. Il est important de soulever le fait que malgré l'énorme profit généré par l'industrie en catalyse, très peu de nouveaux matériaux ont vu le jour dans ce domaine. Les catalyseurs supportés sont souvent à base d'extrudés d'alumine, de silice, de charbon actifs, d'oxyde de titane, mais aussi de diverses zéolithes, dopées ou employées en tant que telles. Malgré de récentes découvertes sur les mésoporeux comme les MCM et SBA-15 ou sur les nanotubes de carbone et les fibres de carbones (longtemps considérés comme poison en catalyse), aucun nouveau matériau n'a été introduit dans des procédés industriels depuis la seconde guerre mondiale¹. Ainsi, le plus souvent on améliore les supports existants ou l'on se dirige vers des systèmes plus complexes tels que des catalyseurs multi métalliques. Cependant le fonctionnement d'un catalyseur déjà complexe se voit ainsi encore plus difficile à interpréter.

La catalyse est une branche de la cinétique chimique où la réaction a lieu en surface du catalyseur. Étant un phénomène de surface, pour multiplier le nombre d'événements chimiques sur le catalyseur, il est recommandé d'augmenter dans la mesure du possible sa superficie (et donc le nombre de sites actifs) par rapport à sa masse. La phase active doit donc être finement divisée et dispersée sur un support de surface spécifique élevée stabilisant la dispersion des particules actives. Par ailleurs le support catalytique doit être autant que possible **chimiquement inerte** vis-à-vis des réactifs et produits pour éviter des réactions parasites, une modification du support (comme la sulfatation de l'alumine en présence d'H₂S et d'O₂ par exemple). Le matériau doit posséder une forte **résistance mécanique** car lors des périodes de chargements et déchargements du catalyseur dans les réacteurs, où ne doit pas générer trop de petites particules et de poussières qui engendreraient des pertes de charges à travers le lit catalytique. Les procédés catalytiques étant souvent conduits à haute température, le matériau doit montrer une bonne **résistance thermique**. De plus si le matériau conduit bien la chaleur, il permet d'éviter la formation de points chauds à la surface, néfastes en catalyse car ils peuvent provoquer une diminution de la sélectivité, un frittage du support et de la phase active ainsi qu'une modification de sa nature. Par ailleurs lorsque l'on travaille dans des conditions oxydantes le support doit pouvoir résister à ces conditions, ce qui n'est pas le cas des charbons actifs.

¹ M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, CaTTech, 5 (2001) 226.

Le carbure de silicium semble être un fantastique candidat pour supporter des phases actives en catalyse hétérogène. Cependant, le matériau doit posséder une certaine texture, en effet, la majorité des catalyseurs sont des solides poreux, possédant une surface spécifique importante (un volume poreux et une distribution poreuse intrinsèque). Jusqu'à présent le carbure de silicium se présentait sous la forme α qui ne possède pas de porosité et donc une surface spécifique très faible. D'autre part cette forme cristallographique se trouve sous forme de grains, et une mise en forme nécessite par conséquent l'ajout d'un liant et une technique lourde de mise en forme sous contrainte physique. Après une présentation des principales caractéristiques du SiC, nous allons présenter les voies de synthèses du SiC de forme β dite à mémoire de forme permettant en outre d'obtenir un matériau avec une porosité contrôlée.

2.1.1. Les propriétés physico-chimiques du carbure de silicium.

Le carborundum (α -SiC cristallisé dans le système hexagonal) est essentiellement employé pour ses exceptionnelles propriétés mécaniques et particulièrement en tant qu'abrasif. On l'emploie également en électronique, en renforcement mécanique et comme matériau résistant aux conditions de travail oxydantes et corrosives^{2,3}. La dureté du carbure de silicium est donnée par le *tableau 2.1* ci-dessous.

Diamant	10
Carborundum	9.6
Corindon Naturel	9.4
Emeri naturel	9 à 7
Quartz	6.8 à 7

Tableau 2.1. Dureté de divers matériaux suivant l'échelle de Mohs.

Sa **résistance mécanique** permet d'éviter la formation de poussières lors du transport ou de l'imprégnation, lors des phases de chargement et de déchargement des catalyseurs.

² C. Pham-Huu, P. Nguyen, C. Pham, M.J. Ledoux, French Patent Application N°0304749, (2005).

³ C. Pham-Huu, P. Nguyen, C. Pham, M.J. Ledoux, French Patent Application N°2857008, (2005).

La forte **conductibilité thermique** du carbure de silicium est l'un des atouts majeurs en tant que candidat comme support solide. Grâce à cette propriété, la température du lit catalytique peut être homogène sans rencontrer les problèmes de points chauds qui sont en général responsables du frittage de la phase active et du frittage du support lui-même (comme souvent pour de l'alumine). Si l'on prend l'exemple d'un extrudé de carbure de silicium, la température à sa surface sera sensiblement voisine à celle de son cœur. Subséquemment, pour des réactions exothermiques, le SiC permet d'évacuer la chaleur formée et de l'homogénéiser. Pour des réactions endothermiques, le carbure de silicium permet de maintenir la température du lit par le système de chauffage extérieur.

Thermodynamiquement le carbure de silicium s'oxyde à la température ambiante mais il possède une couche de passivation naturelle (silice) qui protège le matériau contre l'oxydation. Des tests en laboratoires ont permis de montrer que le SiC résiste à l'**oxydation** lui permettant de travailler en présence d'oxydants à des températures supérieures à 900°C.

La **résistance thermique** naturelle du SiC ne nécessite aucun dopage à l'inverse de l'alumine qui au-delà de 700°C subit une transformation de la forme γ à haute surface spécifique à la forme α de basse surface spécifique.

L'**inertie chimique** quant à elle permet d'éviter les réactions parasites entre le support et la phase active, les réactifs et les produits de réaction à l'inverse de l'alumine et de la silice. Le SiC permet de travailler dans des conditions agressives, acides ou basiques, sans que le support ne soit attaqué. Nous pouvons à ce titre citer la synthèse de zéolithes supportées sur β -SiC où le mélange réactionnel est fortement basique^{4,5}.

⁴ G. Winé, J.P. Tessonier, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, Chem. Commun. (2002) 2418.

⁵ G. Winé, J. Matta, J.P. Tessonier, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, Chem. Commun. (2003) 530.

Caractéristiques physiques	SiC	Al ₂ O ₃
Conductibilité thermique (W.m ⁻¹ .°C ⁻¹)	100-200	20
Conductibilité thermique monocristal (W.m ⁻¹ .°C ⁻¹)	490	25
Coefficient d'expansion thermique 100 et 500°C (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	3.7	7.3
Résistivité à 25°C (cm)	>10 ¹³	>10 ¹⁴
Constante diélectrique 1 MHz	40	8.5
Densité (g.cm ⁻³)	3.2	3.8
Température de frittage (°C)	2000	1500
Module de Young (10 ¹² dyn.m ⁻²)	4.0	3.7

Tableau 2.2. Caractéristiques physiques du SiC et de l'Al₂O₃⁶.

Comme il l'a été cité précédemment, un bon support en catalyse a en général besoin d'avoir une texture particulière, un réseau poreux facilitant l'accès des réactifs aux sites actifs et le départ des produits, autrement dit la porosité du matériau évite les problèmes de diffusion. La forme macroscopique et la modélisation du réseau macroporeux sont une préoccupation des industries qui développent les supports. La méso et la microporosité (qui apportent la surface spécifique) jouent un rôle essentiel en catalyse. En effet par l'augmentation de la surface spécifique, on augmente la dispersion de la phase active. Une bonne dispersion limite le frittage de la phase active et son agrégation. Néanmoins, une bonne dispersion n'est pas exclusivement due à une forte surface spécifique mais également à une interaction chimique/électronique entre le métal (phase active) et le support. Une grande dispersion de la phase active sur le support augmente le nombre de sites actifs sans augmenter la masse de métal déposé.

Le carbure de silicium le plus commun est de forme α , à faible surface spécifique. Il est préparé par une réaction entre de la silice et du carbone, selon une synthèse datant du XIX^e siècle conduite à haute température (1800°C) et développée par Acheson. La surface spécifique du matériau obtenu varie de 0.1-1 m²/g, ce qui est vraiment trop faible pour pouvoir être utilisé comme support de catalyseur⁷. Constatant le potentiel formidable du carbure de silicium, des efforts de recherche se sont accrus sur des synthèses de SiC à haute surface spécifique (de l'ordre de 20 m²/g). Les méthodes de synthèse du carbure de silicium sont listées dans le *tableau 2.3* ci dessous.

⁶ C. Pham-Huu, N. Keller, M.J. Ledoux, l'Actualité Chimique (2002) 8.

⁷ G.C.T. Wei, J. Am. Ceram., Soc., 66 (1983) C111.

Synthèse	Conditions réactionnelles	Surfaces spécifiques (m ² /g)	Références
A l'état solide	$\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{CO}$	0.1 - 1	Wei ⁷
	$\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$	6	Yamada ^{8,9}
	Pyrolyse sous Ar de $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1.5}]_n$	170	Fox ¹⁰ Lednor ¹¹
Phase gaz	Silanes avec (H ₂ , N ₂ ou Ar) flamme plasma	20 - 101	Vannice ¹² Okabe ¹³ Hollabaugh ¹⁴ Zhu ¹⁵
Gaz-solide	$\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{SiC} + 4 \text{HCl}$	27 - 57	Moene ^{16,17}

Tableau 2.3. Les différentes méthodes de synthèses de SiC.

Les réactions à ***l'état solide***, souvent employées dans le milieu des céramiques se réalisent par pyrolyse de gels d'organosilicones pour former une poudre de SiC. Des extrudés d'alumine recouverts par du carbure de silicium (de surface spécifique moyenne) ont été synthétisés par Akzo Nobel Co^{18,19} par carburation de l'alumine préalablement imprégnée par une couche de polycarbosilanes.

Les réactions en ***phase gaz*** mettent en jeu une nucléation du matériau en phase gaz. Cette méthode permet une bonne reproductibilité, un bon contrôle de la taille des particules, et une grande surface spécifique. Néanmoins, La haute surface spécifique est obtenue par la faible taille de particule (10 – 100 nm) et n'est constituée que de surface géométrique externes de grains à l'exclusion de toute porosité interne. Une fois de plus le SiC obtenu est sous forme de poudre et son utilisation en tant que support de catalyseur nécessite donc une

⁸ O. Yamada, Y. Miyamoto, M. Koizumi, Bull. Am. Ceram. Soc., 64 (1985) 319.

⁹ O. Yamada, Y. Miyamoto, M. Koizumi, J. Mater. Res., 1 (1986) 275.

¹⁰ J.R. Fox, D.A. White, S.M. Oleff, R.D. Boyer, P.A. Budinger, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 73 (1986) 395.

¹¹ P.W. Lednor, Catal. Today, 15 (1992) 243.

¹² M.A. Vannice, Y.L. Chao, R.M. Friedman, Appl. Catal., 20 (1986) 91.

¹³ Y. Okabe, J. Hojo, A. Kato, J. Less-Common Metals, 68 (1979) 29.

¹⁴ C.M. Hollabough, D.E. Hull, L.R. Newkirk, J.J. Petrovic, J. Mater. Sci., 18 (1983) 3190.

¹⁵ C.W. Zhu, G.Y. Zhao, V. Revankar, V. Hlavacek, J. Mater. Sci., 28 (1993) 659.

¹⁶ R. Moene, M. Makkee, J.A. Moulijn, Applied Catal. A:General 167 (1998) 321.

¹⁷ R. Moene, E.P. Tijser, M. Makkee, J.A. Moulijn, Applied Catal. A:General 184 (1998) 127.

¹⁸ K.P. Triplett, J.H. Burk, F.G. Sherif, W. Vrengdenhil, Akzo Nobel Co., US Patent No. 5,338,716, 1994.

¹⁹ F.G. Sherif, W. Vrengdenhil, in "The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides", S.T. Oyama, Ed., Chapman and Hall, (1996) 414.

mise en forme macroscopique. De plus amples détails concernant ce mode de synthèse peuvent être trouver dans la revue de Chorley et Lednor²⁰.

Les réactions **gaz – solide** ont été développées plus récemment et permettent d'obtenir du carbure de silicium à haute surface spécifique avec un contrôle macroscopique du matériau. La synthèse vise à attaquer un squelette carboné pour le transformer en SiC, la forme macroscopique du carbone reste inchangée après la synthèse. Ainsi Moene a synthétisé du carbure de silicium à plus de 50 m²/g en faisant réagir du carbone imprégné par du nickel avec des vapeurs de SiCl₄.^{16,17} La réaction est conduite entre 800 et 1000°C en présence de H₂, SiCl₄ ou CH₃SiCl₃ dans de l'argon. Les équations mises en jeu sont les suivantes :



La réaction 1 est catalysée par le nickel qui a été imprégné sur le matériau carboné, pour former du méthane qui va réagir avec du SiCl₄

Le point faible de cette synthèse est la présence de nickel dans le SiC final, d'autre part, cette méthode de synthèse génère des vapeurs corrosives d'HCl (4 moles pour une mole de SiC formé !). Par ailleurs, lors de cette synthèse, des whiskers de SiC sont formés et compte tenu de leur dangerosité, il est préférable de ne pas en générer.

Le carbure de silicium se trouve après synthèse sous forme de poudre (avec une grande ou une faible surface spécifique). Ainsi pour pouvoir utiliser ce matériau en catalyse, il faut le mettre en forme (extrudés, sphères, mousses, monolithes...). Cette mise en forme nécessite l'ajout de liants qui doivent à nouveau vérifier les points essentiels déjà évoqués pour pouvoir être utilisés en catalyse hétérogène. Néanmoins, Moene a mis au point une synthèse de SiC à haute surface spécifique avec une mise en forme macroscopique du matériau. Cependant cette synthèse génère une forte quantité de gaz corrosifs et des whiskers de SiC rendant problématique un *scale-up* du procédé.

Notre laboratoire a développé une synthèse de carbure de silicium (synthèse dite à mémoire de forme) permettant d'obtenir du SiC à haute surface spécifique et tout en gardant

²⁰ R.W. Chorley, P.W. Lednor, 3 (1991) 474.

la morphologie du précurseur carboné initial. Ce procédé est passé de l'échelle laboratoire à celle du pilote industriel permettant une production contrôlée de ce matériau sous diverses formes macroscopiques (extrudés, monolithes, mousses etc.).

2.1.2. La synthèse dite à mémoire de forme.

C'est dans les années 1980 que l'équipe de Ledoux a mis au point cette synthèse à mémoire de forme ou *Shape Memory Synthesis* (SMS)²¹⁻²⁴ Cette synthèse est basée sur l'existence et la réactivité du monoxyde de silicium SiO qui va attaquer un noyau carboné pour le transformer en SiC. Le noyau carboné garde sa forme macroscopique après synthèse d'où le nom de « synthèse à mémoire de forme ». Les avantages de cette synthèse sont :

- le faible coût des précurseurs de SiC (matière carbonée et apport de silicium),
- le contrôle de la forme macroscopique du carbure de silicium
- l'absence de produits secondaires corrosifs.

C'est pour ces raisons que le passage de la synthèse au laboratoire a pu être conduite à l'échelle du pilote industriel.

2.1.2.1. La synthèse au laboratoire.

L'idée est d'attaquer un noyau carboné (un charbon actif par exemple) par des vapeurs de SiO générées dans le réacteur. Les vapeurs de monoxyde de silicium sont formées à une température comprise entre 1000 et 1300°C par la réaction d'un mélange équimolaire de silicium avec de la silice. Ces vapeurs vont par la suite attaquer le cœur carboné pour former du β -SiC à une température de l'ordre de celle nécessaire à la formation de SiO. Les deux équations réactionnelles mises en jeu sont les suivantes :



²¹ M.J. Ledoux, J. Guille, S. Hantzer, D. Dubots, U.S. Pat. No. 4914070 (1990).

²² M.J. Ledoux, S; Hantzer, C. Pham-Huu, J. Guille, M.P. Desaneaux, J. Catal., 114 (1988) 176.

²³ N. Keller, C. Pham-Huu, S. Roy, M.J. Ledoux, C. Estournes, J. Guille, J. Mat. Sci., 34 (1999) 3189.

²⁴ M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, Catal. Today, 15 (1992) 263.

Il est bien évident que la présence d'oxygène à cette température de synthèse est à proscrire, c'est pourquoi cette synthèse est réalisée sous vide dynamique. Ce dernier contribue par la même occasion à déplacer l'équilibre vers la formation du SiC en pompant en dehors de la zone de synthèse le monoxyde de carbone généré au cours de l'étape (4). Le maintien de la forme macroscopique du matériau carboné est dû à la transformation qui se fait tout d'abord en surface par nucléation puis atteint le cœur du matériau par une diffusion solide - solide. Les figures 2.4 A et 2.4.B montrent la conservation de la structure carbonée de départ.

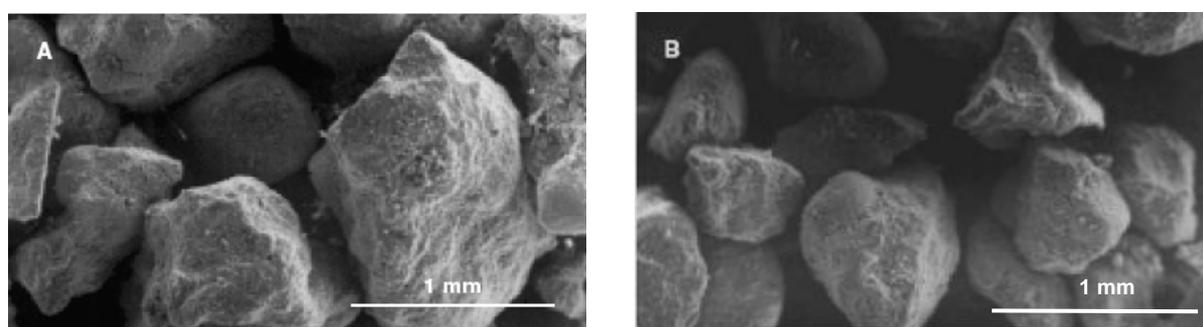


Figure 2.4A, B. Clichés MEB du précurseur carboné (ici du charbon actif) et du carbure de silicium obtenu après synthèse (B).

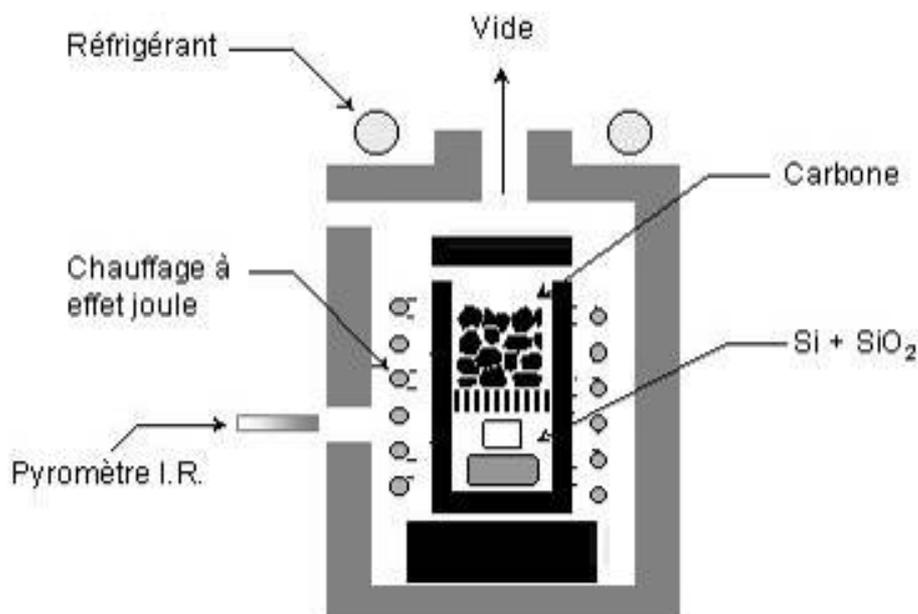


Figure 2.5. Schéma du montage expérimental pour la synthèse à mémoire de forme du β -SiC.

Il est aussi important de noter que le contrôle du monoxyde de carbone lors de la synthèse est une étape clé pour l'obtention de la bonne porosité (ainsi que pour éviter la formation de whiskers de SiC.)

L'analyse par diffraction des rayons X nous indique la transformation complète du carbone en β -SiC (cubique face centrées) avec la présence d'un petit pic ($2\theta = 34^\circ$) indiquant la probable présence de α -SiC (hexagonal) comme le montre la *figure 2.5*.

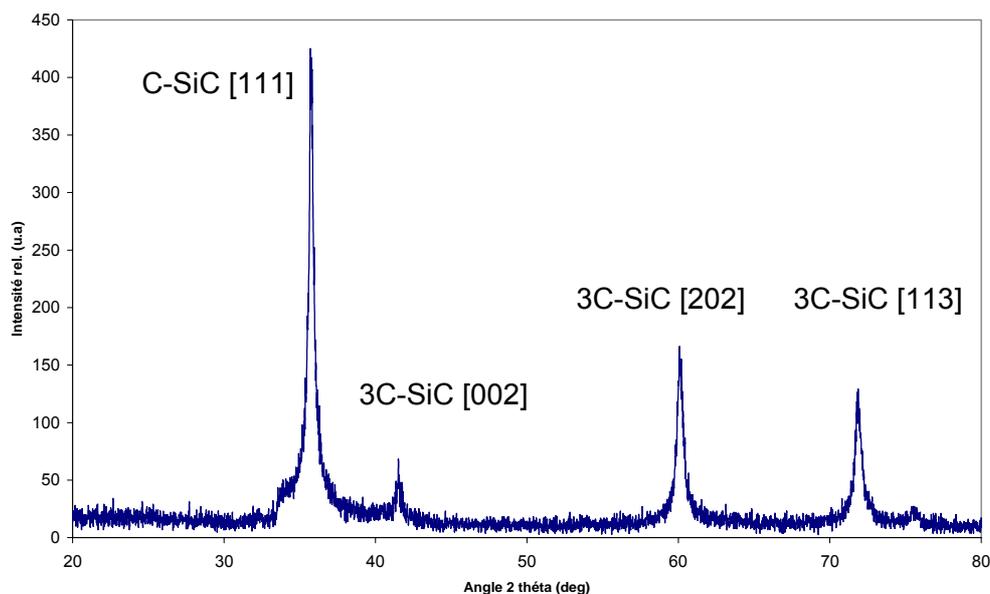


Figure 2.5. Diagramme de diffraction des rayons X du β -SiC.

La distribution poreuse du β -SiC mesurée par adsorption de N_2 est montrée sur la *figure 2.6*.

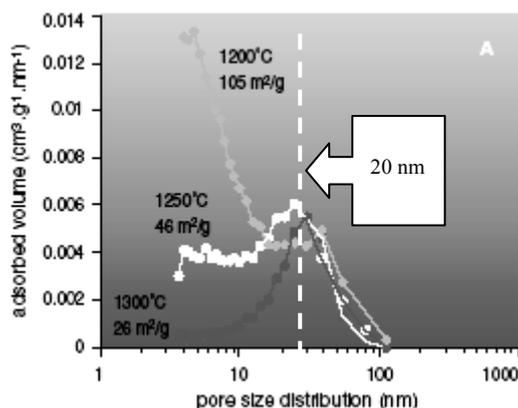


Figure 2.6. Distribution poreuse du β -SiC, et surface spécifique obtenue en fonction des températures de synthèse.

Les pores (mésopores sont centrés autour de 20 nm) et aucune microporosité n'est observée ce qui est un atout majeur pour un support catalytique. Le matériau contient une

forte macroporosité comme l'indique la distribution macroporeuse obtenue par intrusion de Hg (figure 2.7) ainsi que l'image MEB de la figure 2.8.

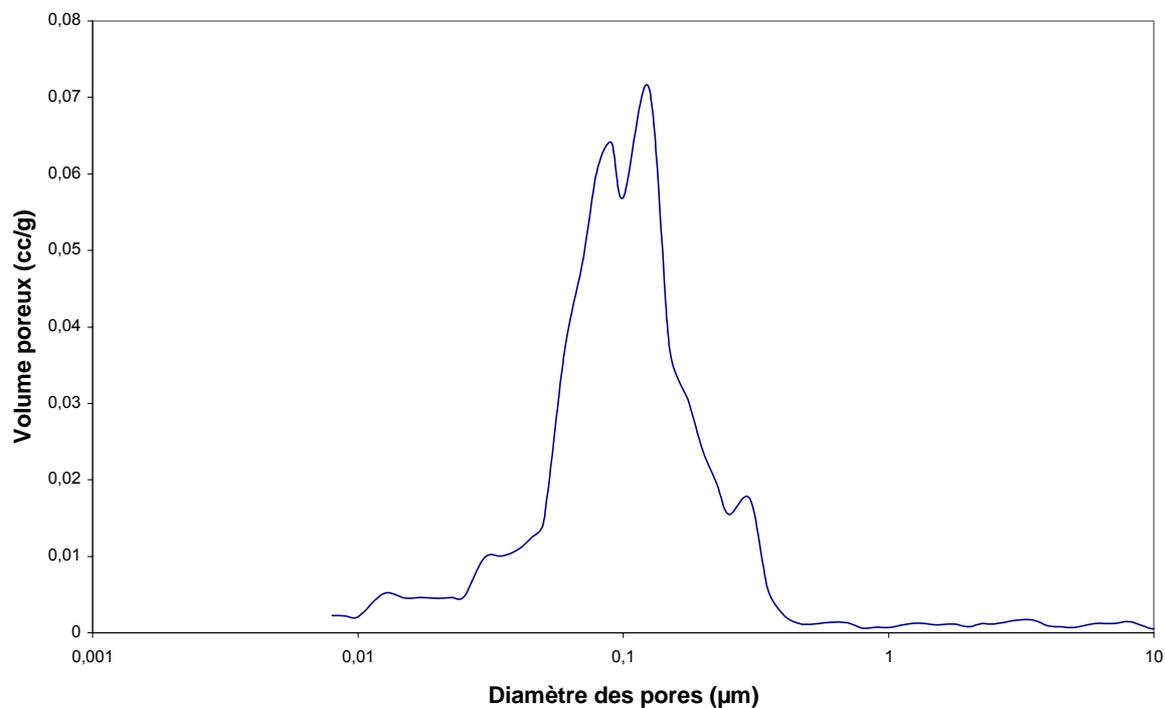


Figure 2.7. Distribution macroporeuse obtenue par intrusion de Hg dans le matériau.

La macroporosité est centrée autour de 0,1 µm et joue un rôle important pour un grand nombre de procédés catalytiques.

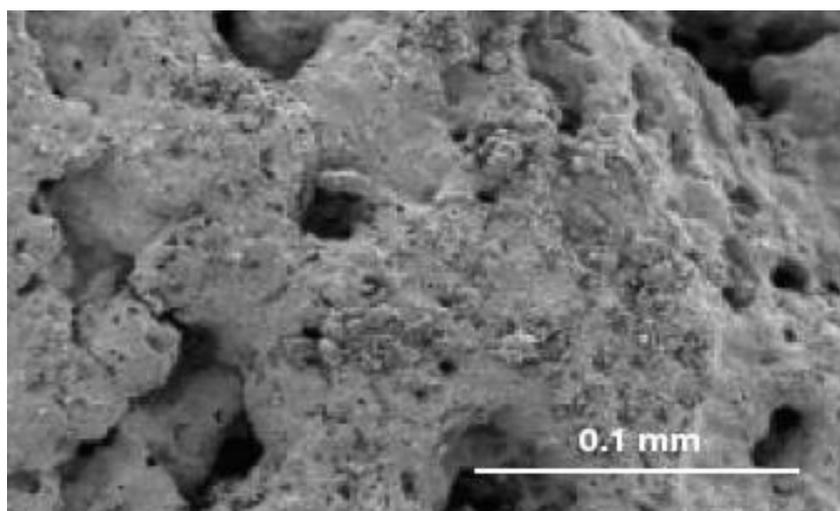


Figure 2.8. Image MEB à basse résolution montrant la texture d'une surface de β -SiC obtenu par synthèse à mémoire de forme.

Les analyses par microscopie à transmission ont montré que le β -SiC présente un grand nombre de défauts d'empilements le long de l'axe de croissance [111]. Ce sont certainement ces défauts qui sont responsables de la présence du pic de α -SiC vers les $2\theta = 34^\circ$. L'analyse TEM révèle également la présence d'une couche amorphe de l'ordre de 2-3 nm.

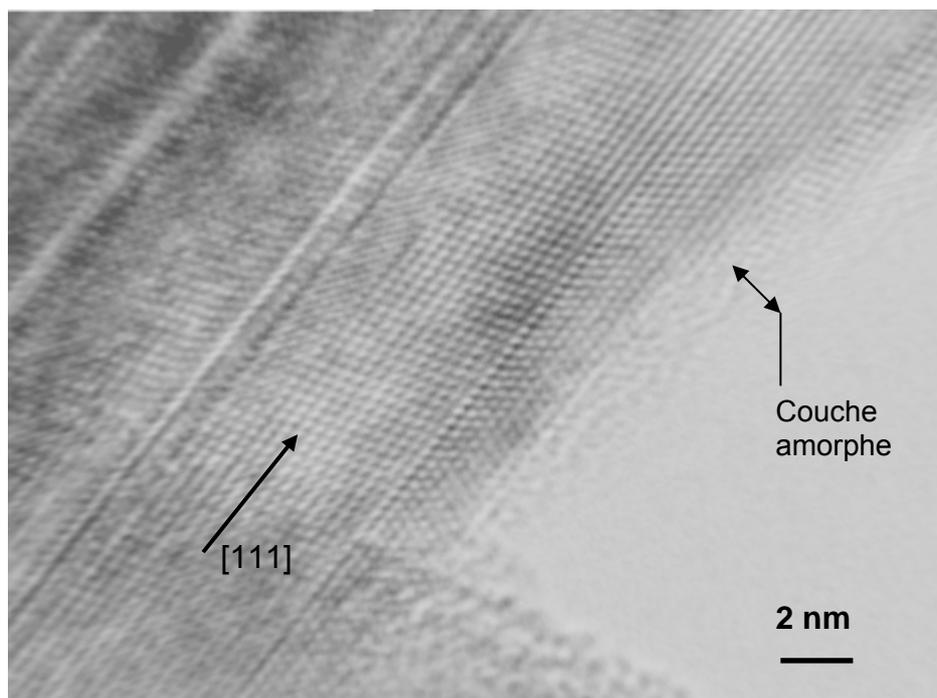


Figure 2.9. Image TEM du β -SiC, couche amorphe de 2-3 nm et présence de défauts d'empilements le long de l'axe de croissance [111].

La couche amorphe a été attribuée par certains auteurs à une couche de silice résultant de l'oxydation naturelle de la surface du carbure de silicium^{25,26}. Cependant les analyses de surfaces ont montré que la couche amorphe est au moins en partie un oxycarbure de silicium, de plus le comportement catalytique du matériau n'est pas similaire à celui de la silice. Différents auteurs ont corroboré cette conclusion par des analyses de surface (XPS, AES, EELS), la couche amorphe peut être un oxycarbure ou même un carbure^{27,28}.

²⁵ M.N. Rahaman, L.C. De Jonghe, Am.Ceram. Soc. Bull., 66 (1987) 782.

²⁶ J. Zhu, G. Ning, H.G. Xu, K.Y. Hu, W. Cao, H.Q. Ye, J. Mater. Sci., 26 (1991) 3202.

²⁷ G.M. Renlund, S. Prochazka, R.H. Doremus, J. Mater. Res., 6 (1991) 2716.

²⁸ N. Mozdierz, M. Backhaus-Ricoult, D. Imhoff, Proc. 13. Inter. Congr. Electron Microsc., Les Editions de Physiques, B. Jouffrey, C. Colliex, Eds., 2A (1993) 251.

Les spectres de l'analyse XPS sont présentés sur la *figure 2.10*. La majorité de la surface du β -SiC est constituée d'une couche d'oxyde (oxycarbure de silicium), cependant il n'est pas à exclure que vu l'épaisseur de la couche d'amorphe et compte tenu de la profondeur d'analyse de l'XPS, on analyse la couche de SiC sous cette couche amorphe. La couche d'oxycarbure de silicium/silice peut-être enlevée de la surface par un traitement à l'acide fluorhydrique ou par une solution de soude à 20% à reflux pendant une heure. Les spectres C 1s et Si 2p du β -SiC traité sont présentés sur la *figure 2.10*.

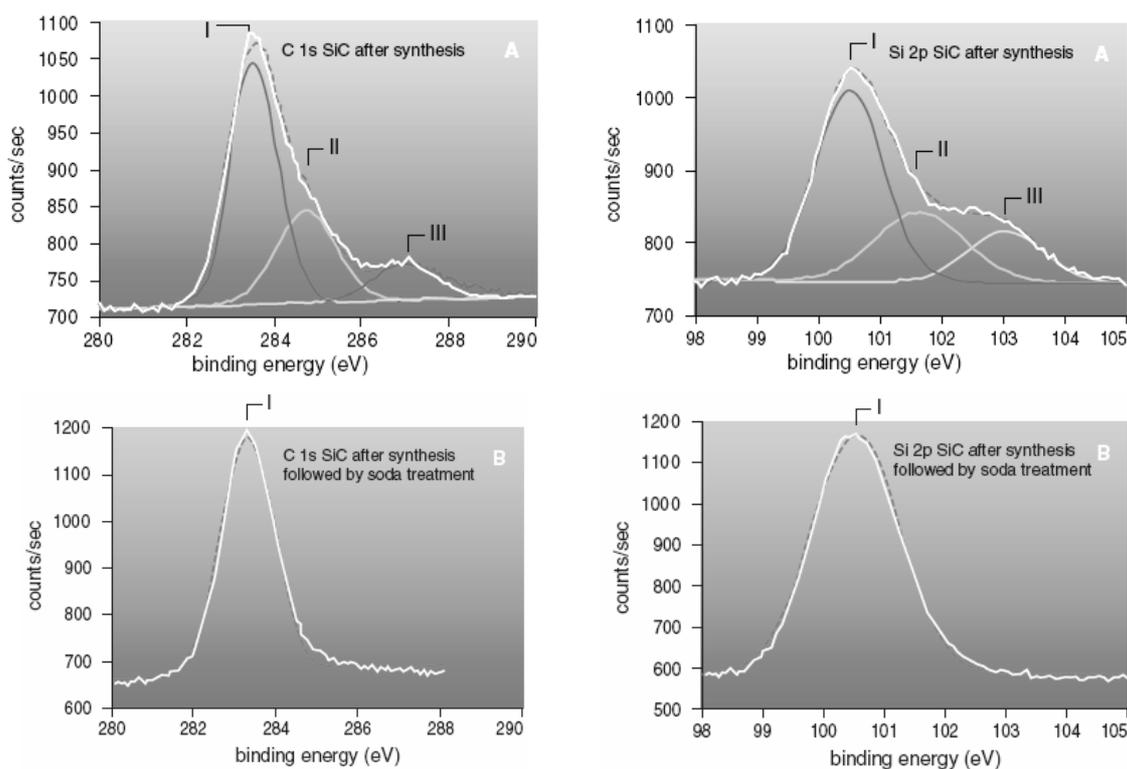


Figure 2.10. Spectres XPS du C 1s et Si 2p après synthèse du β -SiC et après traitement basique.

Après décomposition des pics, on a attribué (I) C dans SiC et Si dans SiC, (II) C dans SiOC et Si dans SiOC et (III) C dans CO ou CO₂ et Si dans SiO₂.

On suppose que la couche amorphe oxyde recouvre la surface interne des pores (zone hydrophile) alors que la surface extra poreuse, zone à bas indices de Miller est une zone purement β -SiC hydrophobe. En effet, une analyse réalisée par XPS/Mapping Auger a permis de montrer que la couche amorphe n'est pas homogène sur l'ensemble de la surface de SiC. En réalité, cette dernière est constituée de différentes zones, certaine purement SiC, de nature hydrophobe, tandis que d'autres correspondent à ce mélange de phases amorphes (SiO₂/SiO_xC_y), de nature hydrophile. Il se pourrait que ces zones constituent le fond ainsi que les parois internes des pores en raison de la densité élevée de défauts dans

les plans formant les pores. La surface interne des pores serait plus apte à fixer l'oxygène, conduisant à la formation des phases de silice et d'oxycarbure de silicium. Cette théorie a été en partie corroborée par l'étude menée par Keller²⁹, dans laquelle l'auteur a démontré que du soufre (formé par l'oxydation de l' H_2S à basse température) se déposait à l'extérieur des pores (sur des zones hydrophobes) lorsqu'il conduisait la réaction en présence de vapeur d'eau (entraînement mécanique des particules de soufre par l'eau vers l'extérieur des pores). En revanche, lorsqu'il travaillait en flux sec, le soufre se déposait sur les particules actives (NiS_2), localisées à l'intérieur des pores.

Le carbure de silicium synthétisé au laboratoire selon la méthode à mémoire de forme permet d'obtenir un matériau à forme macroscopique contrôlée et à haute surface spécifique. Le matériau est méso, macroporeux. La surface des pores est constituée d'une couche oxyde (oxycarbure de silicium ou mixte avec de la silice), cette zone est hydrophile alors que l'extérieur des pores est purement SiC hydrophobe.

2.1.2.2. Le pilote industriel.

Les exigences de la catalyse impliquent une structure du matériau de plus en plus complexe tels que les monolithes, nids d'abeilles etc. ; par ailleurs, le contrôle des vapeurs de SiO générées n'est pas trivial et l'utilisation d'un four à l'échelle industrielle sous vide est complexe et coûteuse. Pour ces raisons, en collaboration avec le centre de recherche de Pechiney, le laboratoire a développé un four travaillant à pression atmosphérique dans lequel l'extraction des vapeurs de CO est faite par un balayage continu d'argon. De plus pour favoriser la diffusion des vapeurs de SiO, ces dernières sont produites au cœur du matériau à carburer. En effet, le précurseur de départ est un polymère à base de résine phénolique apportant la source de carbone et d'oxygène à laquelle on additionne du silicium micronisé. Le précurseur est carbonisé puis carburé dans le four sous balayage d'argon.

Pour obtenir des **extrudés** de β -SiC, le mélange (résine plus Si micronisé) est passé à travers une extrudeuse. Le diamètre est la longueur des extrudés peut être modifié en changeant la filière et la coupe respectivement. Les extrudés sont par la suite étuvés à une température comprise entre 150 et 210°C pendant 2 heures pour durcir la résine. Enfin les extrudés sont chargés dans la trémie alimentant le four. Leur temps de séjour dans la zone chaude est contrôlé par la vitesse de rotation et l'inclinaison du four tournant. Typiquement le temps de passage des extrudés est d'une heure et la température de la zone la plus chaude

²⁹ N. Keller, *Nouveaux matériaux catalytiques supportés sur carbure de silicium pour la réaction d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre élémentaire*, PhD Dissertation, University of Strasbourg, France, **1999**.

est comprise entre 1300 et 1400°C. Le β -SiC est finalement décarbonisé à 700°C sous air pendant deux heures pour oxyder l'excédent de carbone qui n'a pas été transformé. En effet on travaille en sous stoechiométrie de silicium car ce dernier serait impossible à retirer de la matrice carburée et peut éventuellement être un élément indésirable en catalyse. La *figure 2.11* présente un schéma simplifié du four tournant.

On peut imaginer toute sorte de forme façonnée à partir du précurseur et le mode de synthèse est alors identique.

Les **monolithes** et les mousses ne sont pas synthétisés de la même manière. Ne faisant pas l'objet de ce travail, je ne m'attarderai pas sur leur mode de fabrication. Cependant on peut tout de même préciser qu'il s'agit d'une infiltration (d'un même type de mélange précurseur) d'une mousse de polyuréthane et la carburation se fait dans un four à plateau sous balayage d'argon. La société Sicat peut à ce titre fournir tout type de monolithes, mousse de β -SiC avec des tailles de cellules contrôlées. Ces matériaux peuvent être utilisés pour des réactions en phase liquide telle que la réaction de Friedel-Craft ou en dépollution automobile^{30,31}.

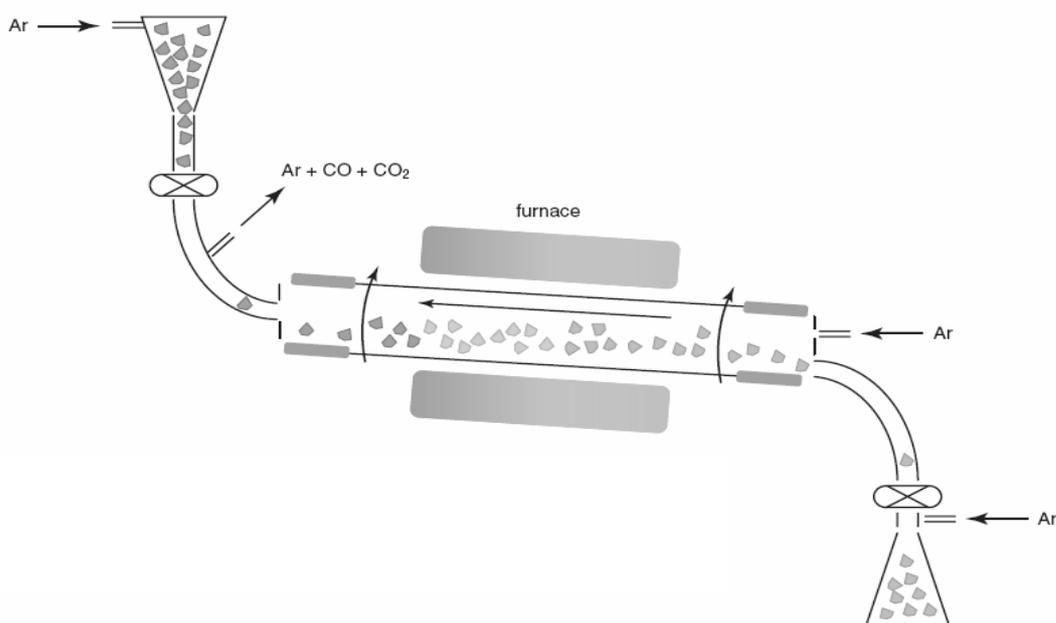


Figure 2.11. Schéma du pilote industriel réalisé au centre de recherche de Pechiney, puis à plus grande échelle par la société Sicat.

³⁰ G ; Winé « ... » PhD Dissertation, University of Strasbourg, France (2004).

³¹ L. Pesant, « Elaboration d'un nouveau système catalytique à base de carbure de silicium (β -SiC) pour la combustion des suies ds automobiles à moteur Diesel », PhD Disertation, University of Strasbourg, France (2004).

La *figure 2.12* présente différentes formes de β -SiC obtenu à partir de la synthèse à mémoire de forme sur un pilote industriel. L'image de droite présente des extrudés de différentes tailles ainsi que des grains, la figure de gauche montre des monolithes de taille différente.

Enfin la *figure 2.13* montre différentes tailles de cellules de monolithes de β -SiC.

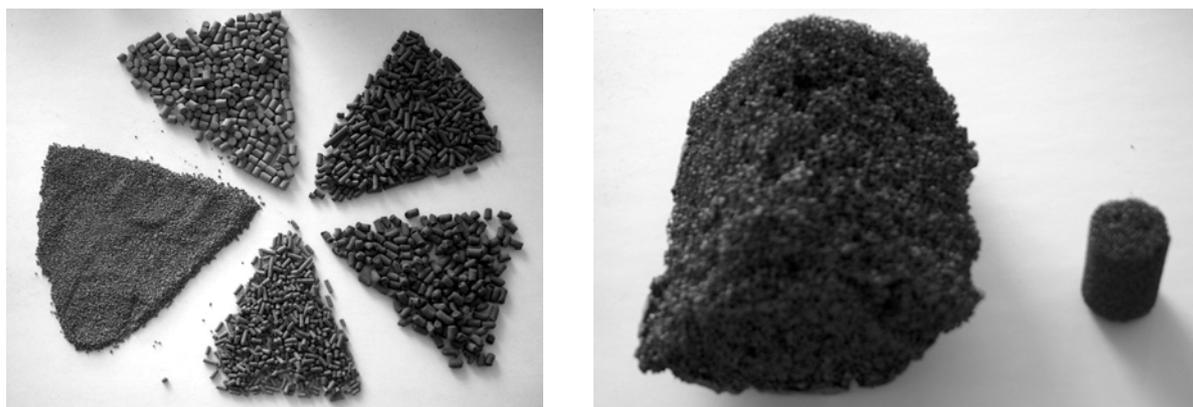


Figure 2.12. Différentes morphologies de β -SiC, extrudés, grains, monolithes.

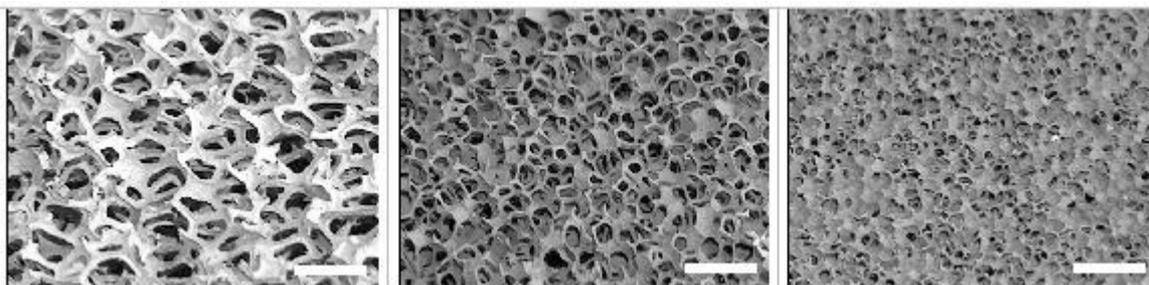


Figure 2.13. Différentes tailles de cellules de monolithes de β -SiC, l'échelle correspond à 4 mm.

2.1.2.3. Les extensions de la synthèse.

La synthèse à mémoire de forme permet d'engendrer toute une palette de β -SiC plus ou moins exotiques. D'une manière générale, ces produits sont obtenus par addition d'un agent dopant au précurseur avant carburation. Ainsi un grand nombre d'éléments peuvent être imprégnés sur le charbon actif pour doper le SiC. En fonction du dopant, la surface spécifique du matériau peut être augmentée (U, Ce, Zr), la surface peut être acidifiée (Zr), ou rendue basique (Mg)...

Dans le cas de la synthèse industrielle, les métaux sont simplement additionnés au précurseur puis carburés. On peut également ajouter toute sortes de porogènes (nanotubes

de carbones, nanofibres de carbones, fibres de cellulose etc) qui seront détruits après l'étape de carburation par un traitement thermique ou chimique.

Parmi les dernières innovations, on peut citer la synthèse de composite micro-nanofibres de β -SiC, et la synthèse de nanotubes de β -SiC³². Ces matériaux sont obtenus par carburation (attaque de vapeurs de SiO) de leur homologue carboné (composite micro-nanofibres et nanotubes de carbone respectivement). Ces matériaux présentent une forte attractivité tant dans le domaine de la catalyse (propriété nanoscopique et avantages du β -SiC) que dans diverses applications telle que le renforcement mécanique.

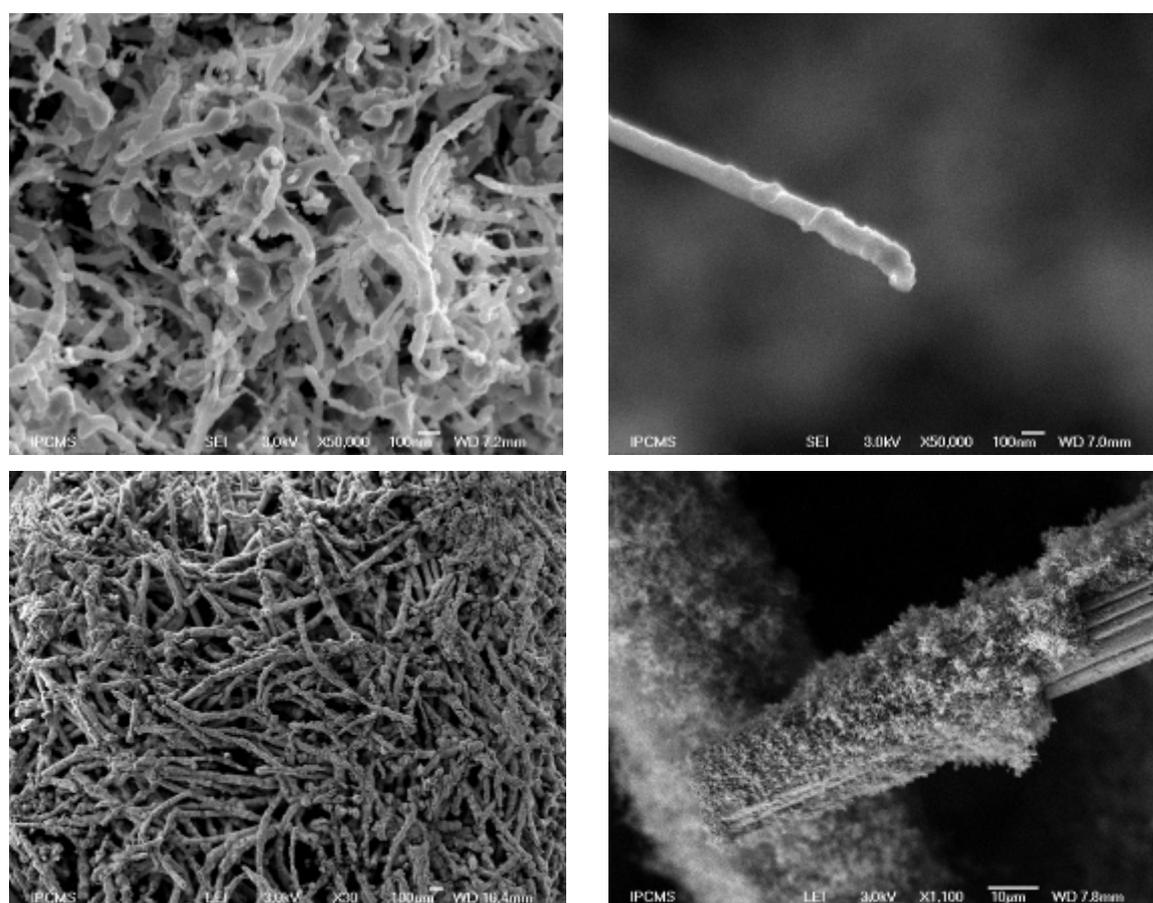


Figure 2.14. Nanotubes de β -SiC (images du haut) et nanofibres de β -SiC supportées sur des microfibrilles de β -SiC synthétisés selon la méthode de mémoire de forme.

³² C. Pham-Huu, N. Keller, G. Ehret, M.J. Ledoux, J. Catal. 200 (**2001**) 400.

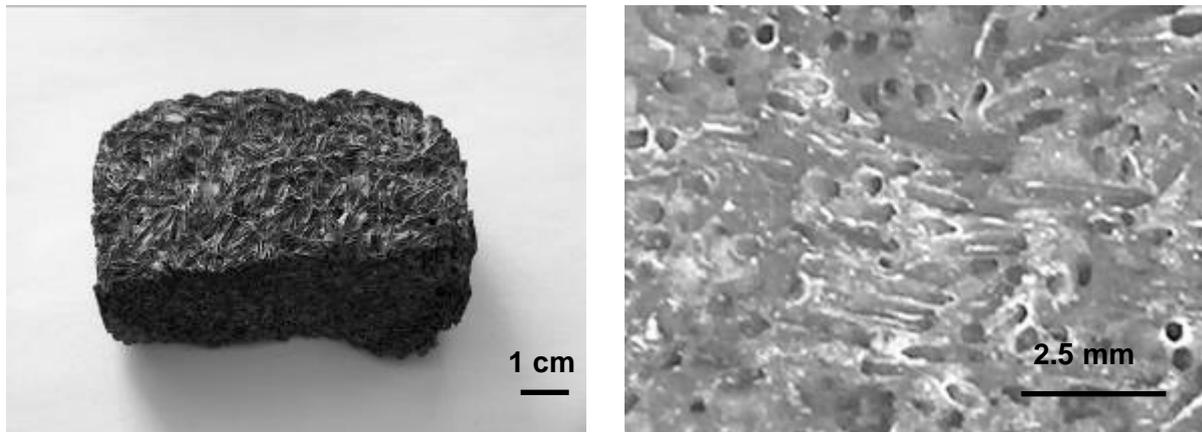


Figure 2.15. β -SiC 3D, carbure de silicium préparé en présence d'un porogène (fibres alimentaires), à droite, agrandissement optique.

La synthèse à mémoire de forme a pu être transposée à l'échelle du pilote industriel. Du β -SiC peut être synthétisé avec toute sorte de forme macroscopique. Cette synthèse permet également de produire des matériaux dopés ou contenant des porogènes qui permettent de moduler presque à l'infini le réseau macro voire méso poreux.

2.2. Elaboration du catalyseur supporté.

L'objectif majeur de ce travail est la conception d'un catalyseur supporté sur du β -SiC actif et stable pour la réaction d'oxydation de l' H_2S . Nhut a démontré que l'oxysulfure de fer est une phase active et stable pour cette réaction sur un support à base de β -SiC (synthétisé dans le centre de recherche de Pechiney)³³. Cette phase active est obtenue sous flux à partir **d'oxyde de fer (Fe_2O_3)**. Le challenge de ce projet a été de développer en étroite collaboration avec la société Sicat ainsi que la société Lurgi un support au moins aussi performant que celui développé à l'échelle du laboratoire (transfert de technologie) et d'optimiser le mode d'imprégnation.

Ce paragraphe vise à faire un bref rappel des diverses techniques de préparations de catalyseurs supportés sur un solide et celles utilisées par le laboratoire.

2.2.1 Développement du catalyseur.

L'aboutissement d'un catalyseur stable et actif à l'échelle du laboratoire est une chose mais le transfert de technologie à l'échelle industrielle en est une autre. C'est lors de l'étape de développement du catalyseur que l'on peut anticiper les problèmes et les inconvénients du passage à l'échelle industrielle.

Le design du catalyseur couvre tous les aspects, du choix du support, de sa distribution poreuse au choix de la phase active, à la méthode d'imprégnation et de préparation des particules actives. Malgré cela, le design d'un nouveau catalyseur actuellement, n'est souvent qu'une amélioration d'un catalyseur industriel existant. On peut également noter que l'ajout de promoteurs permet d'accentuer les performances du catalyseur et habituellement d'orienter sa sélectivité, pourtant la nature des sites actifs est habituellement le facteur primordial selon l'étude de Boudart³⁴. Les facteurs et les corrélations des principaux facteurs en catalyse peuvent être schématisé selon la *figure 2.16*.

³³ J-M. Nhut, «*Réaction d'oxydation sélective de l'hydrogène sulfuré (H_2S) en soufre élémentaire* », PhD Dissertation, University of Strasbourg, France, **2003**.

³⁴ M. Boudart, M.A. McDonald, J. Phys. Chem., 88 (**1984**) 2185.

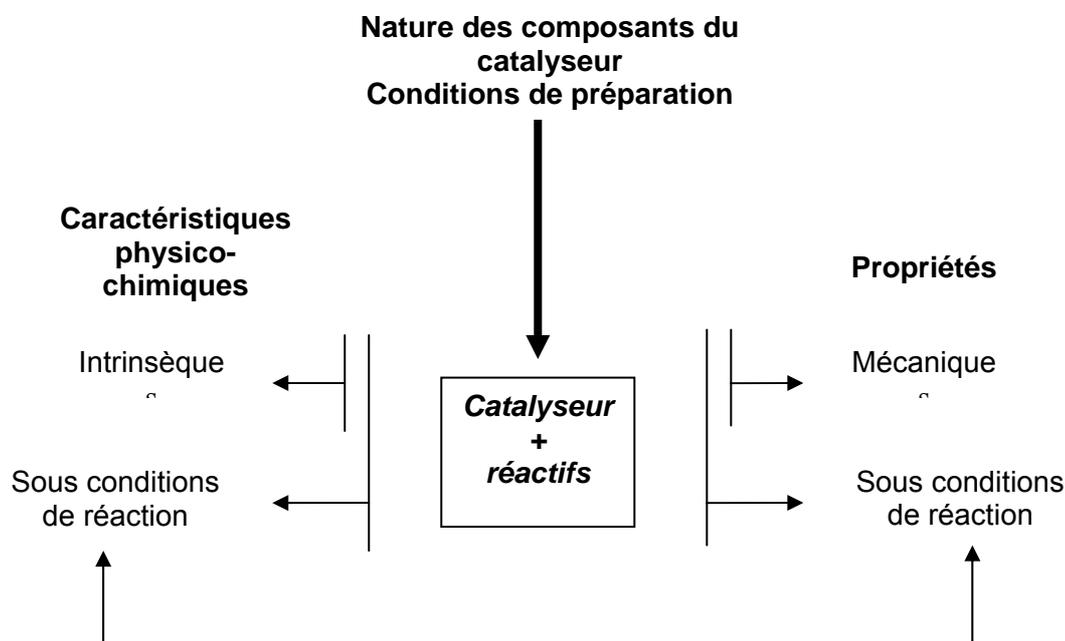


Figure 2.16. Principaux facteurs et leur corrélation en catalyse³⁵.

Il existe diverses méthodes de dépôt de phase active. On peut citer l'échange d'ions, l'adsorption, le dépôt par précipitation, l'imprégnation humide et l'imprégnation du volume poreux.

Les catalyseurs supportés sur du carbure de silicium ont été préparés de deux manières différentes, par imprégnation du volume poreux et par imprégnation dite bi-phasique développée au laboratoire.

Que se soit à l'échelle du laboratoire ou à l'échelle industrielle, le β -SiC a été fourni par la société Sicat. Les imprégnations à plus grandes échelles ont été réalisées pour montrer et /ou développer la faisabilité de la technique, puis les différents lots ont été envoyés et testés dans le centre de recherche de la société Lurgi GmbH.

2.2.1. L'imprégnation du volume poreux.

D'une manière générale, cette imprégnation se fait par mise en contact d'une solution contenant le précurseur de la phase active et du support. Le volume de la solution est choisi pour correspondre exactement au volume poreux du support. Cette technique se distingue

³⁵ J.F LePage, in : G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds), Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol. 1, Wiley/VCH, New York/Weinheim, (1997) 49.

de l'imprégnation humide par le fait que pour cette dernière le volume de la solution contenant le précurseur de la phase active est nettement supérieur au volume poreux et sera mise en contact à répétition avec le support.

Synthèse de Fe_2O_3 x%/SiC.

Au laboratoire :

Les catalyseurs ont été préparés par lots de 20 g de support. Le précurseur de fer utilisé est du nitrate de fer nonahydraté provenant de Merck ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Le sel de fer est dissout dans de l'eau distillée (le volume du solvant étant égal au volume poreux du support). Après lavage à l'eau distillée, passage au bac à ultrasons et séchage, le support est imprégné par goutte à goutte, séché pendant 12 H 00 à la température ambiante puis étuvée pendant 12 H 00 à 100°C. Le matériau subit par la suite un traitement thermique à 350°C (avec une montée en température de 5°C/min) de manière à décomposer le nitrate de fer en son oxyde correspondant.

2.2.2. L'imprégnation biphasique.

Cette technique d'imprégnation a été développée par le laboratoire et permet d'avoir un contrôle de la localisation de la phase active sur le support³⁶. Peu de techniques à l'heure actuelle permettent de cibler le dépôt de particules sur la surface externe ou dans les pores du support. On peut tout de même citer l'imprégnation « egg shell » où la phase active encapsule d'une manière homogène le support³⁷ tels les catalyseurs Fisher-Tropsch ou celui développé par Berben pour la réaction d'oxydation de l' H_2S ³⁸. La technique « egg-shell » montre des points négatifs comme la quantité de phase active importante à déposer ainsi que la forte probabilité de désactivation du catalyseur due à l'attrition (chocs inter grains et formation de poudres).

Berben a mis au point un catalyseur à base d' α -alumine de faible surface couverte par de l'oxyde de fer. La basse surface spécifique était nécessaire selon l'auteur afin d'éviter des temps de séjour trop long des réactifs à la surface du matériau. En effet, la sélectivité du

³⁶ C. Pham-Huu, N. Keller, M.J. Ledoux, J.-M. Nhut, L. Pesant et C. Estounes, Brevet Français BR3497, SICAT, 2002.

³⁷ R. Moene, "Application of chemical vapour deposition in catalyst design, Development of high surface area silicon carbide as catalyst support", PhD Dissertation, Delft University of Technology, The Netherlands (1995).

³⁸ P.H. Berben, *Selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur on alumina-supported catalyst*, PhD Dissertation, University of Utrecht, The Netherlands, 1992.

Le catalyseur était affecté par la réaction secondaire d'oxydation du soufre formé en SO_2 dans la porosité. C'est en évacuant le plus rapidement possible les produits formés que l'on peut s'affranchir de la réaction secondaire. L'imprégnation biphasique vise à déposer la phase active à l'extérieur de la porosité pour éviter que la réaction se fasse à l'intérieur des pores, retardant l'évacuation du soufre à l'extérieur du lit catalytique. Cette technique a pu être rendue possible par la dualité **hydrophile/hydrophobe** du $\beta\text{-SiC}$ que nous avons commentée préalablement et se déroule en deux étapes :

- 1. Saturation des mésopores (zones hydrophiles) par un solvant protique
- 2. Dépôt de la phase active dissoute dans un solvant non aqueux dans les macropores du matériau.

Au laboratoire :

Les catalyseurs ont été préparés par lots de 20 g de support. Le précurseur de fer utilisé est du triacétylacétonate de fer provenant de Fluka ($\text{Fe}(\text{acac})_3$). Les mésopores des extrudés de $\beta\text{-SiC}$ sont saturés avec de l'eau distillée. Pour se faire, on mouille totalement le support avec de l'eau puis on sèche la surface de support sous flux d'air ($T = 50^\circ\text{C}$). Le sel de fer est dissout dans un minimum de benzène et déposé sur le $\beta\text{-SiC}$ imbibé d'eau par goutte à goutte puis séché pendant 12 H 00 à la température ambiante et enfin étuvé pendant 12 H 00 à 100°C . Le matériau subit un traitement thermique à 400°C (avec une montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$) de manière à décomposer l'acétylacétonate de fer en son oxyde correspondant.

La *figure 2.17* schématise les différentes étapes de cette imprégnation atypique.

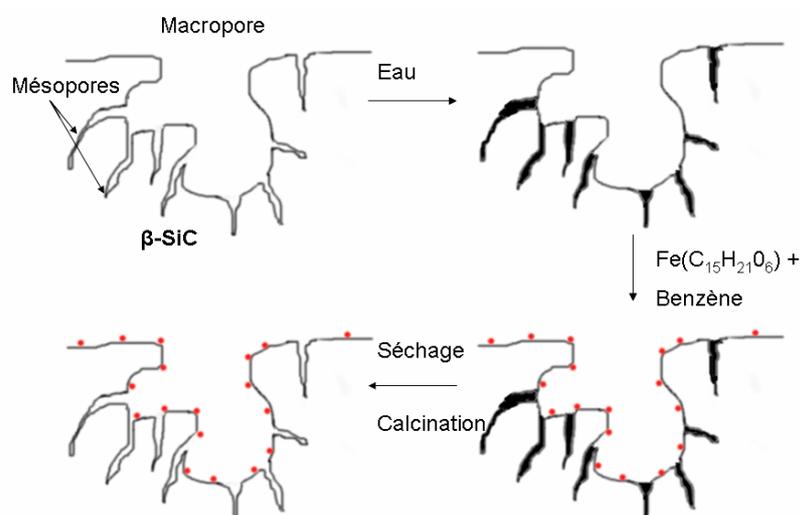


Figure 2.17. Différentes étapes de l'imprégnation biphasique eau/benzène.

A plus grande échelle :

Une imprégnation biphasique a été réalisée sur un lot de 20 kg de SiC au Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologie (CRITT) Matériau de Strasbourg. Le principe a été rigoureusement identique que celui pour l'imprégnation en laboratoire. Les extrudés de carbure de silicium ont été introduits dans un tambour rotatif thermostaté puis saturés par une quantité d'eau connue et supérieure à celle nécessaire pour remplir le volume poreux total du SiC. S'effectue alors une période de distillation/séchage durant laquelle l'excès d'eau (par rapport au volume poreux) est retirée du milieu. Cette quantité d'eau correspond au volume d'eau introduit moins le volume mésoporeux du support. L'eau est récupérée en aval d'une colonne de réfrigération dans un ballon gradué permettant de mesurer le volume d'eau évaporé du tambour. La « distillation » s'effectue à une température de 50°C. Enfin l'acac de fer dissout dans du benzène est introduit et vaporisé par la buse d'injection à l'intérieur du tambour. S'en suit une période de séchage, puis de calcination pour obtenir l'oxyde de fer. Le schéma de l'appareillage utilisé est illustré sur la *figure 2.18*.

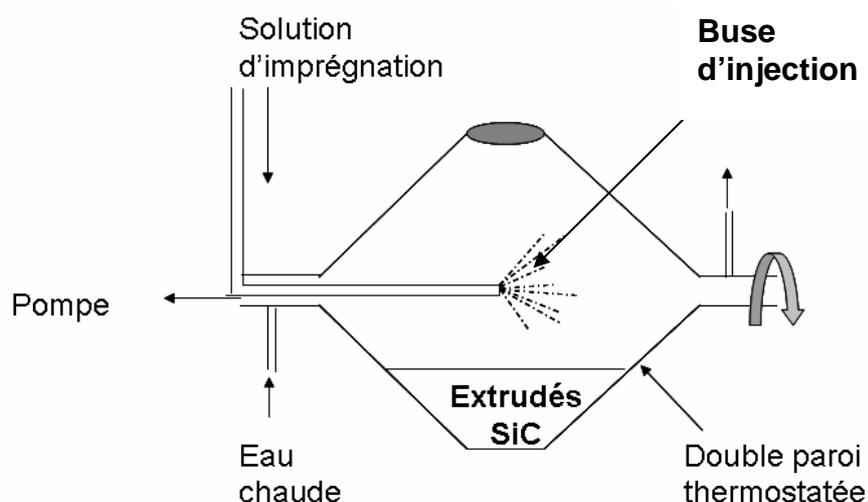


Figure 2.18. Imprégnation du β -SiC réalisée au CRITT Matériau.

2.3. Les dispositifs expérimentaux.

Dans ce paragraphe nous allons décrire d'une manière succincte les dispositifs expérimentaux mis en œuvre pour la réaction d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre élémentaire. Durant cette Thèse, deux micropilotes ont été utilisés couplés sur un chromatographe permettant ainsi de doubler les tests catalytiques.

2.3.1. Le micropilote.

Le micropilote catalytique doit répondre à plusieurs exigences :

- être résistant aux gaz acides et corrosifs (H_2S et SO_2)
- ne pas adsorber les réactifs et produits
- éviter la condensation de l'eau et du soufre formé
- être inerte envers les réactifs et les produits.

Les lignes sont constituées essentiellement d'acier inoxydable SS316 chauffées par des cordons chauffants blindés haute température (*Horst*). La température de chauffe est régulée à l'aide d'un potentiomètre (*Variac*) et la température maintenue à $120^\circ C$. Cette température permet d'éviter tous les problèmes de condensation de la vapeur d'eau ainsi que le bouchage des lignes par le soufre déposé. La chauffe des lignes permet également de faciliter la désorption des réactifs/produits dans les lignes. Les vannes (de type *Hoke* et *swadgelock*) et les raccords sont en acier inoxydable SS316 également chauffés. Toutes les parties en acier inoxydables chauffées sont calorifugées à l'aide de fils de silice et de laine de silice tressée. Certaines parties du micropilote sont en *pyrex* (réacteur et pièges) raccordées aux pièces en acier inoxydables par des unions *rotulex* ou *sovirel*. Les débits de gaz sont régulés à l'aide de contrôleurs de débit massique (*Brooks*, modèle 5850TR) étalonnés à l'usine pour les gaz spécifiés et vérifiés au laboratoire avant toute utilisation.

Le réacteur est en Pyrex de forme cylindrique d'une hauteur de 85 cm avec un diamètre interne de 18 mm. Une zone de stockage sphérique est située en bas du réacteur pour recueillir l'eau ainsi que le soufre condensé, un robinet de verre permet d'évacuer les produits. Le catalyseur repose dans le réacteur sur de la laine de silice (*Prolabo*) placée sur une tige de verre. Le réacteur est placé dans un four (*Eraly*) de manière à ce que le lit catalytique soit dans la zone isotherme du four. La température du four est pilotée à l'aide d'un régulateur *Coreci Minicor M42* relié à un thermocouple type K (jonction chrome/nickel allié) placé dans le four.

Il est à noter que les tests sont réalisés en présence de vapeur d'eau (30% en volume conformément aux concentrations provenant des unités Claus). Cette vapeur d'eau est générée par un saturateur de deux litres en pyrex et chauffé à l'aide d'un bain d'huile. Un robinet rodé permet l'introduction d'eau distillée dans la chaudière tout en étant sous flux réactionnel. Le gaz vecteur traverse le saturateur et entraîne la vapeur d'eau. La vapeur d'eau nécessaire est obtenue en réglant la température de la chaudière. La *figure 2.19*

représente la teneur en vapeur dans le gaz en fonction de la température de l'eau à pression atmosphérique.

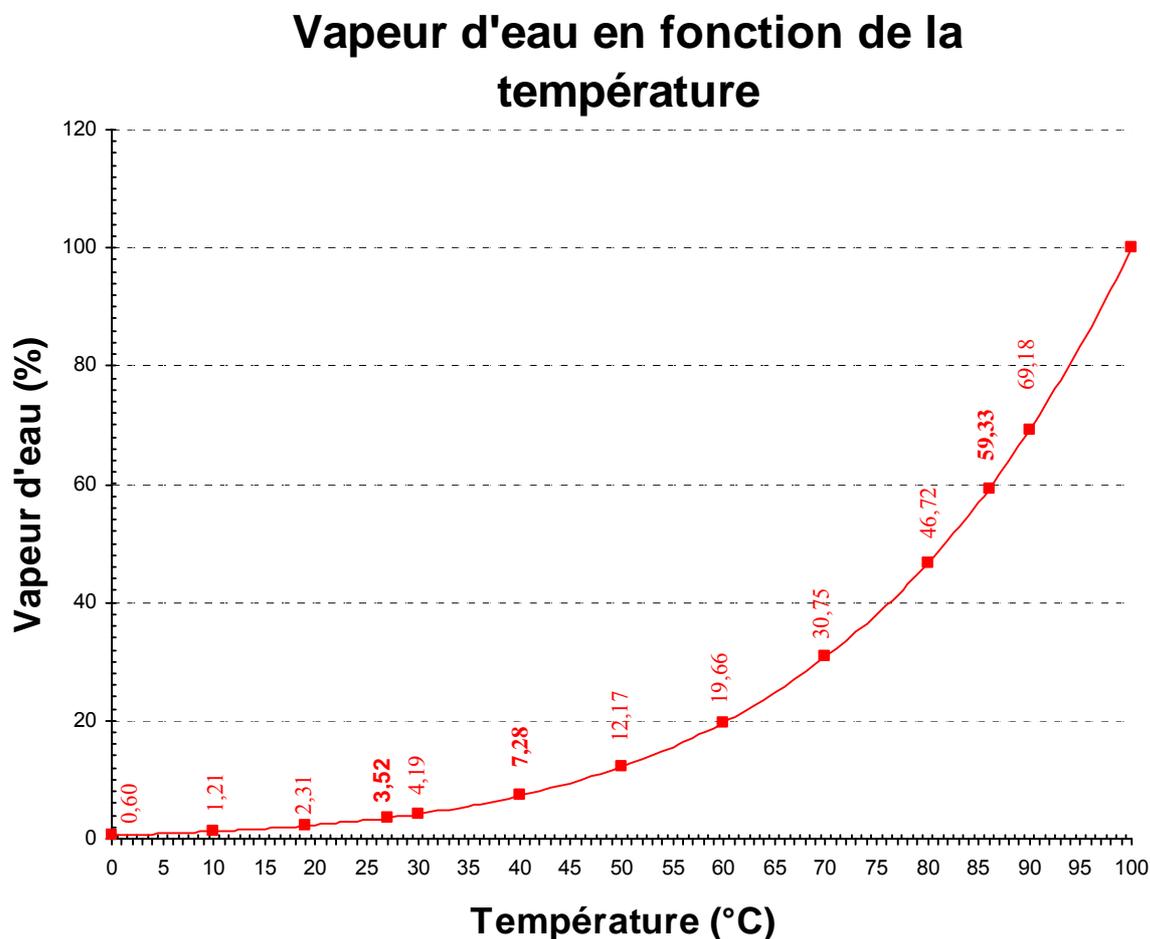


Figure 2.19. Vapeur d'eau (%) en fonction de la température (°C) à pression atmosphérique.

Pour obtenir 30% de vapeur d'eau dans le flux, une température de chaudière comprise entre 70 et 75°C est nécessaire.

L'analyse est effectuée en ligne par une CPG où les injections sont réalisées via une vanne pneumatique.

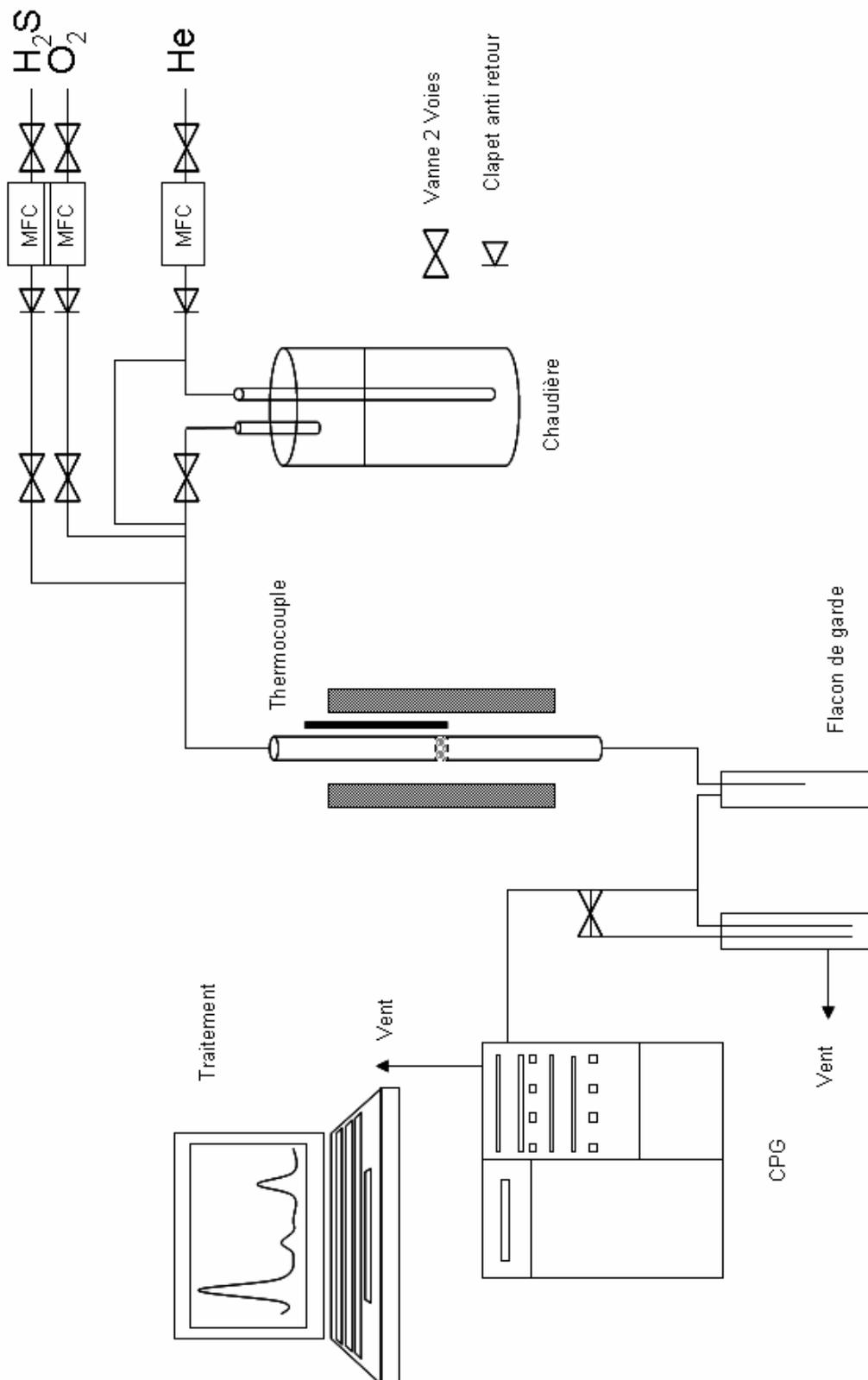


Figure 2.20. Schéma du micropilote.

2.3.2. La CPG ou chromatographie en phase gazeuse.

D'une manière générale, la chromatographie peut être définie comme un ensemble de procédés applicables à des mélanges moléculaires ou ioniques, basés sur des différences de distribution des solutés entre une phase stationnaire, généralement dispersée et une phase mobile continue, les deux phases étant mises en contact intime.

La CPG s'applique à des échantillons gazeux ou susceptibles d'être vaporisés sans se décomposer dans l'injecteur. La phase mobile est alors un gaz (hélium, azote, argon ou hydrogène), appelé gaz vecteur, qui balaie en permanence la colonne. Cette dernière, placée dans un four, est un tube de faible section enroulé sur lui-même d'une longueur de plusieurs dizaines de mètres et contenant la phase stationnaire. Le mélange chimique séparé est analysé par un détecteur. On distingue des détecteurs universels, répondant à tous les types de composés (catharomètre, balance de densité de gaz ou pour les composés organiques le détecteur à ionisation de flamme). Les détecteurs spécifiques présentent une très grande sensibilité pour certaines familles de composés (détecteur à capture d'électrons, thermo-ionique, photomètre de flamme...). D'autres détecteurs fournissent des données structurales permettant l'identification, comme la spectrométrie de masse et la spectroscopie infrarouge.

2.3.2.1. Description de l'appareil.

L'appareil utilisé est un chromatographe *Varian* modèle CP-3800 équipé d'une colonne *CP-silicaPLOT* de type capillaire remplie à couche poreuse (*Chromapack*). La détection se fait par un catharomètre à conductibilité thermique (TCD). L'analyse se fait en ligne sur les deux micropilotes catalytiques via un système de sélection à vannes. L'injection se fait grâce à une vanne pneumatique (*VICI A 60 Valco instruments Co. Inc.*) alimentée par de l'air. Le mélange réactionnel passe au travers d'une boucle d'injection calibrée et thermostatée couplée à une vanne six voies (*Valco*).

La majorité des lignes des micropilotes sont en 1/4 de pouce, et l'entrée de la boucle d'injection est réduite au 1/16 de pouce ce qui engendre une perte de charge. Pour permettre au mélange gazeux de pénétrer dans la boucle d'injection, une surpression est créée en sortie du vent.

Colonne	CP-Silicaplot (Chromapack)
Longueur	L = 30 m
Diamètre interne	Ø int = 0.53 mm
Epaisseur de la phase stationnaire	Epaisseur : 6 µm
Constituant	Silicefondue
Gaz vecteur	Helium
Température de l'injecteur	150°C
Volume de la boucle d'échantillonnage	250 µL
Température du détecteur	TCD – 170°C
Température du four	40°C -5 min Rampe 15°C/min Palier à 200°C pendant 4 min

Tableau 2.1.Caractéristiques du chromatographe et conditions d'utilisation.

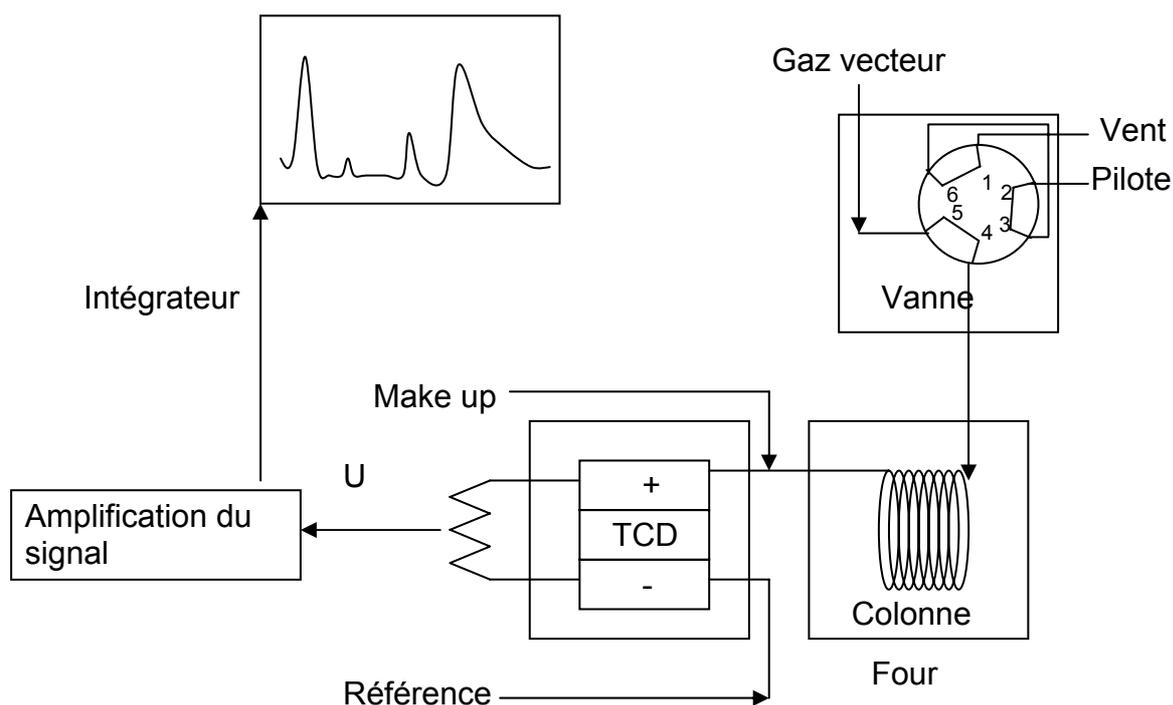


Figure 2.21. Schéma du chromatographe.

2.3.2.2. Le traitement des données.

Le chromatographe est étalonné en fonction des réactifs et produits (H_2S et SO_2) à diverses concentrations. Ainsi nous avons pu établir une droite d'étalonnage pour ces composés et déterminer une concentration des réactifs/produits en fonction de la surface du pic correspondant sur le chromatogramme.

Ainsi à chaque injection donnée, nous pouvons établir les concentrations des réactifs et produits en sortie de réacteur et déterminer l'activité du catalyseur.

Selon le bilan des matières, nous pouvons déterminer la conversion de l' H_2S , la sélectivité en SO_2 et le rendement global de la réaction.

Nous allons maintenant définir les différentes notions permettant de définir l'activité d'un catalyseur :

- **La conversion :**

Est le rapport entre la quantité de réactif transformé sur la quantité initiale de réactif.

$$\text{Conversion} = Q_{\text{Rtransf.}} / Q_{\text{Rini.}}$$

- **La sélectivité :**

Est le rapport entre une quantité d'espèce formée sur la quantité de réactif transformée.

$$\text{Sélectivité} = Q_p / Q_{\text{Rtransf}}$$

- **Le rendement**

D'une espèce p est déterminé par le rapport de la quantité d'espèce p formée sur la quantité de réactif initiale, autrement dit c'est le produit de la conversion par la sélectivité.

$$\text{Rendement} = Q_p / Q_{\text{Rini.}} = \text{Conversion} \times \text{Sélectivité}$$

Les travaux antérieurs ont permis de montrer que le dioxyde de soufre est le seul produit secondaire. Ainsi la formation de ce dernier est le seul facteur affectant la sélectivité du catalyseur^{39,40}.

³⁹ Steijns, F. Derks, A. Verloop, P. Mars, J. Catal., 42 (1976) 87.

⁴⁰ M. Steijns, P. Koopman, B. Nieuwenhuijse, P. Mars, J. Catal., 42 (1976) 96.

Les tests catalytiques ont été conduits en variant 4 paramètres qui sont la **température**, la **vitesse spatiale horaire** (VSH), la **concentration** des réactifs dans le flux gazeux et enfin le rapport entre la concentration d'oxygène et de sulfure d'hydrogène.

- La vitesse spatiale horaire (en flux sec, c'est-à-dire en ne tenant pas compte de la vapeur d'eau) peut-être définie comme :

$$VSH \text{ (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{flux passant sur le catalyseur par heure (mL/h)}}{\text{Volume apparent de catalyseur (mL)}}$$

Le temps de contact apparent réactif/catalyseur est défini comme l'inverse de la vitesse spatiale horaire, et s'exprime en seconde :

$$T_c \text{ (s)} = \frac{1}{VSH} \times 3600$$

2.4. Les techniques de caractérisations.

2.4.1. La diffraction des rayons X.

2.4.1.1. Principe de fonctionnement.

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructrice des solides sous forme de poudre basée sur la loi Bragg⁴¹.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1).$$

$2d_{hkl}$: distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å

La diffraction des rayons X consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans d'indices de Miller (hkl) parallèles au support) en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode $\theta / 2\theta$ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support.

Les échantillons sont tout d'abord broyés dans un mortier en agate puis déposés en couche mince sur un support en verre à l'aide d'une solution d'éthanol. L'appareil utilisé est un Siemens D500 équipé d'une anticathode en cuivre en utilisant la raie $K\alpha$ d'une longueur d'onde $\lambda = 1.5406$ Å. Enfin pour détecter les structures de fer dans les échantillons, le même type d'appareil a été utilisé mais avec une anode de cobalt. Le tube de cobalt remplace celui du cuivre dans le cas d'une émission intense d'un rayonnement de fluorescence comme pour les échantillons contenant du fer.

Les positions et les intensités des différentes raies de diffractions observées ont été comparées à celles disponibles dans la banque de données regroupant les fiches de référence JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards).

La *figure 2.22* schématise le principe de fonctionnement du diffractomètre utilisé.

⁴¹ J.P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des Matériaux*, Ed Dunod (1989).

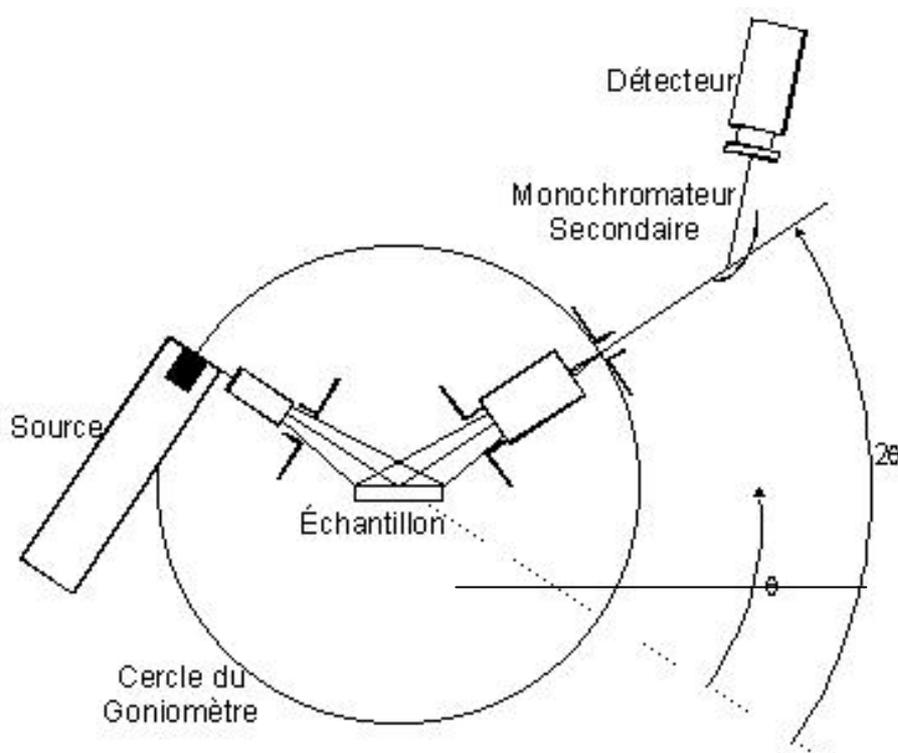


Figure 2.22. Principe de fonctionnement du diffractomètre Siemens en mode $\theta/2\theta$.

2.4.1.2. La loi de Debye-Scherrer

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les bandes d'absorption à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation⁴².

$$d_{hkl} = K \lambda / (b \cos \theta) \quad (2).$$

d_{hkl} : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å

K : Constante égale à 0.9

b : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å.

⁴² Nuffield, *X-ray Diffraction Methods*, Eds John Willey & Sons Inc. (1996).

2.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique est basée sur la capture des électrons secondaires et rétro diffusés de la matière observée soumise à un faisceau électronique. A l'instar de la microscopie électronique à transmission le MEB utilise un faisceau électronique au lieu du rayonnement lumineux comme pour les microscopes optiques, et permet d'obtenir des images d'un objet de quelques nanomètres pour un MET et de quelques dizaines de nanomètres pour un MEB. L'échantillon est bombardé par un canon à électrons, ces derniers sont soumis à une tension accélératrice de 10 à 20 kV. Les électrons secondaires et rétro diffusés viennent de la couche superficielle de l'échantillon. Ils sont de faible énergie et nécessitent donc d'être amplifiés pour pouvoir être visualisés. Le phénomène de visualisation tridimensionnelle observé sur un cliché s'explique par l'accroissement du nombre d'électrons secondaires lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue. C'est-à-dire que le nombre d'électrons réfléchis augmente sur les reliefs en arrête et en pointe.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur un JEOL XL 30 FEG. Les échantillons sont disposés sur un porte échantillon en laiton grâce à un adhésif double face en carbone.

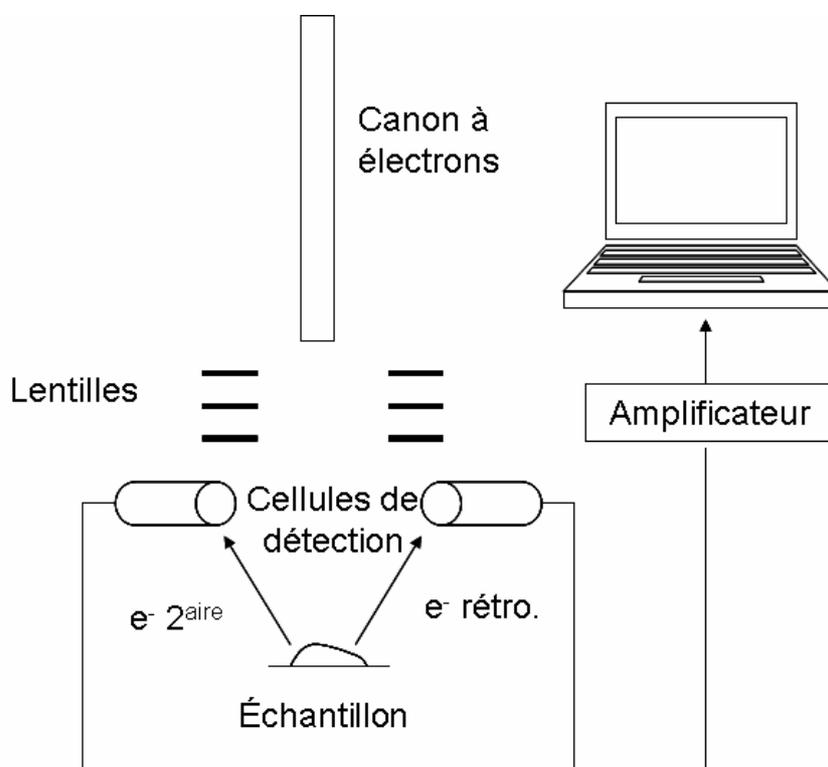


Figure 2.23. Schéma de principe d'un MEB.

2.4.3. Microscopie électronique à transmission (MET)

Cette microscopie électronique est basée sur un mode d'observation en champ clair ; c'est-à-dire que l'image est formée en utilisant le faisceau électronique transmis sans diffraction à travers l'échantillon, donc de façon similaire à un microscope optique. Les échantillons sont observés par transparence, visualisés sur un écran fluorescent afin de pouvoir régler la mise au point. Les clichés sont obtenus sur un film photographique ou à l'aide d'une caméra numérique.

Cette technique d'analyse permet d'obtenir un grand nombre d'informations. Alors que le MEB peut nous donner de fausses impressions sur le relief, le MET peut nous informer sur la morphologie de l'échantillon (taille et forme des cristaux), l'identification de sa structure cristalline (réseau de Bravais) et les défauts de structures. Couplée à l'analyse élémentaire par dispersion des rayons X, cette technique de caractérisation permet de définir des tailles de cristallites de phase active dispersée sur un support.

L'échantillon finement broyé à l'aide d'un mortier en agate est dispersé dans une solution d'éthanol (dans une cuve à ultra sons), puis une goutte de la suspension est placée sur une grille en cuivre sur laquelle est déposée une membrane.

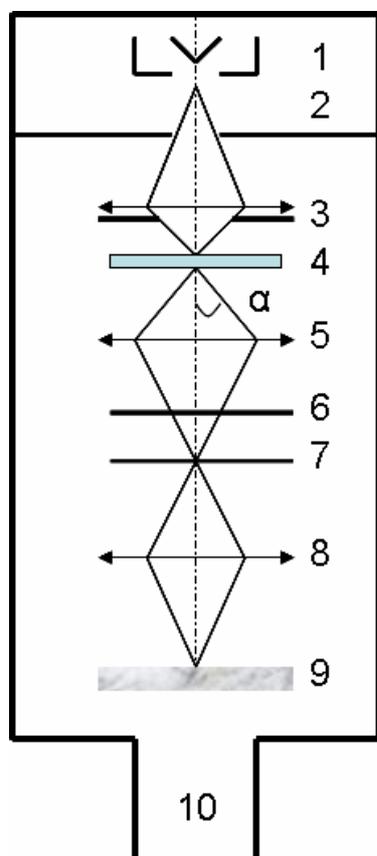


Figure 2.24. Schéma de principe du MET

- 1 : Canon à électrons
- 2 : Anode à la masse
- 3 : Système de condenseur
- 4 : Objet
- 5 : Objectif
- 6 : Plan focal de l'objectif
- 7 : Plan image de l'objectif
- 8 : Système de lentilles de projection
- 9 : Ecran fluorescent d'observation
- 10 : Pompe à vide

Les clichés de microscopie à transmission ont été obtenus sur un microscope Topcon Model EM200B, équipé d'une cathode émettrice en hexaborure de lanthane (LaBa_6), permettant une résolution pointe à pointe de 0.17 nm, et d'une fenêtre au béryllium, et opérant à une tension de 200 kV.

2.4.4. Mesure de surface spécifique et porosimétrie.

Les mesures de surfaces spécifiques et de porosimétrie des différents types de β -SiC sont obtenues avec un appareil de type Micromeretics. Le gaz d'absorption utilisé est l'azote, et les mesures sont effectuées à 77°K, température à laquelle l'azote est en ébullition. Avant chaque mesure, les échantillons sont dégazés afin de désorber les molécules d'eau et de dioxyde de carbone à la surface du support. Le β -SiC n'étant pas microporeux cette étape peut se limiter à une durée de deux heures à 200°C.

Les mesures de macroporosités ont été réalisées au CRITT matériaux par intrusion de mercure.

Comme nous l'avons cité précédemment, la porosité et la texture du support jouent un rôle fondamental dans l'élaboration d'un catalyseur supporté. La porosité d'un matériau catalytique peut être contrôlée par le mode de préparation de ce dernier (cristallisation hydrothermale, évaporation d'un composé volatile durant une étape thermique, élimination de porogènes...). Trois groupes de pores ont été classifiés en fonction de leur taille⁴³:

1. Les micropores : **taille <2 nm** et les ultramicropores : **taille <0.7 nm**,
2. Les mésopores : **2 nm < taille <50 nm**,
3. Les macropores : **taille > 50 nm**.

La morphologie des pores est variable et l'on s'accorde à les représenter par trois modèles géométriques : Les cylindres (pour les alumines), les fentes (pour les charbons actifs) et les espaces inter solide (silice) représentés sur la *figure 2.25*.

Ces modèles correspondent à des formes géométriques parfaites (taille et longueur uniforme) et ne prennent pas en compte des irrégularités naturelles des pores. De manière générale, les pores sont le plus communément en forme d'encrier (traduit littéralement de l'anglais *ink-bottle*) où l'ouverture du pore est plus étroite que son corps, en forme d'entonnoir (ou l'ouverture du pore est plus large que le corps du pore. Ainsi pour

⁴³ J. Roquerol, et al., J. Roquerol et al. (Eds.), *Characterization of Porous Solids III*, Elsevier, Amsterdam, (1994) 1.

caractériser un matériau poreux il vaut mieux comparer une distribution poreuse, c'est-à-dire le volume poreux en fonction de la taille des pores.

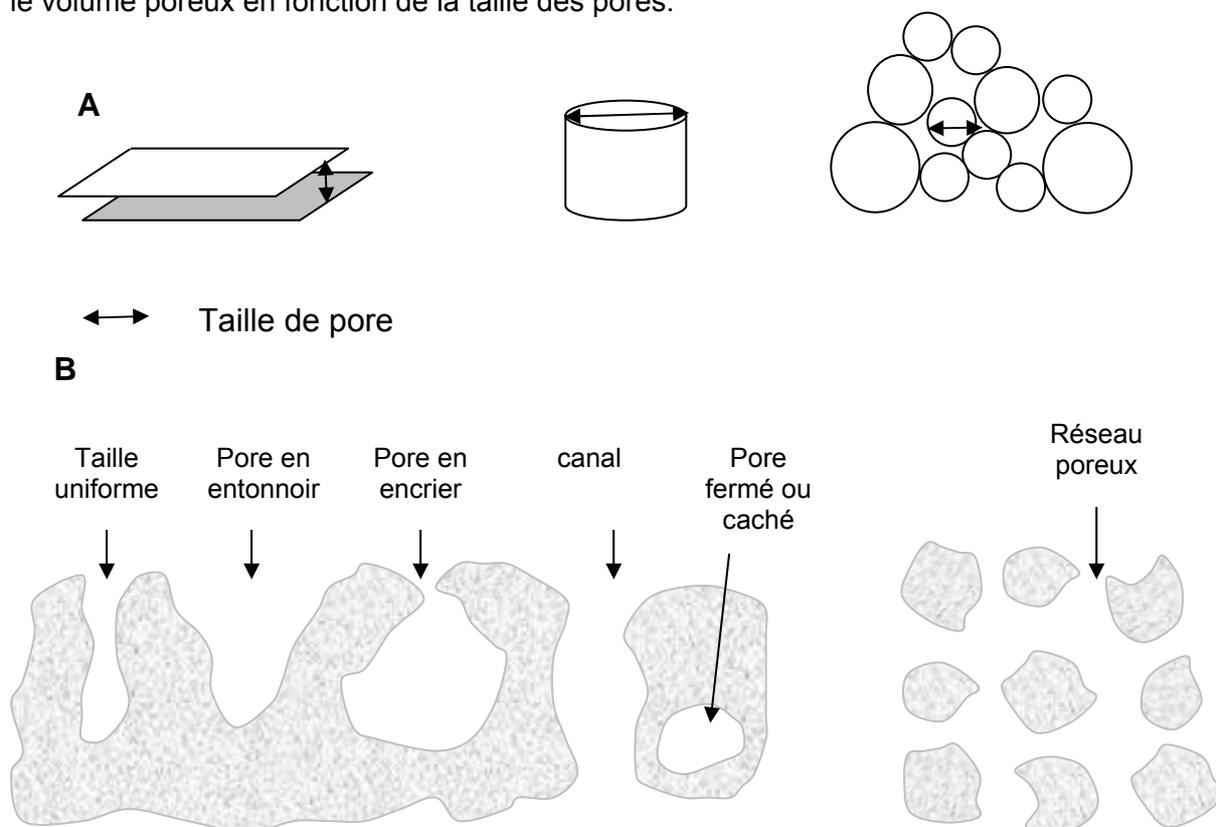


Figure 2.25. A, Les trois modèles géométriques de pores. B, les différents types de pores.

C'est cette irrégularité de morphologie et l'inter connectivité des pores qui modifie le temps de séjour d'une molécule à la surface du matériau. En d'autres termes, une molécule doit couvrir une distance plus importante que la surface apparente du matériau (taille granulaire). Le ratio entre la distance parcourue et la taille granulaire est appelé facteur de tortuosité.

2.4.4.1. Mesure de surface spécifique par la méthode BET.

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le principe physique pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température.

Le phénomène d'adsorption est réalisé grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface du solide ; ces forces agissent vers

l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser ; elles se manifestent toujours à des températures basses, quelque soit la nature chimique des corps en présence.

Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET, et datant de 1938. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide. L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide dite équation BET est la suivante :

$$P / [v(P_0 - P)] = [1 / (V_m C)] + [(C - 1) / (V_m C)] P / P_0$$

P = pression d'équilibre

P₀ = pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai

v = volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P

V_m = volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une mono-couche moléculaire d'adsorbat

C = constante caractéristique du système gaz – solide étudié

L'équation BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche : V_m. Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S_{BET} = (V_m / 22414) N_a \sigma$$

S_{BET} = Surface totale de l'échantillon

N_a = Nombre d'Avogadro

σ = surface d'une molécule de gaz (N₂), σ = 0.162 nm²

V_m est déterminé en traçant la courbe P / [v(P₀ - P)] en fonction de P/P₀ qui est une droite, :

$$V_m = 1 / (a + b)$$

a est le coefficient directeur de la droite et b son ordonnée à l'origine.

L'analyse se déroule de la manière suivante, l'échantillon est placé dans une cellule de mesure qui est placée dans de l'azote liquide. On détermine, à l'aide de l'hélium, le

volume mort, c'est-à-dire le volume du porte échantillon non occupé par l'échantillon lui-même (l'adsorption de l'hélium à la surface de l'échantillon à la température de liquéfaction de l'azote soit 77K). Enfin, la méthode classique utilise comme adsorbat l'azote, à la température d'ébullition de l'azote liquide sous pression atmosphérique ; elle emploie des mesures volumétriques pour déterminer les quantités de gaz adsorbées en fonction de la pression d'équilibre. Concrètement, l'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption dans le porte échantillon. A chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que l'adsorbat et le gaz restant soient en équilibre.

L'application de la loi de Boyle-Mariotte permet de déterminer la quantité d'azote adsorbée pour chaque pression d'équilibre, par différence entre la quantité de gaz introduite initialement et celle restant effectivement gazeuse. Ces mesures successives de quantités adsorbées et de pressions d'équilibre permettent de construire l'isotherme d'adsorption ainsi que l'équation BET correspondante ; ce qui donne enfin accès à la valeur de la surface spécifique de l'échantillon. Soulignons que l'adsorption complète permet de connaître une caractéristique supplémentaire : le volume total poreux de l'échantillon. Le phénomène inverse, la désorption, donne accès à la distribution poreuse de ce même échantillon.

L'analyse de l'isotherme d'adsorption (volume d'azote adsorbé en fonction de la pression relative) nous renseigne sur la texture poreuse du matériau. Il existe 6 types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC, mais quatre sont le plus souvent employées pour la caractérisation de catalyseurs⁴⁴ et sont représentées sur la *figure 2.26*.

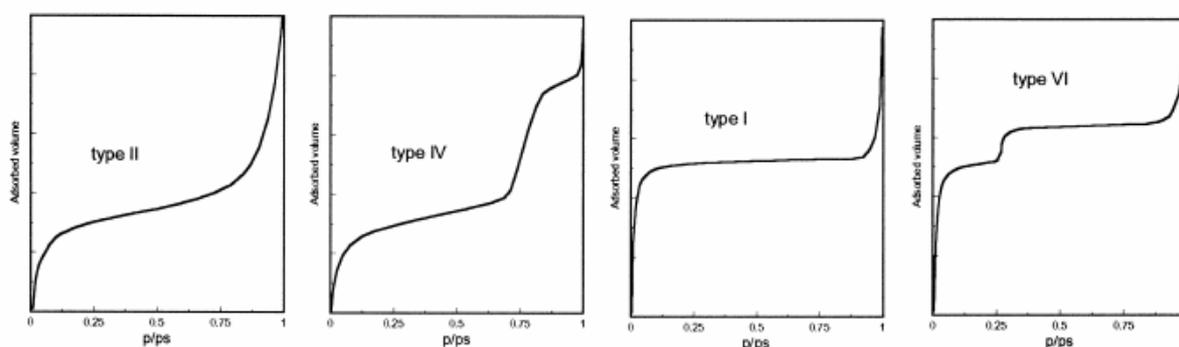


Figure 2.26. Isothermes par adsorption d'azote.

⁴⁴ K. Kruger, J. Roquerol, K.S.W. Sing, H. Kral (Eds.), *Characterization of Porous Solids*, Elsevier, Amsterdam (1988).

- **L'isotherme de type I** : caractérise les solides **microporeux**, l'adsorption se fait à des pressions relatives basses du à la forte interaction entre l'adsorbat et les parois des pores.
- **L'isotherme de type II** : caractérise les solides **macroporeux**, c'est à basse pression relative que la monocouche de molécules d'adsorbats se forme alors qu'à plus haute pression relative, on observe la formation de multicouches de molécules d'adsorbats.
- **L'isotherme de type IV** : caractérise les solides **mésoporeux**, l'adsorption typiquement macroporeuse se fait à basse pression relative (comme précédemment), puis à haute pression relative ; l'adsorption dans les mésopores conduit à la formation d'une multi couche puis le phénomène de condensation apparaît, provoquant une forte augmentation du volume d'adsorption.
- **L'isotherme de type VI** : caractérise les solides **ultramicro poreux**.

La désorption est le phénomène opposé à celui de l'adsorption et se produit après saturation de l'adsorbat. Cependant l'évaporation dans les mésopores se produit à une pression plus basse que celle de la condensation capillaire provoquant une hystérèse (un non chevauchement de la courbe d'adsorption et de désorption). En fonction de la forme des pores, on s'accorde à dénombrer 4 types d'hystérèses nommées H1 à H4 selon la classification IUPAC.

Les hystérèses H1 et H2 sont caractéristiques de solides croisés par des canaux cylindriques ou formés de particules sphériques consolidées (agrégats) ou non consolidées (agglomérats). La différence entre les deux hystérèses réside dans l'uniformité (H1) des pores ou non (H2). Les hystérèses H3 et H4 sont caractéristiques de solides formés de fentes uniformes (H3) et non uniformes (H4), cf. *figure 2.27*.

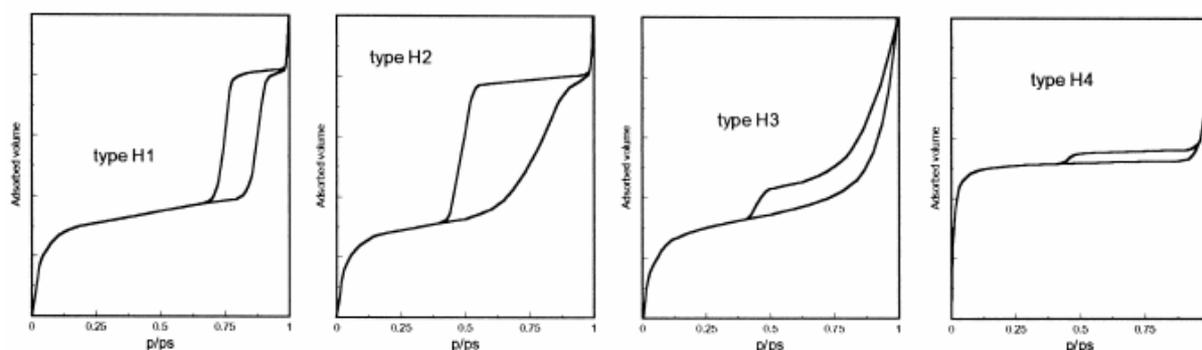


Figure 2.27. Quatre types d'hystérèses

2.4.4.2. Porosimétrie par la méthode BJH.

Kelvin a montré qu'il existait une relation entre le rayon de pores d'un solide et la pression P^{45} :

$$r_p = t + C_1 / [\ln (P / P_0)]$$

r_p = rayon du pore

t = épaisseur de la couche adsorbée

C_1 = constante caractéristique de la couche adsorbée

A chaque valeur de pression P est associé un volume de vapeur absorbé par le solide ainsi il est possible d'écrire une relation entre le volume absorbé à la pression P et le rayon des pores. La relation $v = f(r_p)$ donne le volume de gaz qui est nécessaire pour remplir, après condensation, tous les pores du solide ayant au plus un rayon égal à r_p . Si on dérive cette relation, on obtient le volume des pores en fonctions du rayon des pores.

Toutefois une hypothèse est à poser pour répondre à la validité de l'équation à savoir que les pores sont de forme cylindriques ouverts aux deux extrémités et que la mesure de P / P_0 est prise sur l'isotherme de désorption. Ces hypothèses ont été posées par Barrett, Joyner et Halenda (BJH)⁴⁶.

La méthode du t-plot ne sera pas développée dans ce paragraphe car le β -SiC ne comporte pas de microporosité.

2.4.4.3. L'intrusion au mercure.

Le mercure ne peut pénétrer dans les pores d'un matériau que lorsqu'on applique une pression selon l'équation de Washburn :

$$P = (2\gamma \cdot \cos\theta) / r_p$$

P : pression appliquée.

γ : Tension de surface

θ : angle de contact mercure/matériau (en général donné à 140°)

⁴⁵ A. Lecloux, *Mém. Soc. Roy. Sci., Bel.*, 6^e série, 1 (1971) 169.

⁴⁶ E.P. Barret, L.G. Joyner, P.H. Hallenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373.

r_p : taille de pore.

A l'inverse de l'azote plus on augmente la pression, plus on remplit les pores étroits de mercure. On peut ainsi déterminer une courbe du volume poreux en fonction du diamètre moyen des pores. Ceci étant cette technique est un complément d'analyse et nous sert exclusivement à mesurer la macroporosité du support.

Nous pouvons également noter que lorsque les pores ont une forme *d'encrier* le volume poreux mesuré est celui du col d'ouverture et non du pore entier. D'autre part, pour les matériaux les moins durs, un effondrement de la structure peut se produire avec l'élévation de la pression.

2.4.5. Spectrométrie des photoélectrons induits par rayons X (XPS).

La connaissance de l'état de surface est primordiale en catalyse. La spectroscopie de photoélectrons X permet d'accéder à la composition chimique de la surface d'un matériau à une profondeur de 10nm. Un faisceau de rayons X monochromatique bombarde la surface et des électrons de sous couche remontent à la surface et se dissipent dans le vide. Ces derniers sont collectés par un analyseur qui mesure leur énergie. On peut donc obtenir un spectre qui donne le nombre d'électrons en fonction de leur énergie de liaison. Le principe de cette technique d'analyse de surface est représenté sur la figure 2.28.

L'XPS s'avère donc être une technique de caractérisation qualitative. Cependant cette technique peut-être quantitative car l'aire des pics d'analyse est directement corrélée à sa proportion dans l'échantillon et l'on peut obtenir la composition atomique de l'échantillon.

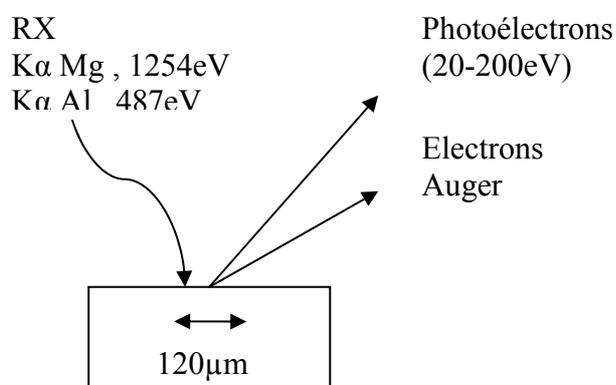


Figure 2.28. Principe de l'analyse par spectroscopie de photoélectrons X.

3

Influence de la macroporosité du support

3.1. Préambule

Un catalyseur est constitué d'une phase active, i.e. métallique, oxyde, sulfure, etc., déposée de manière homogène, de préférence sous forme de petites particules, sur la surface d'un support. Ses performances dépendent de plusieurs facteurs : (i) la dispersion des particules de la phase active qui conditionne ainsi le nombre de sites actifs pour la réaction visée, (ii) l'accessibilité des réactifs qui permet de réduire les problèmes de diffusion, néfaste à l'activité, ainsi un contrôle précis de la porosité du support s'avère un paramètre primordial, (iii) la force d'interaction entre les particules de la phase active et le support permettant de réduire les problèmes de désactivation par frittage de la phase active, (iv) l'absence de réactions parasites entre la phase active et le support. Le procédé d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre élémentaire est un procédé déjà fortement développé dans l'industrie depuis plusieurs décennies. Cependant, les performances du catalyseur, qui représente le cœur du procédé, doivent être améliorées. Le support qui fait partie intégrante du catalyseur joue un rôle déterminant pour les performances. En effet, les interactions physiques et chimiques avec les particules de la phase active conditionnent la stabilité catalytique. La morphologie structurale, la porosité et la surface spécifique sont également des paramètres déterminants. **Le support utilisé dans cette étude est à base de carbure de silicium dont les premières utilisations en catalyse ont été développées dans les années 1980¹.** Peu de matériaux sont susceptibles d'être des supports de catalyseurs ; les plus utilisés sont l'alumine, la silice et les charbons actifs. Depuis la seconde guerre mondiale, et malgré une recherche intensive dans le domaine, très peu de nouveaux supports ont été développés, les plus étudiés étant des zéolithes et autres mésoporeux, ainsi que le TiO_2 .

Keller^{2,3} et Nhut⁴ ont développé des catalyseurs actifs et sélectifs pour la réaction d'oxydation sélective du sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire (en mode continu et discontinu). Lors de leurs études, ils se sont attachés à employer du β -SiC, synthétisé au laboratoire ou au Centre de Recherche de Voreppe, Pechiney. Dans ce travail, tous les catalyseurs ont été préparés sur du β -SiC synthétisé, au centre de recherche de Sicat, sur des unités préindustrielles. Ce chapitre se proposera de mettre en avant l'effet de la

¹ M.J Ledoux., S. Hantzer, C. Pham-Huu, J. Guille, M. P Desaneaux, *Journal of Catalysis*, 114, (1988) 176.

² N. Keller, *Nouveau matériaux catalytiques supportés sur carbure de silicium pour la réaction d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre élémentaire*, PhD Dissertation, University of Strasbourg, France, 1999.

³ N. Keller, C.Pham-Huu, M.J. Ledoux, *Appl. Catal. A :Gen.* 217 (2001) 205.

⁴ J-M Nhut, *Réaction d'oxydation sélective de l'hydrogène sulfuré (H_2S) en soufre élémentaire*, PhD Dissertation, University of Strasbourg, France, 2003.

macroporosité du support pour la réaction d'oxydation du sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire.

3.1.1. Le carbure de silicium.

Le carbure de silicium de structure cubique β -SiC utilisé dans les travaux antérieurs a été synthétisé selon la méthode dite à **mémoire de forme** (ou *Shape Memory Synthesis*, SMS) au Centre de Recherche de Voreppe (CRV) de Pechiney ou au laboratoire. Les techniques de synthèse appliquées à l'échelle du laboratoire étaient rudimentaires mis à part la carburation. En effet, le précurseur (résine phénolique intimement mélangée à de la poudre de silicium micronisée) a été malaxée manuellement et extrudée sous pression à travers une filière pour obtenir des extrudés. La carburation a été réalisée dans un four tournant (prototype de laboratoire avec une production de l'ordre de quelques dizaines de grammes par heure) sous balayage dynamique d'argon. La vitesse de rotation ainsi que l'angle d'inclinaison du four sont parfaitement paramétrables.

Les extrudés obtenus après synthèse ont un diamètre moyen de 2 mm pour une longueur de 5 mm et une surface spécifique moyenne de **25 m²/g**. L'image optique de la *figure 3.1* donne une vue générale de la taille et de l'homogénéité des extrudés ainsi synthétisés par le CRV.



Figure 3.1. Image optique du carbure de silicium synthétisé selon la méthode à mémoire de forme (à l'échelle du laboratoire au CRV).

La distribution macroporeuse du β -SiC synthétisé au CRV est obtenue par intrusion de mercure et présentée sur la *figure 3.2*. Les résultats obtenus montrent que la distribution macroporeuse du support est relativement étroite et centrée autour de 0,1 μm .

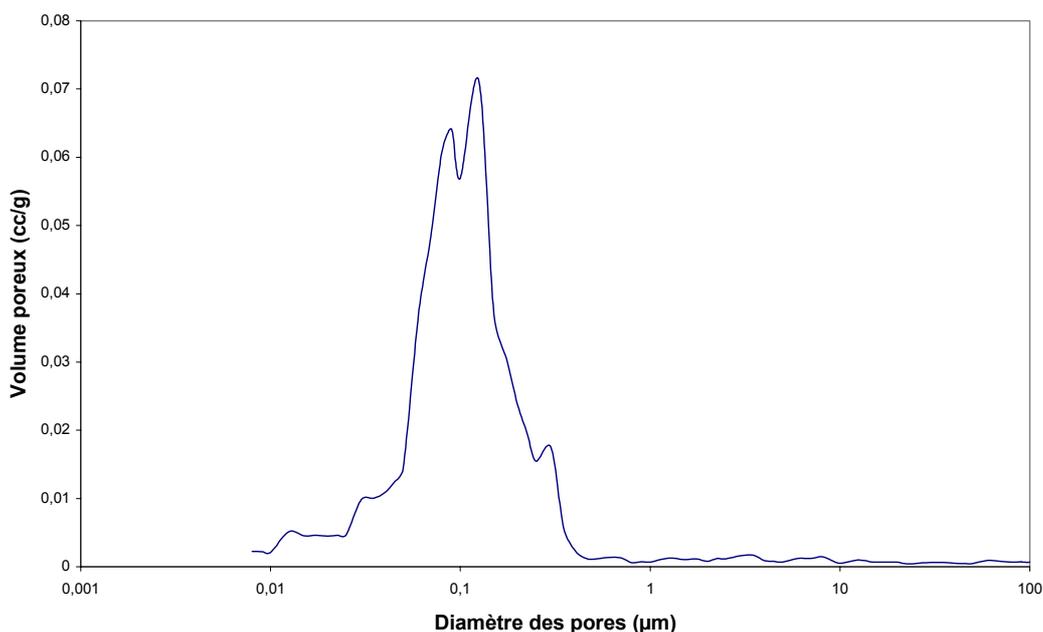


Figure 3.2. Distribution macroporeuse mesurée par intrusion mercure du β -SiC synthétisé au CRV. Le maximum des macropores est centré autour de 0,1 μm .

La surface spécifique du matériau, mesurée par adsorption de N_2 à la température de l'azote liquide, est de 25 m^2/g . Le volume poreux déterminé par la même méthode de mesure est de 0,16 cm^3/g . Le produit est essentiellement mésoporeux avec une taille de pore moyenne centrée autour de 27 nm et aucune microporosité n'est observée.

3.1.2. Mode d'imprégnation.

Les premiers résultats obtenus par Keller et coll.^{2,3} ont montré que le catalyseur le plus actif et le plus sélectif est celui à base de Fe_2O_3 , préparé par une imprégnation du volume poreux. Néanmoins, les tests réalisés dans le cadre de ces travaux ont essentiellement été réalisés à faible vitesse spatiale horaire, i.e. 600 et 850 h^{-1} . L'auteur a étudié l'effet du mode d'imprégnation. Ainsi, l'ajout d'un agent visqueux dans le solvant d'imprégnation a permis de modifier la dispersion de la phase active. Cette dernière est

² N. Keller, *Nouveau matériaux catalytiques supportés sur carbure de silicium pour la réaction d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre élémentaire*, PhD Dissertation, University of Strasbourg, France, **1999**.

³ N. Keller, C.Pham-Huu, M.J. Ledoux, *Appl. Catal. A :Gen.* 217 (**2001**) 205.

⁴ J-M Nhut, *Réaction d'oxydation sélective de l'hydrogène sulfuré (H_2S) en soufre élémentaire*, PhD Dissertation, University of Strasbourg, France, **2003**.

mieux dispersée et plus finement divisée à la surface du carbure de silicium. le catalyseur présente une forte conversion envers le sulfure d'hydrogène mais une moins bonne sélectivité. Le gain en activité s'explique par une meilleure dispersion de la phase active, augmentant de cette manière le nombre de sites actifs par unité de surface. Ainsi, pour le même nombre de moles de réactifs, davantage de sites actifs sont disponibles sur ce catalyseur que sur son homologue préparé sans agent visqueux. Malheureusement, la baisse de sélectivité est directement liée à la bonne dispersion de la phase active. Les particules actives se retrouvent sur toute la surface du solide et essentiellement dans les mésopores. Berben⁵ avait déjà souligné le rôle néfaste de la porosité pour la sélectivité des catalyseurs qu'il avait développé sur de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La mauvaise sélectivité du catalyseur préparé sur carbure de silicium est due à la localisation des particules de phase active situées dans la porosité du matériau ; les réactifs et les produits de réactions ont un trajet plus long à travers le solide catalytique. Ainsi le soufre formé par la réaction d'oxydation n'a pas le temps d'être évacué en dehors du matériau et s'oxyde par l'oxygène, en large excès dans le milieu.

Pour ces raisons, Nhut et coll.⁴ ont développé une technique d'imprégnation basée sur la dualité hydrophile/hydrophobe du support. Cette technique permet de déposer sélectivement la phase active à l'extérieur de la porosité, et de réduire ainsi les phénomènes de diffusion interne tout en favorisant une évacuation rapide du soufre formé. L'expulsion rapide du soufre limite ainsi les réactions secondaires responsables de la diminution de la sélectivité. Comme nous l'avons déjà signalé précédemment, le $\beta\text{-SiC}$ présente des zones hydrophiles à l'intérieur des mésopores dues aux défauts d'empilements (courbures des pores). Ces zones à forte densité de défauts sont plus réactives et s'oxydent donc plus facilement à l'air. Dans ce cas, la couche amorphe d'oxyde présente un caractère hydrophile dans la porosité alors que le reste du matériau est entièrement constitué de $\beta\text{-SiC}$ pur (c'est-à-dire sans couche d'oxyde) avec un caractère hydrophobe marqué (cf. Chapitre 2). Le cliché de microscopie électronique à transmission de la *figure 3.4* révèle le double caractère hydrophile/hydrophobe du $\beta\text{-SiC}$.

⁵ P.H. Berben, Selective oxidation of hydrogen sulphide to sulphur on alumina-supported catalysts, PhD Dissertation, Technical University of Utrecht, The Netherlands (1992).

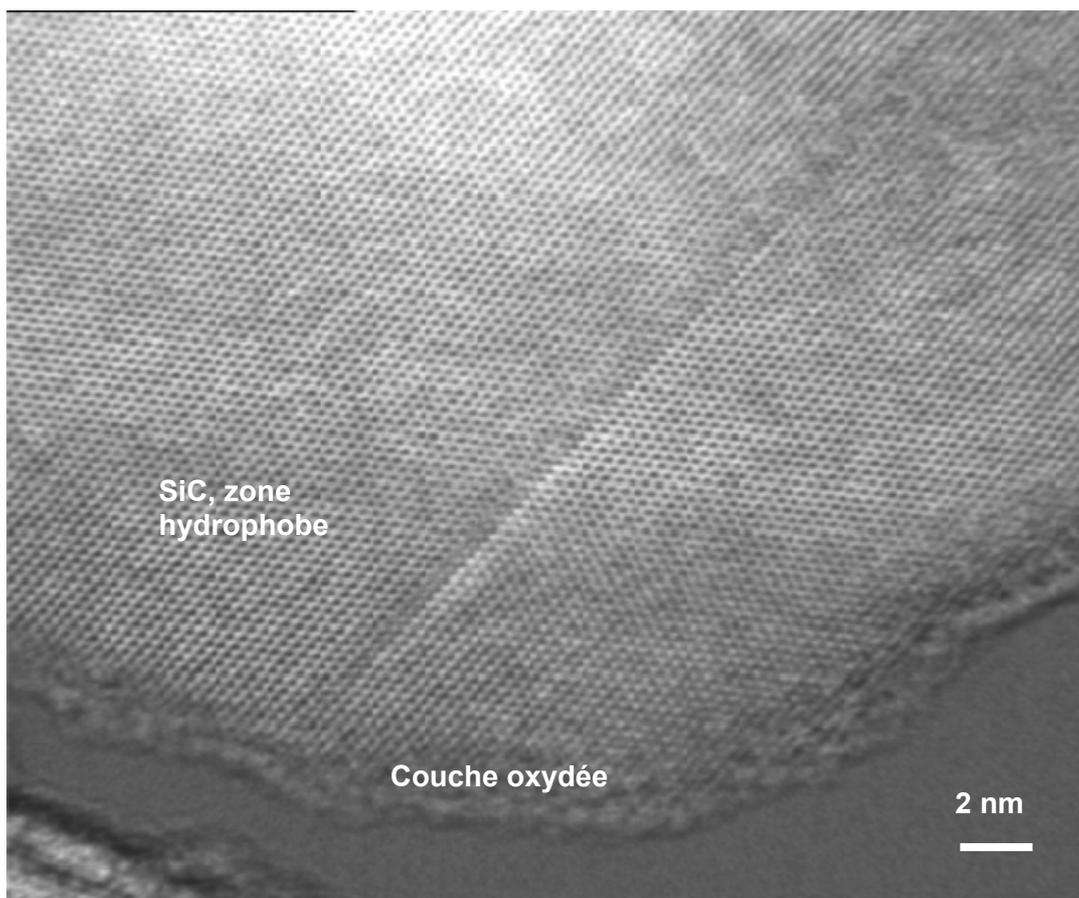


Figure 3.4. Cliché MET haute résolution de β -SiC montrant la présence d'une zone amorphe d'oxyde de silicium et/ou oxycarbure de silicium, avec une épaisseur de l'ordre de 3 à 5 nm de caractère hydrophile et une zone hydrophobe essentiellement constituée par des plans à bas indice de Miller difficilement oxydables.

Ce double caractère hydrophile/hydrophobe du support permet de déposer sélectivement des particules de Fe_2O_3 , à l'extérieur de la mésoporosité par une méthode d'imprégnation dite « biphasique » qui sera décrite dans le paragraphe 3.3. Le support est dans un premier temps mouillé avec de l'eau pour remplir (ou recouvrir) les zones hydrophiles du β -SiC, puis par une imprégnation goutte à goutte, on dépose une solution benzénique de triacétylacétonate de fer (III). Les deux solvants n'étant pas miscibles, les particules de fer vont se retrouver sur des zones hydrophobes (à l'extérieur des mésopores). Après évaporation du benzène, une étape d'étuvage et de calcination sous air permet de dégrader le ligand *acac* et de transformer le sel précurseur en son homologue oxyde.

Le catalyseur synthétisé par Nhut (Fe_2O_3 -1%/SiC) présente une bonne dispersion de la phase active, les particules bénéficiant d'une taille centrée autour de 5 nm. La taille relativement faible des particules d'oxyde semble en contradiction avec la surface d'un solide peu réactif (les zones hydrophobes sont constituées essentiellement par des plans denses

de β -SiC). Le β -SiC développe des interactions particulières avec la phase active déposée pour constituer une excellente dispersion et ce, malgré le caractère hydrophobe peu réactif de la surface du support.

3.1.3. Performances catalytiques.

Les tests catalytiques ont été réalisés sur un micro pilote similaire à celui décrit dans le Chapitre 2. Les conditions opératoires sont les suivantes :

Masse du catalyseur	1.6g
Volume	2.5 mL
Température	180-200-230°C
Concentration d'H₂S	1 vol. %
Concentration d'oxygène	2.5 vol. %
Concentration de la vapeur d'eau	30 vol. %
Rapport molaire O₂/H₂S	5
Temps de contact (non normalisé)	3 s
Vitesse spatiale horaire, VSH	1200 h ⁻¹

Il est à noter que durant les cinq premières heures de réaction, le catalyseur a été activé à une vitesse spatiale horaire relativement faible de 860 h⁻¹ (TPN). Ensuite la vitesse spatiale horaire est augmentée à 1200 h⁻¹, afin de reproduire les conditions opérationnelles d'une unité industrielle. Les résultats catalytiques obtenus en fonction du temps sous flux sont présentés sur la *figure 3.5*. Le catalyseur montre un comportement extrêmement actif, sélectif et stable pour toute la durée du test. En effet, à une vitesse spatiale horaire de 1200 h⁻¹ (VSH d'une unité industrielle) et à une température réactionnelle de 230°C, la conversion est quasi-totale (99.9%) pour une sélectivité de 95-96%. A ce stade, il est important de rappeler que les travaux ayants conduits à la commercialisation du catalyseur Superclaus indiquent un rendement en soufre de 85-90% pour des conditions plus douces.

Après environ 500 heures sous ce régime, les auteurs ont fait subir au catalyseur des fluctuations en température afin d'observer la stabilité de la phase active ainsi formée en fonction des températures de réaction. La température de réaction est d'abord abaissée à 200°C puis à 180°C. Le catalyseur est testé dans les conditions initiales de température, i.e. 230°C, entre chaque excursion vers les basses températures.

A 200°C, la conversion du sulfure d'hydrogène chute progressivement jusqu'à une valeur inférieure à 70% ; la sélectivité s'en voit légèrement améliorée. La diminution progressive de conversion montre un effet d'empoisonnement de la phase active par du soufre condensé ; celui-ci n'est pas évacué en dehors des macropores du matériau, comme le montre l'étude réalisée par Steijns⁶. En effet, l'auteur affirme que jusqu'à une température de 200°C, le soufre reste dans la porosité des solides poreux. En augmentant la température à 230°C, l'activité catalytique est totalement récupérée, ce qui indique que la désactivation observée précédemment est totalement réversible et confirme en partie l'hypothèse avancée (encapsulation des sites actifs par du soufre condensé).

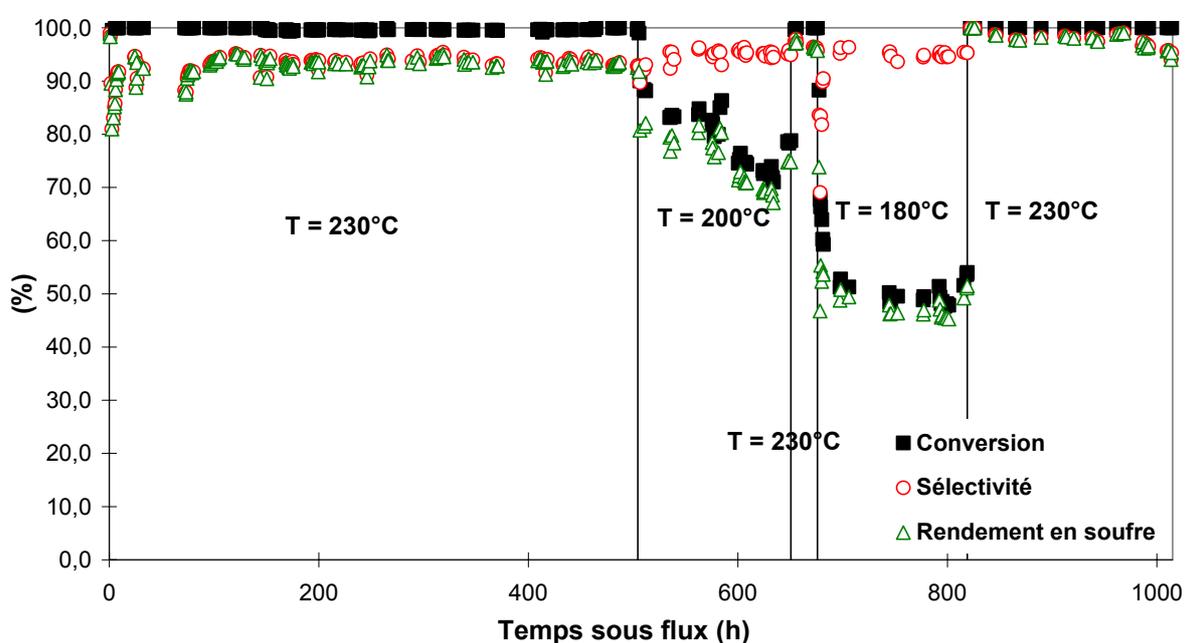


Figure 3.5. Résultats catalytiques acquis sur un catalyseur Fe₂O₃-1%/SiC, obtenu par imprégnation biphasique. L'effet de la température de réaction sur l'activité catalytique a été évalué ; la désactivation à basse température due à l'empoisonnement du soufre condensé est totalement réversible.

A une température de 180°C, la chute de conversion de l'H₂S est plus immédiate et un seuil de conversion est atteint aux alentours des 45% de rendement en soufre. La température de vaporisation du soufre est d'environ 444°C et on comprend aisément qu'à 180°C, la totalité du soufre formé par la réaction ne puisse pas être évacuée de la surface du catalyseur. Cela entraîne une perte de l'activité par blocage partiel des sites actifs même

⁶ M. Steijns and P. Mars, *J. Cat.*, 35 (1974).11.

lorsque ces derniers se trouvent hors de la porosité du support. Lorsque l'on repasse à une température de 230°C, l'activité catalytique est retrouvée voire améliorée.

Nhut et coll. ont par ailleurs montré la stabilité du catalyseur lorsque ce dernier était soumis à une succession de phases d'arrêt et d'amorçage du micropilote simulant ainsi un arrêt sur une unité en fonctionnement. Une fois de plus, la phase active ne semble pas être affectée par ces modifications opérationnelles.

D'autres résultats ont également montré que le catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-1\%/SiC}$ pouvait opérer à de fortes vitesses spatiales horaires (VSH = 3600 h⁻¹) sans désactivation.

La forte activité catalytique a été attribuée aux qualités intrinsèques du $\beta\text{-SiC}$, à savoir sa forte **conductivité thermique**. L'homogénéisation de la température dans le grain permet d'éviter la formation de points chauds. Ceux-ci sont à l'origine du frittage des phases actives et sont aussi responsables de la perte de la sélectivité en soufre car ils conduisent aux réactions secondaires pour donner du SO_2 . L'inertie chimique du $\beta\text{-SiC}$ ne nécessite pas une passivation de la surface et ne génère pas de réactions parasites. Par ailleurs, le matériau n'est pas attaqué par le flux réactionnel (corrosif et acide) et reste stable sous flux. L'existence d'interactions particulières entre la surface du support à base de SiC et les particules de la phase active a été envisagée. Néanmoins, les résultats obtenus durant les travaux ultérieurs n'ont pas permis de mettre en évidence cette hypothèse sans ambiguïtés. Des études exploratoires réalisées dans le cadre de cette thèse, cf. Chapitre 6, permettront d'avoir un aperçu de ce phénomène en comparant les sélectivités d'une même phase active : la première déposée sur du $\beta\text{-SiC}$ et la seconde sur de la $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Nhut et coll. se sont basés sur les travaux de Keller pour développer un catalyseur stable et actif à base de $\beta\text{-SiC}$ synthétisé, selon la méthode à mémoire de forme (procédé de laboratoire au Centre de Recherche de Voreppe de Pechiney). La phase active est déposée par imprégnation biphasique de triacétylacétonate de fer, afin de déposer les particules actives à l'extérieur des mésopores du matériau. Le catalyseur montre un comportement actif, sélectif et stable sous flux avec un rendement en soufre moyen de 95% (soit < 10 ppm d' H_2S et 300 ppm SO_2 en sortie de réacteur). La forte sélectivité est attribuée à une meilleure évacuation du soufre formé hors de la zone réactionnelle, permettant de réduire les réactions secondaires conduisant à la formation de SO_2 . Combiné à deux réacteurs Claus, un tel catalyseur pourrait ramener à 99.9% l'efficacité de récupération en soufre.

Objectif

Tout d'abord, il convient de rappeler que lors de l'étape de pré-industrialisation, il n'est pas rare de voir le même produit changer de performance lors de son passage du laboratoire vers l'étape de pré-industrialisation. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la production fait appel à des matières premières et à des conditions opérationnelles qui sont souvent loin de celles utilisées dans les synthèses de laboratoire. En effet, la nature des impuretés présentes dans les matières premières est fortement modifiée (coût de revient). Les conditions de fabrication sont également modifiées ; on observe un changement de dimensions du matériel de laboratoire contre celles d'une unité de fabrication de pré-industrialisation. Beaucoup de produits prometteurs ayant d'excellentes performances n'ont pas vu le jour. Cela est principalement dû aux contraintes d'extrapolation (essentiellement budgétaires) non pressenties au laboratoire.

L'objectif de la présente étude est de développer un catalyseur actif, sélectif et stable pour la réaction de désulfuration citée, non plus sur un support fabriqué au laboratoire mais à partir d'un support synthétisé dans des conditions de pré-industrialisation. Cette synthèse tient compte des contraintes liées à la simplicité de fabrication, de la reproductibilité et par conséquent du coût de revient. Le but de l'étude est de trouver le meilleur compromis entre les paramètres de contraintes économiques et une activité catalytique aussi élevée que possible. La stabilité devra aussi être la plus élevée en vue de la construction, dans un futur proche, d'une unité de démonstration fonctionnant avec un catalyseur à base de β -SiC. Les recherches ont portées essentiellement sur l'influence de la porosité du support et sur les performances catalytiques. Les paramètres de synthèse du carbure de silicium sont constamment réajustés en fonction des résultats catalytiques afin de trouver les conditions optimales.

3.2. Le support

Le support testé est fourni par le Centre Technique de Sicat (CTS) et sa synthèse est la suivante : un mélange de noir de carbone et de résine phénolique est intimement malaxé à l'aide d'un mélangeur planétaire ; une quantité connue de silicium micronisé (3 μm) est ensuite ajoutée à ce mélange dans le mélangeur planétaire afin d'obtenir une pâte homogène contenant du carbone, du silicium et la résine ; cette dernière joue alors le rôle de liant et s'avère également une source d'oxygène et de carbone supplémentaire pour la synthèse du SiC. En effet, cette résine phénolique conduit à environ 40% de carbone après

graphitisation. Les quantités de produits sont calculées de manière à carburer tout le silicium. Pour s'assurer de la consommation totale du silicium, un excès de noir de carbone est ajouté. Ce dernier sera éliminé après carburation par une étape de combustion. La pâte est ensuite extrudée à travers une extrudeuse bi-vis avec un diamètre de sortie de 2 mm. Le cylindre de sortie est coupé à intervalles réguliers, à l'aide d'un système de coupe constitué d'un fil métallique en rotation continue, donnant des extrudés de 2 mm de diamètre et d'une longueur de 5 à 6 mm. Les extrudés sont ensuite étuvés sous air à une température d'environ 150°C pendant 3 h afin de réaliser la réaction de polymérisation de la résine. Le solide obtenu est carbonisé à 500°C sous gaz inerte (cette étape permet non seulement de carboniser la résine mais aussi de dégager tous les composés organiques volatiles). La carburation sous flux d'argon se fait à une température de 1300°C pour obtenir du β -SiC. Le β -SiC brut est calciné sous air à 800°C pendant 2 h pour ôter les résidus de carbone en excès.

3.3. La préparation des catalyseurs.

Dans ce paragraphe, nous décrivons la préparation de catalyseurs supportés sur du β -SiC synthétisé par un procédé pré-industriel. Par souci de comparaison avec les résultats précédents, le précurseur de la phase active, la charge de cette dernière et le mode d'imprégnation, ont été rigoureusement reproduits selon les travaux de Nhut et coll.^{4,7}. Les paramètres de l'imprégnation (en mode bi-phasique) des catalyseurs sont consignés dans le *tableau 3.1*.

Masse de β-SiC	20 g
Précurseur de Fe_2O_3	triacétylacétonate de fer $Fe(acac)_3$, Fluka
Charge de fer	1,5% pour obtenir 1%
Masse de sel de fer	2.2 g
Mode d'imprégnation	Bi-phasique
Solvants	Eau-Benzène
Volume d'eau*	Saturation des pores
Volume de benzène*	10 mL

* le volume de ces solvants est variable selon le type de β -SiC utilisé (porosité variable).

⁴ J-M Nhut, *Réaction d'oxydation sélective de l'hydrogène sulfuré (H_2S) en soufre élémentaire*, PhD Dissertation, University of Strasbourg, France, **2003**.

⁷ C. Pham-Huu, N. Keller, M.J. Ledoux, J.-M. Nhut, L. Pesant et C. Estounes, Demande de Brevet Français N° 02 08635, déposé par Pechiney, **2002**.

Tableau 3.1. Paramètres de l'imprégnation en mode biphasique des catalyseurs utilisés dans la réaction de désulfuration.

Le protocole de préparation des catalyseurs Fe_2O_3 -1%/SiC (biphasique) est présenté sur la figure 3.6.

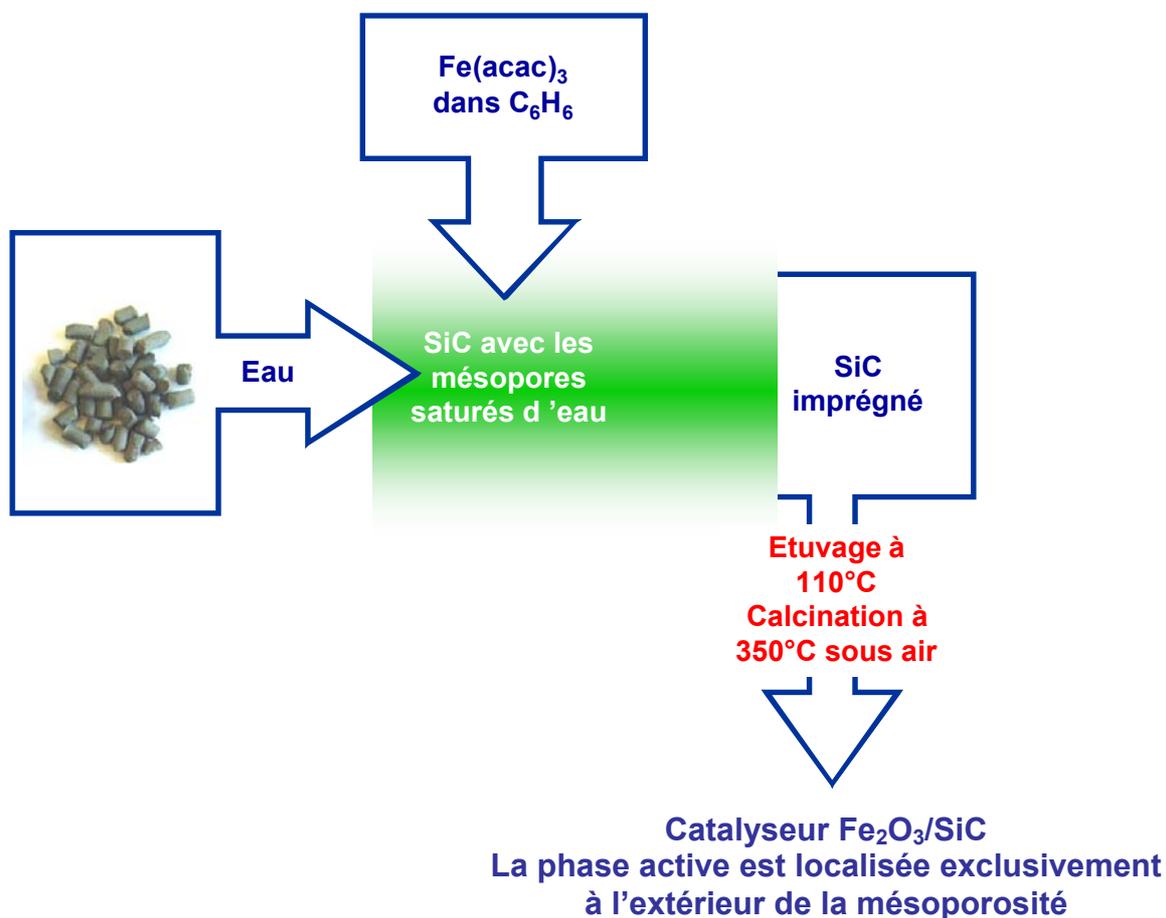


Figure 3.6. Protocole utilisé pour la préparation des catalyseurs à base de SiC par la méthode d'imprégnation dite bi-phasique.

La dégradation thermique du ligand acétylacétonate a été suivie par analyse thermo gravimétrique et thermo différentielle, cf *figure 3.7*. L'analyse de la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température montre que la dégradation du ligand acétylacétonate est terminée à 350 °C. Après calcination sous air à 350°C, seule la phase oxyde de fer correspondante (hématite) est présente sur le β -SiC.

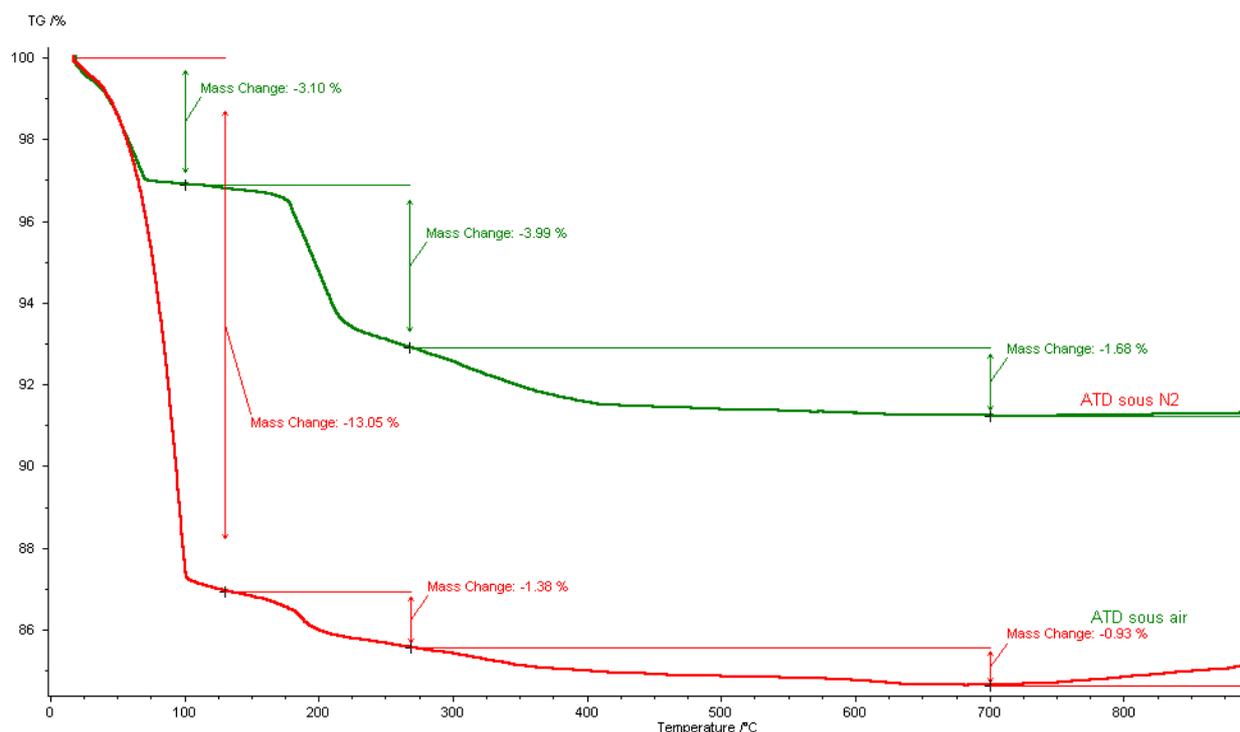


Figure 3.7. ATD de Fe_2O_3 -1%/SiC obtenu par imprégnation biphasique et avec du triacétylacétonate de fer comme précurseur d'oxyde de fer.

3.4. La procédure du test catalytique.

Les tests catalytiques ont été réalisés dans le micropilote du laboratoire sur une masse de 1,5 g de catalyseur, donnant un volume apparent de matériau variable selon la densité du β -SiC employé. Tous les paramètres réactionnels ont été variés au cours des différents tests. Nous pouvons tout de même rappeler quelques valeurs standard pour comparer les différents β -SiC étudiés.

Masse de catalyseur	1,5 g
Volume apparent de catalyseur	2 à 2.5 mL
Température de réaction	180 à 230°C
Vitesse spatiale horaire volumique	700 à 3600 h ⁻¹
[H ₂ S]	1%
[O ₂]	2.5%
[H ₂ O]	30%
[O ₂] / [H ₂ S]	5

Tableau 3.2. Conditions réactionnelles utilisées lors des tests catalytiques sur un micropilote du laboratoire fonctionnant en mode isotherme.

De manière générale, après le chargement du catalyseur dans le réacteur, une montée en température sous hélium est réalisée jusqu'à 180°C (reproduisant ainsi la température à laquelle les gaz sortent du dernier réacteur Claus). A cette température, le mélange réactionnel (H₂S et O₂, H₂O) est admis dans le réacteur. La vapeur d'eau est amenée par bullage d'un flux d'hélium à travers un saturateur d'eau maintenue à une température d'environ 85 °C. Il est à noter que tous les tests sont réalisés en présence d'environ 30 % en volume de vapeur d'eau. Cette vapeur d'eau est issue des réactions de désulfuration dans les unités Claus et a une influence non négligeable sur les performances catalytiques du catalyseur à cause de l'existence des phénomènes d'adsorption compétitifs sur les sites actifs. La plupart des tests laboratoires sont réalisés en absence de vapeur d'eau et par conséquent, entraînent une surestimation de l'activité des catalyseurs testés. La température du réacteur est alors augmentée jusqu'à 230°C (pente de chauffe de 10°C/min).

La première analyse par chromatographie en phase gazeuse des effluents de réaction se fait 30 minutes après l'admission du mélange réactionnel sur le lit catalytique. Ce temps permet au mélange réactionnel de balayer l'ensemble des volumes du micropilote. Le soufre condensé en sortie de réacteur est fondu régulièrement à une température variant de 230 à 250 °C. Il est ensuite stocké dans un réservoir situé en dessous de la ligne de sortie du réacteur afin d'éviter tout problème de bouchage de ce dernier. L'eau condensée et le soufre liquide peuvent être évacués en dehors du réservoir par un système de robinet rodé. Lorsque des tests de longue durée sont réalisés et notamment à haute vitesse spatiale horaire, des fils chauffants, reliés à un programmateur électronique, sont enroulés autour de la zone froide (de sortie) du réacteur, permettant au soufre condensé d'être fondu de manière régulière et automatisée.

3.5. Influence de la distribution poreuse.

L'étude consiste à déterminer l'influence de la porosité (méso- et macropores) du support ainsi que la surface spécifique sur l'activité de désulfuration. En fonction des résultats catalytiques, des modifications ont été apportées à la synthèse du support afin d'optimiser le couple support/activité désulfurante. En effet, la porosité du support joue un rôle significatif dans le maintien de l'activité. La réaction se fait à partir d'un mélange entièrement gazeux (H_2S , O_2 , vapeur d'eau et flux porteur) et forme un mélange de plusieurs phases. On peut dénombrer en phase gazeuse les réactifs n'ayant pas réagi, les produits (soufre vapeur et SO_2) et flux porteur gazeux. La phase solide est constituée par le catalyseur. On peut également envisager en phase liquide, du soufre fondu et de l'eau qui pourrait être condensée dans les pores du catalyseur. La forme et la taille des pores peuvent entraîner une mauvaise évacuation du soufre, provoquant ainsi une lente désactivation par encapsulation des sites actifs. La porosité joue également un rôle essentiel dans le maintien de l'activité désulfurante, en favorisant ou non les phénomènes de diffusion des réactifs vers les sites actifs et l'évacuation des produits hors du lit catalytique, dans le but de réduire les réactions secondaires. La surface spécifique du support, quant à elle, permet une meilleure dispersion de la phase active, réduisant ainsi les phénomènes de frittage néfastes à l'activité catalytique. Pour ces raisons, les micropores sont à proscrire car ils engendreraient les phénomènes de diffusion (perte de sélectivité) sus cités. Les résultats catalytiques obtenus permettent d'orienter les paramètres de synthèse du support afin d'aboutir à un support présentant les paramètres structuraux optimum pour la réaction visée, tout en respectant les contraintes industrielles, à savoir une méthode de synthèse la plus simple et la plus reproductible possible.

Pour une meilleur lisibilité, les différents supports à base de β -SiC vont être notés de la manière suivante : X/Ymm; Z m^2/g , où X représente le diamètre de l'extrudé (mm), Y la longueur de l'extrudé (mm) et Z la surface spécifique du support avant dépôt de la phase active (m^2/g).

3.5.1. Extrudés 2/5 mm ; 20 m^2/g .

Les premiers tests d'évaluation ont été réalisés sur un lot de support ayant les caractéristiques suivantes : extrudés de 2 x 5 mm avec une surface spécifique de 20 m^2/g ; ils sont présentés sur la *figure 3.8*.



Figure 3.8. Image optique des extrudés 2/5mm ; 20m²/g.

Le diagramme de diffraction des rayons X présenté sur la *figure 3.9* montre la présence de la phase β -SiC pure et confirme ainsi l'absence des réactifs de départ et des produits d'oxydation, i.e. Si ou SiO₂, après la synthèse et la décarbonisation.

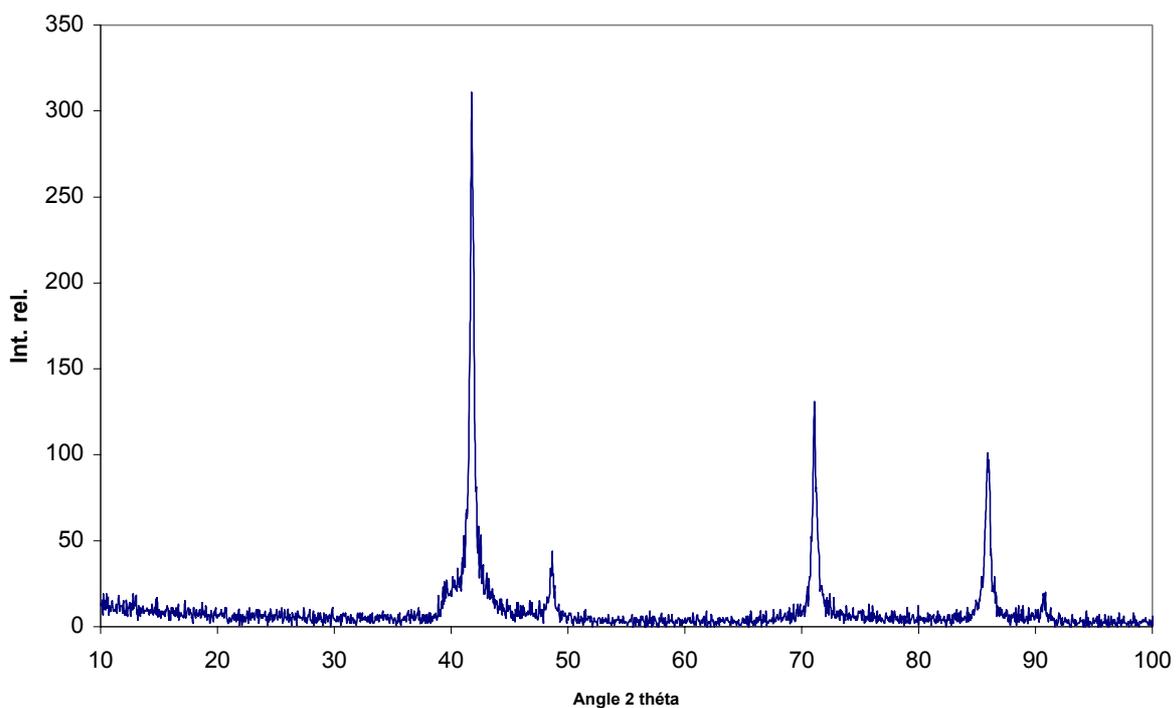


Figure 3.9. Diagramme des rayons X du support 2/5 ; 20 m²/g. Parallèlement aux raies de diffraction de la phase β -SiC cristallisée dans un système cubique (3C), on observe également un faible épaulement vers 40° en angle deux théta. Cet épaulement est dû à la présence d'une grande quantité de fautes d'empilement dans le β -SiC le long de son axe de croissance (111).

3.5.1.1. La distribution macro et méso poreuse.

La macroporosité mesurée par intrusion de mercure nous indique un volume macroporeux cumulé de $0.31 \text{ cm}^3/\text{g}$ se situant dans la moyenne des volumes poreux cumulés des support traditionnels. La taille des macropores, déterminée par l'intrusion de mercure, est centrée autour de $0.045 \mu\text{m}$ contre $0.1 \mu\text{m}$, pour le β -SiC synthétisé à l'échelle du laboratoire au CRV testé dans les travaux précédents. La *figure 3.10* présente la distribution macroporeuse du matériau.

La distribution mésoporeuse, obtenue par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide, s'étend de 5 à 70 nm avec un maximum centré vers 24 nm. Le volume poreux cumulé des pores de 3 à 100 nm est de $0,14 \text{ cm}^3/\text{g}$. Les calculs utilisant la méthode t-plot⁸ indiquent l'absence totale de micropores dans le solide.

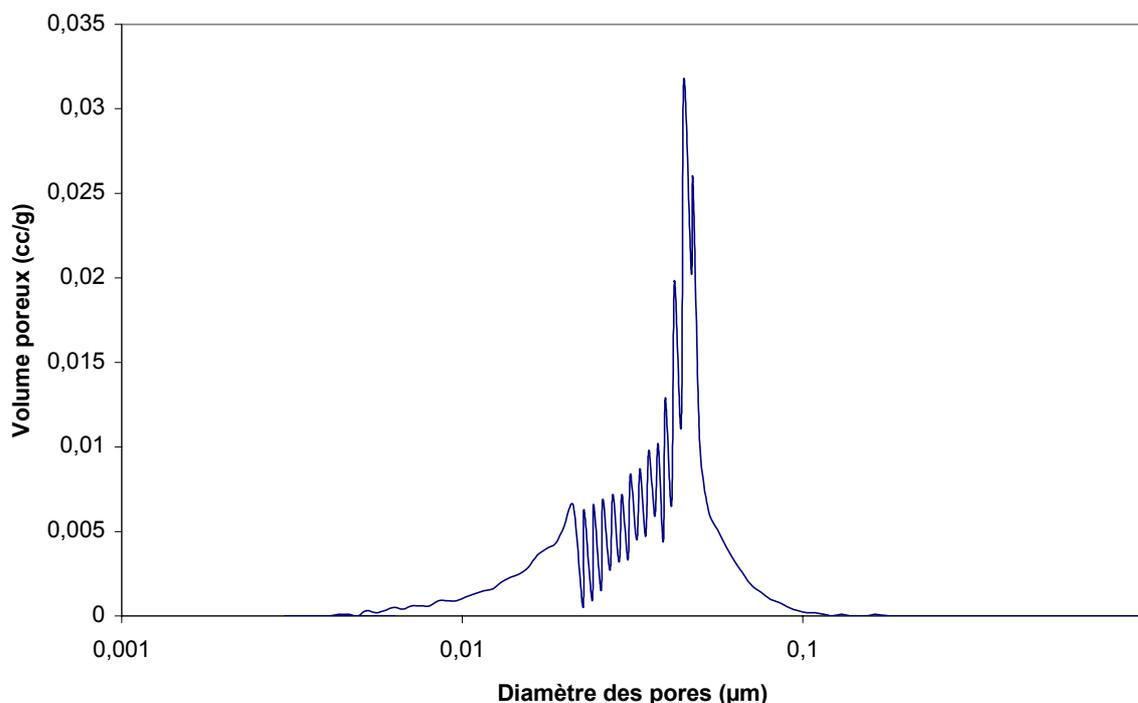


Figure 3.10. Distribution macroporeuse obtenue par intrusion de mercure de l'échantillon 2/5 ; $20 \text{ m}^2/\text{g}$ montrant une forte proportion de macropores située autour de $0,045 \mu\text{m}$.

La phase active a été déposée par imprégnation bi-phasique eau/benzène comme décrit précédemment, avec une charge de 1% en masse de fer par rapport à la masse du support. La taille moyenne des particules d'oxyde de fer observée par microscopie électronique à transmission, est autour de 2 à 3 nm (*Figure 3.11*). La dispersion des

⁸ R.S.H. Mikhail, S. Brunauer, E.E.Bodor, J. Coll. Int. Sci., 26 (1968) 45.

particules de Fe_2O_3 , estimée par une analyse statistique par microscopie électronique à transmission, est relativement homogène indiquant ainsi que, malgré une forte inertie chimique, le SiC est capable de présenter des interactions relativement fortes avec le sel précurseur de la phase active lors des étapes de traitement thermique. La forte interaction observée pourrait être attribuée à la présence de défauts sur la surface externe du support, défauts représentant les sites d'accueil pour les particules de la phase active. Néanmoins, l'image MET du catalyseur (Figure 3.11) indique la présence d'une très fine couche amorphe (1 nm) se situant entre la particule de Fe_2O_3 et le SiC cristallisé. Cette couche amorphe a une épaisseur nettement plus faible que celle observée dans les pores du support, i.e. 1 nm au lieu de 3 à 5 nm, ce qui indiquerait qu'elle pourrait se former et être catalysée par la présence de la phase active, lors de l'étape de calcination du catalyseur et non lors de l'étape de synthèse du support. Apparemment, c'est cette fine couche amorphe qui est responsable, du moins en partie, de la forte dispersion des particules de la phase active sur la surface du support. L'analyse fine des particules de la phase oxyde n'est pas possible à cause de la faible résolution latérale du microscope et ne nous permet pas de voir si la particule est purement oxyde ou non. De plus, la faible taille et la faible charge de la phase active ne permettent pas sa caractérisation par la technique de diffraction des rayons X, nous privant ainsi de l'accès à la nature exacte des phases cristallines présents sur le catalyseur.

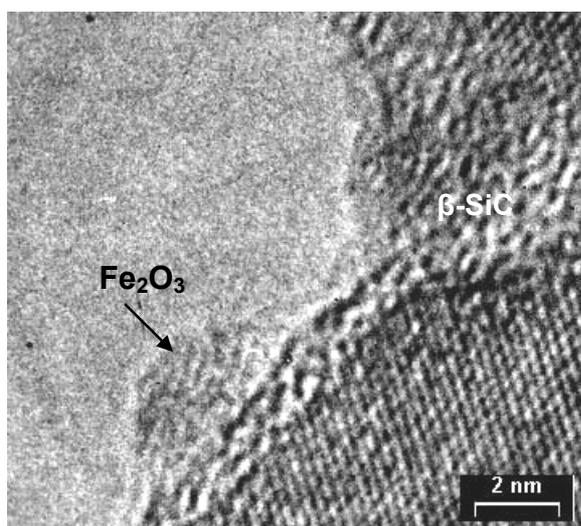


Figure 3.11. Cliché obtenu par microscopie électronique à transmission du catalyseur 2/5 ; $20\text{m}^2/\text{g}$. La présence d'une très fine couche amorphe située entre la particule de Fe_2O_3 et le SiC cristallisé semble être à l'origine de la forte dispersion de la phase active. La forme légèrement facettée de la particule d'oxyde de fer semble confirmer l'existence d'interactions entre le support et la phase active. Dans le cas contraire, on devrait s'attendre à des particules de forme plus sphérique.

3.5.1.2. L'activité catalytique

L'évolution de la conversion, de la sélectivité et du rendement en soufre au cours du temps sous flux est reportée sur la *figure 3.12*. La vitesse spatiale est fixée à 600 h^{-1} pour la période d'activation (période durant laquelle les particules d'oxyde de fer ont été transformées par les réactifs en une phase oxysulfure de fer, cf. Thèse N. Keller). Durant cette période, la conversion est totale et la sélectivité atteint 86%. Il est à noter que la sélectivité en soufre observée dans ce travail est de loin inférieure à celle observée auparavant sur le même type de support à base de $\beta\text{-SiC}^4$. Il semblerait que la faible sélectivité observée est directement liée à l'existence des réactions secondaires entre le soufre formé et l'oxygène présent en excès dans le mélange réactionnel. Apparemment, la porosité ou autrement dit l'ouverture des macropores du support n'est pas assez grande pour permettre une rapide évacuation des vapeurs de soufre formées hors de la zone catalytique. De ce fait, une partie du soufre formé a été oxydée par de l'oxygène en SO_2 , diminuant ainsi la sélectivité du procédé. En tenant compte du fait que le diamètre des extrudés testés dans les travaux précédents et celui des extrudés testés dans ce travail est identique, nous pouvons exclure les problèmes de diffusion externe des réactifs et produits. La cause principale de la faible sélectivité observée ne pourrait être dans ce cas attribuée qu'à une mauvaise distribution poreuse du support, favorisant la rétention des produits de réaction. Par conséquent, les réactions secondaires sont favorisées, et particulièrement à cette faible vitesse spatiale des réactifs.

Pour tester l'efficacité du catalyseur, une incursion à plus haute vitesse spatiale a été réalisée (2000 h^{-1}). A forte vitesse spatiale horaire, la sélectivité en soufre est légèrement améliorée tout en restant cependant en dessous des sélectivités déjà observées sur les catalyseurs laboratoires. De plus, nous constatons que l'activité du catalyseur diminue progressivement selon une courbe caractéristique de désactivation. La chute en conversion est significative et passe de 96% à 80% en une centaine d'heures. La désactivation pourrait être due à différentes causes : (i) un frittage de la phase active ou (ii) une encapsulation des sites actifs. En tenant compte du fait que l'état de surface des supports laboratoires et préindustriels est similaire, on devrait pouvoir éliminer la première cause de désactivation, i.e. frittage de la phase active, du moins pour un faible temps sous flux. La désactivation par une encapsulation progressive des accès des sites actifs, semble plus probable dans ce cas de figure. A forte vitesse spatiale, la quantité de soufre formé par unité de temps est plus élevée, entraînant par conséquent la possibilité d'un stockage lent du soufre, probablement

⁴ J-M Nhut, *Réaction d'oxydation sélective de l'hydrogène sulfuré (H_2S) en soufre élémentaire*, PhD Dissertation, University of Strasbourg, France, 2003.

liquide, dans les pores du catalyseur. Ce poison s'accumule progressivement et diminue l'accessibilité des sites actifs aux réactifs.

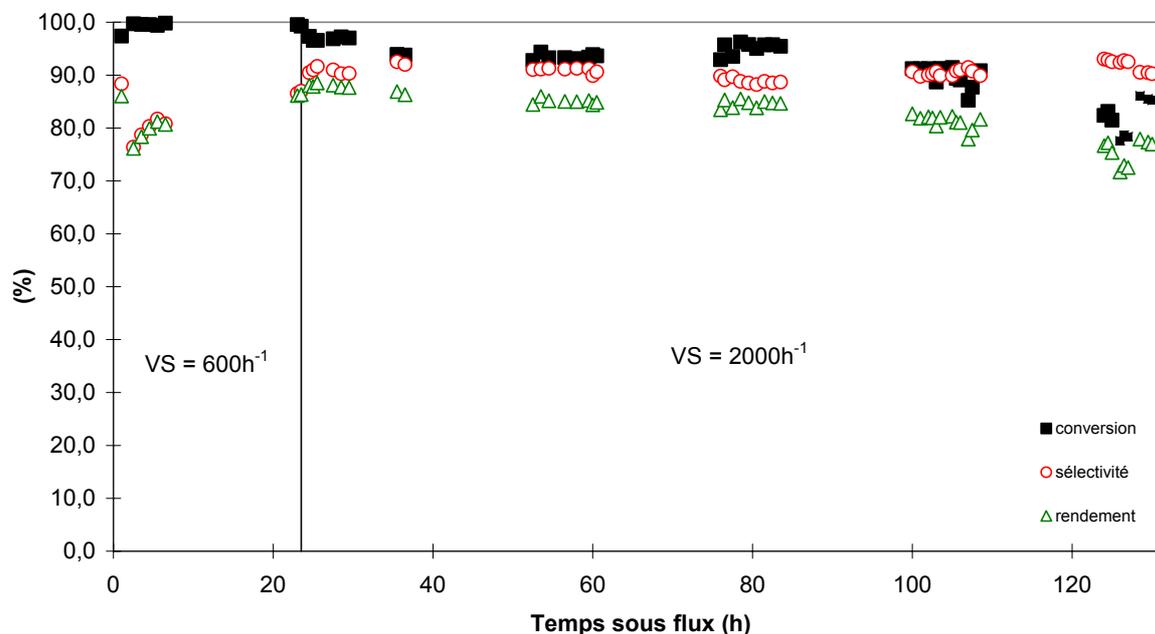


Figure 3.12. Evolution au cours du temps de la conversion d' H_2S , de la sélectivité en soufre et du rendement global pour le catalyseur 2/5 mm ; 20 m^2/g .

A ce stade du travail, l'hypothèse suivante pourrait être avancée pour expliquer la désactivation sous forte vitesse spatiale : le support industriel ne présente pas un système de pores adéquat pour permettre un approvisionnement suffisant des réactifs et une évacuation rapide des produits de réaction, provoquant ainsi un bouchage progressif des sites actifs. Le plus faible diamètre des macropores du support industriel par rapport à son homologue laboratoire pourrait être une cause de la faible sélectivité et de la désactivation observées (la macroporosité du support développé au Centre de Recherche de Pechiney est centré autour de 0.1 μm).

Afin de vérifier l'hypothèse avancée ci-dessus, nous avons effectué un broyage des extrudés précédents pour obtenir un nouveau support présentant une granulométrie environ 7 à 8 fois plus faible. La plus faible granulométrie ainsi obtenue permet de vérifier si la réaction est limitée par la diffusion des réactifs et des produits. Le broyage du support permet également de vérifier si, sur le support industriel, le réseau macroporeux n'a pas été partiellement bouché, i.e. présence de pores fermés, et de ce fait, de modifier de manière importante l'accessibilité des réactifs et l'évacuation des produits.

3.5.2. Grains 250-400 μm ; 21 m^2/g .

Les extrudés 2/5 ; 20 m^2/g ont été broyés puis, la fraction de grains comprise entre 250 et 400 μm a été récupérée (cf. figure 3.12). On observe une légère augmentation de la surface spécifique passant de 20 m^2/g à 21 m^2/g . Le diagramme de diffraction des rayons X est identique à celui de son homologue extrudé.



Figure 3.12. Image optique du support 250-400 μm ; 21 m^2/g obtenu après broyage et tamisage du support 250-400 μm ; 21 m^2/g

3.4.2.1. La distribution mésoporeuse.

Les grains 250-400 μm ; 21 m^2/g présentent un volume poreux cumulé de 0.16 cm^3/g , la distribution mésoporeuse est représentée sur la figure 3.13. Elle est obtenue par la désorption BJH. La taille des pores (leur diamètre) s'étend de 5 à 85 nm, avec une taille moyenne calculée de 24 nm. Nous constatons que la distribution mésoporeuse est identique entre les deux supports (extrudés contre grains), indiquant que le broyage n'a pas d'influence sur la taille et la distribution des mésopores.

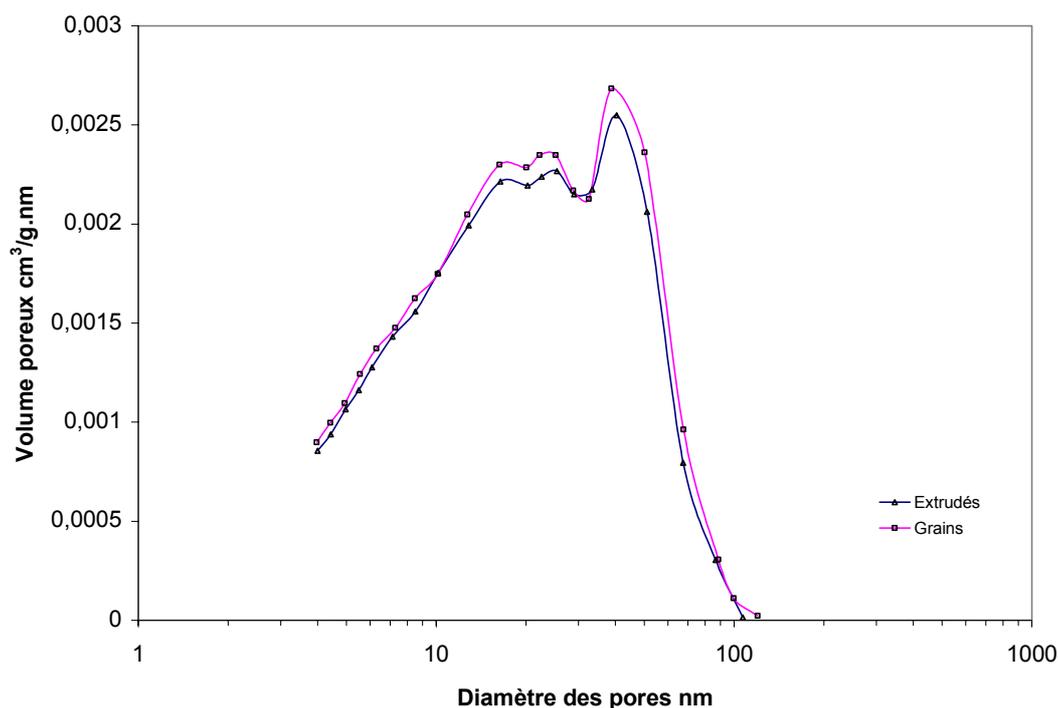


Figure 3.13. Distribution mésoporeuse du support 250-400 µm ; 21 m²/g, comparée avec son homologue sous forme d'extrudé. Les résultats observés indiquent que le concassage n'a pas d'influence sur la distribution mésoporeuse. Cela est probablement dû au fait que le réseau de mésopores est bien ouvert après la synthèse et la calcination.

Aucune différence de mésoporosité n'est observée car cette dernière est générée par le dégagement de CO lors de la réaction $\text{SiO} + \text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{CO}$. La formation de monoxyde de carbone a lieu de manière homogène dans tout le matériau et diffuse vers la surface du solide.

3.5.2.2. La distribution macroporeuse.

La macroporosité mesurée par intrusion de mercure nous indique un volume macroporeux cumulé de 0,38 cm³/g qui est légèrement plus important que celui de son homologue sous forme d'extrudé, 0,36 cm³/g. Le concassage a permis de dégager une nouvelle porosité, comme nous pouvons le constater sur la *figure 3.13* qui illustre la distribution macroporeuse du matériau. En effet, parallèlement aux macropores centrés vers 0,035 µm, il apparaît, sur le support broyé, une nouvelle macroporosité centrée autour de 0,1 µm en proportion relativement importante. Ce résultat indique que lors de la synthèse du support industriel, une grande partie de la macroporosité a été occultée. La raison de cette occultation n'est pas claire à l'heure actuelle. Il est possible que la pression d'extrusion, qui

est plus importante dans le procédé industriel, puisse induire des phénomènes de coalescence de pores n'ayant pas eu lieu lors de la synthèse laboratoire. Cette hypothèse est renforcée par la plus grande densité du matériau pré industrialisé contre celui préparé au laboratoire.

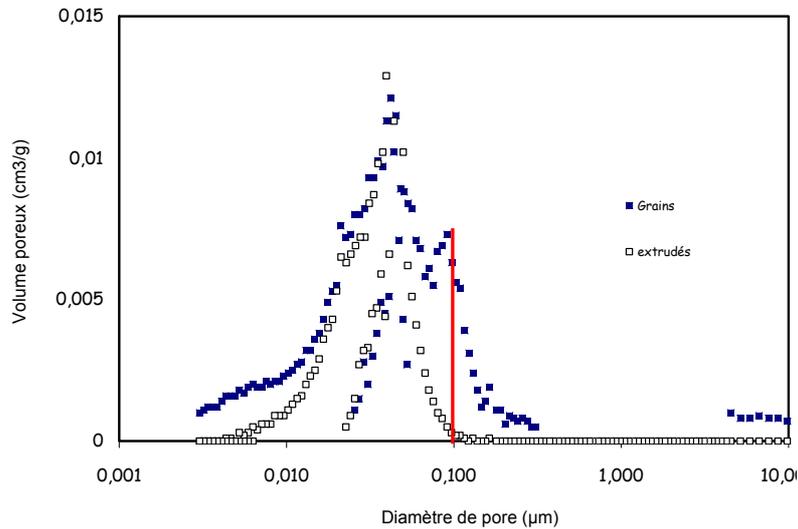


Figure 3.13a. Distribution macroporeuse du support 250-400 µm ; 21 m²/g et de son homologue sous forme d'extrudé. Le concassage des extrudés a permis de faire apparaître de la macroporosité vers 0.1µm. Les résultats obtenus confirment l'hypothèse de la présence de macropores bouchés dans le support industriel.

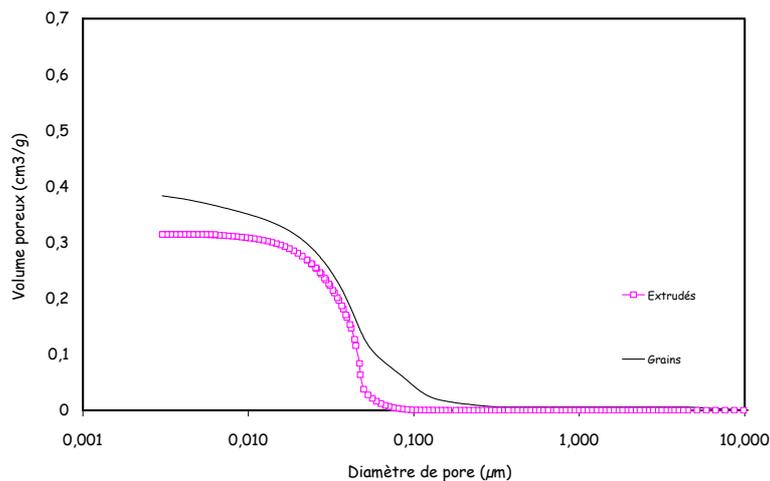


Figure 3.13b. Distribution macroporeuse en volume cumulé du support 250-400 µm ; 21 m²/g et de son homologue sous forme d'extrudé en volume poreux cumulé. Ce graphique permet de visualiser l'augmentation de la porosité par concassage des extrudés.

En broyant les extrudés, de la macroporosité a été rendue apparente, indiquant que le matériau de départ sous forme d'extrudés contient de la porosité occultée qui n'est pas accessible par les réactifs. Le concassage a permis d'exposer cette porosité. Le schéma illustré sur la *figure 3.14* présente deux types d'ouverture possibles.

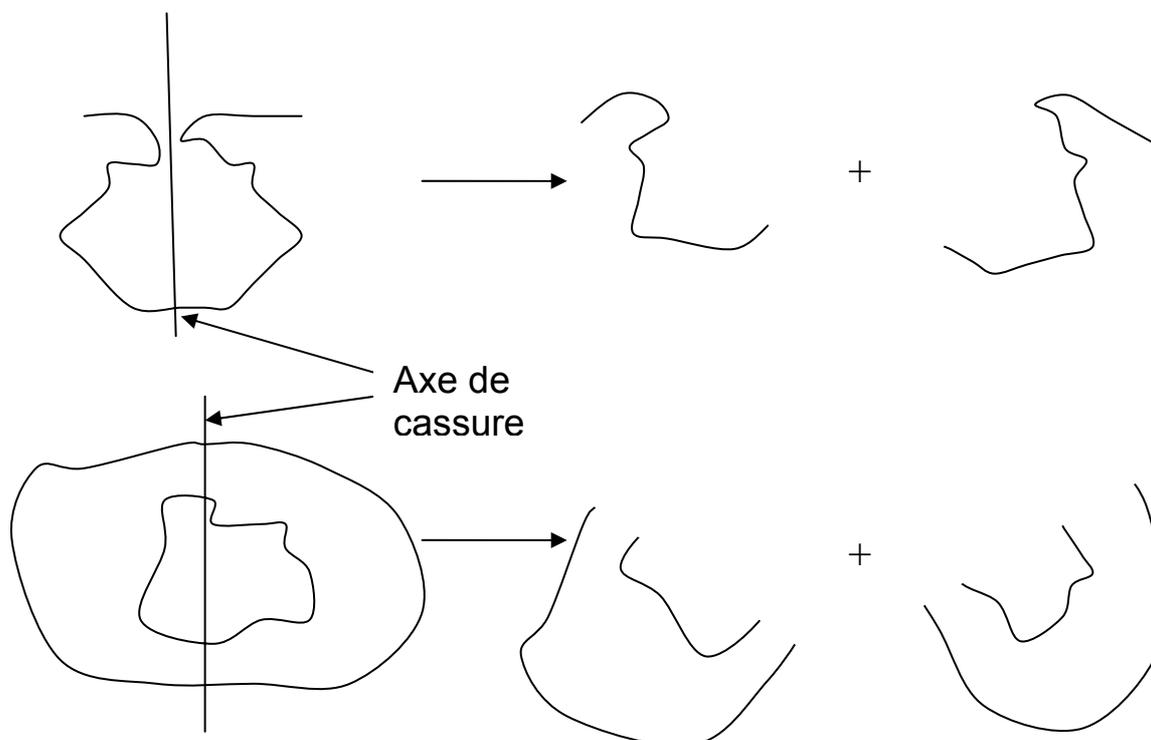


Figure 3.14. Exemple de cassures qui peuvent provoquer de la porosité dans un matériau.

Les pores en forme d'encrier (ouverture resserrée par rapport au corps du pore) sont détectés lors de l'analyse de surface. Néanmoins, ces derniers peuvent retenir des réactifs/produits favorisant des réactions secondaires. En effet, ce type de géométrie augmente artificiellement le temps de séjour des réactifs/produits.

3.5.2.3. L'activité catalytique.

Le catalyseur Fe_2O_3 -2%/250-400 μm ; 21 m^2/g a été préparé par imprégnation bi-phasique. L'évolution de la conversion, de la sélectivité et du rendement en soufre au cours du temps sous flux est reportée sur la *figure 3.15*. La période d'activation du catalyseur est fixée à 23 heures avec une vitesse spatiale de 600 h^{-1} . Durant cette période, la conversion est totale et la sélectivité fluctue autour de 75%. La transformation de la phase oxyde de fer

en une phase oxydure de fer, est considérée comme complète lorsque les performances catalytiques (conversion et sélectivité) sont stables. Il est à noter que la sélectivité en soufre est fortement diminuée sur le catalyseur à base de grains de SiC par rapport à celle obtenue sur son homologue sous forme d'extrudés, 75 % au lieu de 86 %. Cette différence de sélectivité est due à un temps de séjour plus long des vapeurs de soufre à travers le lit catalytique. Il faut l'attribuer à l'augmentation de la surface géométrique du catalyseur sous forme de grains par rapport à celui sous forme d'extrudés. Le nombre de particules de phase active accessible sur le catalyseur à base de grains est également plus important que son homologue sous forme extrudé. On augmente de ce fait les probabilités de rencontre entre le soufre formé et les sites actifs, favorisant ainsi la réaction secondaire d'oxydation du soufre en dioxyde de soufre. Les résultats obtenus par Keller et coll.^{2,3} ont montré que la sélectivité chute de manière conséquente lorsque la dispersion ou la densité des sites actifs devient plus importante.

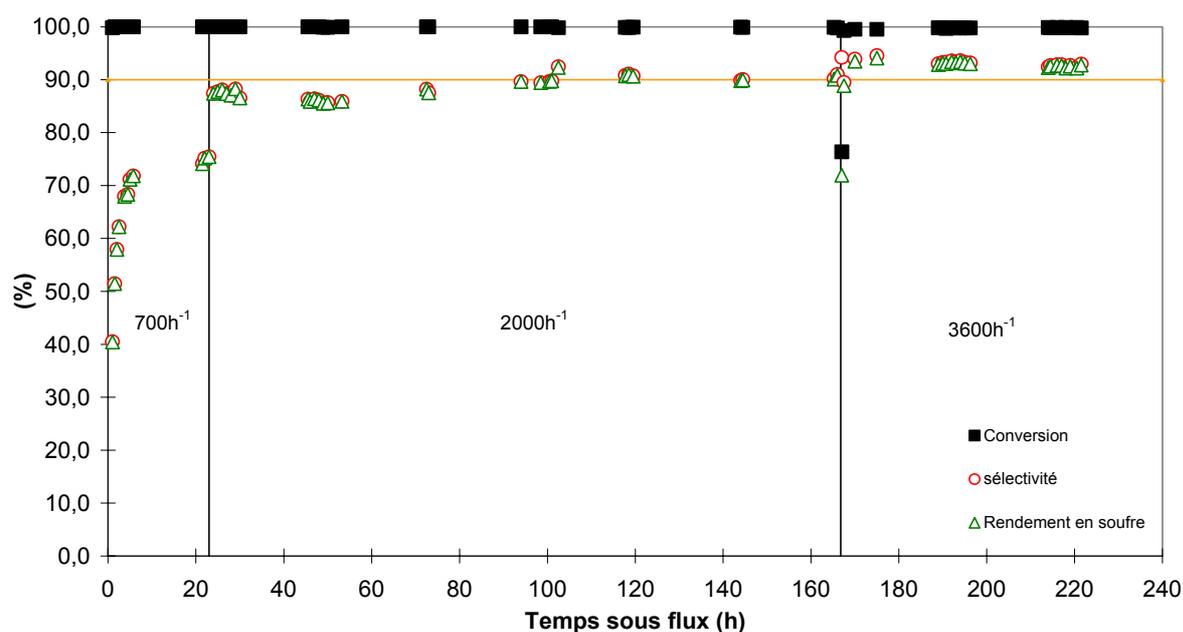


Figure 3.15. Evolution au cours du temps de la conversion d' H_2S , de la sélectivité en soufre et du rendement global pour le catalyseur 250-400 μm ; 21 m^2/g .

² N. Keller, *Nouveaux matériaux catalytiques supportés sur carbure de silicium pour la réaction d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre élémentaire*, PhD Dissertation, University of Strasbourg, France, **1999**.

³ N. Keller, C.Pham-Huu, M.J. Ledoux, *Appl. Catal. A :Gen.* 217 (**2001**) 205.

Lorsque la vitesse spatiale est augmentée de 600 à 2000 h⁻¹, nous constatons que la conversion de l'H₂S demeure stable à 100 %, alors que la sélectivité en soufre est fortement améliorée passant ainsi de 75 % à environ 90 %. Les valeurs de conversion et de sélectivité sont rapidement établies après l'augmentation de la vitesse spatiale. Le nombre de sites actifs reste assez élevé et à grande vitesse spatiale, à des temps de contact très courts, la sélectivité en soufre est directement liée à la vitesse d'évacuation du soufre hors de la zone réactionnelle. Après plus de 140 h de test avec une vitesse spatiale de 2000 h⁻¹, le catalyseur ne présente toujours aucun signe de désactivation tant en conversion qu'en sélectivité en soufre. La stabilité de la sélectivité en soufre à forte vitesse spatiale indique que la nature de la phase active reste identique. L'augmentation de l'activité observée n'est pas attribuée à une modification de la distribution mésoporeuse car celle-ci reste identique pour le support sous forme d'extrudés et celui de grains après broyage. Le concassage a, par contre, augmenté de manière significative la macroporosité du support, comme nous avons pu le constater auparavant. Il est donc maintenant clair que pour la réaction d'oxydation sélective du sulfure d'hydrogène par l'oxygène en soufre élémentaire à haute température sur β-SiC, une macroporosité supérieure à 0.1 μm est nécessaire. Celle-ci favorise la diffusion des réactifs vers les centres actifs du catalyseur et facilite l'évacuation des produits de réactions en dehors de la zone catalytique. Ces constatations sont en accord avec les résultats déjà reportés par différents groupes travaillant sur le même procédé^{6,9,10}.

L'analyse de la surface spécifique du catalyseur après test, indique qu'il y a une forte modification de cette dernière durant la réaction. En effet, la surface spécifique du catalyseur est passée de 21 m²/g à 14 m²/g, indiquant que lors du test une partie des pores du catalyseur a été bouchée par le soufre formé. Parallèlement à la perte de surface spécifique, on observe également une diminution sensible du volume mésoporeux du catalyseur passant de 0,16 cm³/g à 0,11 cm³/g, due à un bouchage des pores de petite taille situés entre 5 et 40 nm (*figure 3.16*). Il semblerait, d'après ces résultats, que l'augmentation lente de la sélectivité en soufre après une centaine d'heures sous flux, soit directement attribuée à une diminution des réactions secondaires entre le soufre et l'oxygène résiduel dans les petits pores du catalyseur, sans que l'activité désulfurante ne soit affectée.

⁶ M. Steijns and P. Mars, *J. Cat.*, 35 (1974).11.

⁹ P.H. Berben, *Selective oxidation of hydrogen sulphide to sulphur on alumina supported catalyst*, PhD Dissertation, University of Utrecht, The Netherlands (1992).

¹⁰ J.P. Berben, J.W. Geus, U.S. Patent 4818740 (1989).

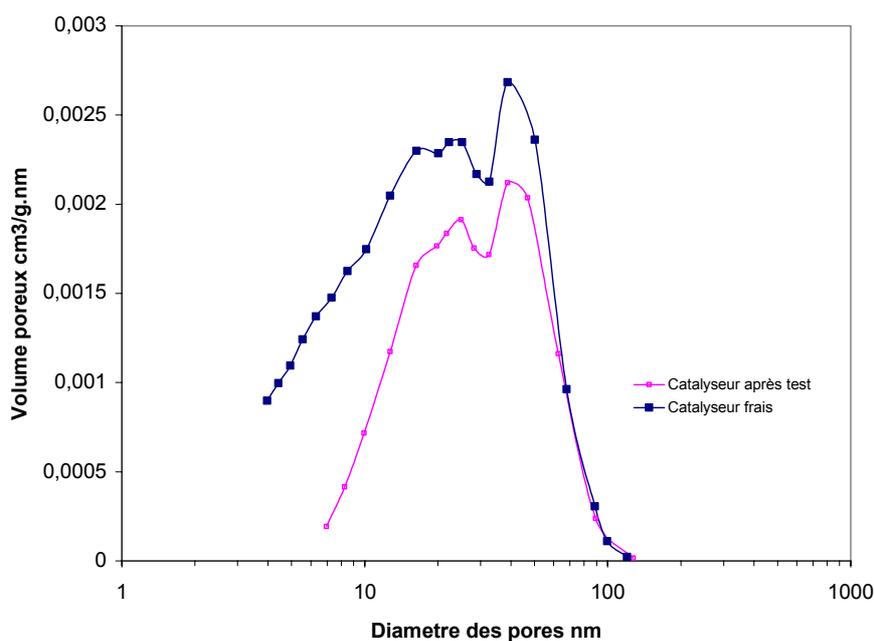


Figure 3.16. Distribution mésoporeuse de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-2\%/250-400 } \mu\text{m}$; $21 \text{ m}^2/\text{g}$ avant test et après test.

Après 160 h de test à 2000 h^{-1} , la vitesse spatiale est de nouveau augmentée à 3600 h^{-1} . Le but de ce test est d'accélérer les phénomènes de désactivation en imposant des paramètres réactionnels de plus en plus sévères. A forte vitesse spatiale, la conversion demeure totale tandis que la sélectivité (et donc le rendement en soufre) est légèrement augmentée pour atteindre 92 %. Notons que dans ces conditions réactionnelles, nous n'observons toujours pas de désactivation indiquant ainsi la forte réactivité du catalyseur vis-à-vis de la réaction d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre élémentaire. La présence de macropores de taille supérieure ou égale à $0,1 \mu\text{m}$ est un paramètre primordial pour le maintien de l'activité désulfurante.

Les résultats ainsi obtenus montrent que le broyage du support permet une amélioration sensible des performances catalytiques. Sous fortes vitesses spatiales, aucune désactivation n'est observée. Cette amélioration des performances catalytiques est directement attribuée à l'accroissement de la taille des macropores du support lors de l'étape de broyage. Il semblerait que la présence de macropores d'environ $0,1 \mu\text{m}$ permet une meilleure accessibilité des réactifs vers les sites actifs, tout en permettant une meilleure évacuation des produits, notamment des vapeurs de soufre hors de la zone catalytique. De cette manière, on limite les réactions secondaires conduisant à la formation de dioxyde de soufre. Néanmoins, il faut souligner que malgré les bonnes performances obtenues, le catalyseur sous cette forme ne peut pas être utilisé dans une application industrielle du fait de sa faible taille. En effet, une telle morphologie conduirait à une perte de charge

insurmontable pour les unités d'exploitation. En général, la perte de charge tolérée dans une unité d'oxydation sélective est de l'ordre de 0,1 atmosphère. Il est dès lors impératif de modifier les conditions de synthèse, afin de reproduire la distribution macroporeuse sur un support à base d'extrudés présentant une perte de charge moindre pour des extrapolations futures.

Conclusion partielle

Le concassage des extrudés a permis de faire apparaître une macroporosité plus ouverte centrée autour de 0,1 μm . L'apport de cette porosité élimine les problèmes de diffusions des réactifs vers les centres actifs à forte vitesse spatiale et permet d'obtenir un catalyseur actif et stable sous flux. Cependant, la forme macroscopique du matériau doit être celle de l'extrudé et une optimisation de synthèse doit être réalisée au Centre Technique de Sicat. Pour éviter une recherche onéreuse, une astuce a été réalisée pour obtenir une macroporosité plus ouverte sur les extrudés.

3.4.3. Extrudés 2/5 mm; 11 m²/g.

Ce nouveau lot de carbure de silicium a été synthétisé dans le but d'obtenir une macroporosité moyenne, supérieure ou égale à 0.1 μm . Le gain de la mésoporosité du matériau n'est pas un objectif, sachant que nous nous sommes basés sur les résultats de Berben qui a montré qu'un catalyseur supporté sur de l'alumine de basse surface (forme alpha de 6 m²/g) pouvait être actif et sélectif. Ainsi, le choix s'est porté sur un support de faible surface spécifique (11 m²/g) pouvant permettre d'augmenter la sélectivité en soufre du catalyseur.



Figure 3.17. Image optique du support 2/5 ; 11 m²/g.

3.5.3.1. La distribution mésoporeuse.

Les extrudés de β -SiC ont une surface spécifique de 11 m²/g avec un volume poreux total de 0,03 cm³/g, volume nettement plus faible en comparaison avec les supports précédents, et un diamètre moyen des mésopores centré autour de 24 nm. Nous pouvons remarquer que la distribution mésoporeuse de ce matériau est totalement différente de celle des supports précédents. L'allure générale est plus écrasée car le volume poreux est moins important. La *figure 3.18* présente la distribution mésoporeuse du support 2/5 mm ; 11 m²/g.

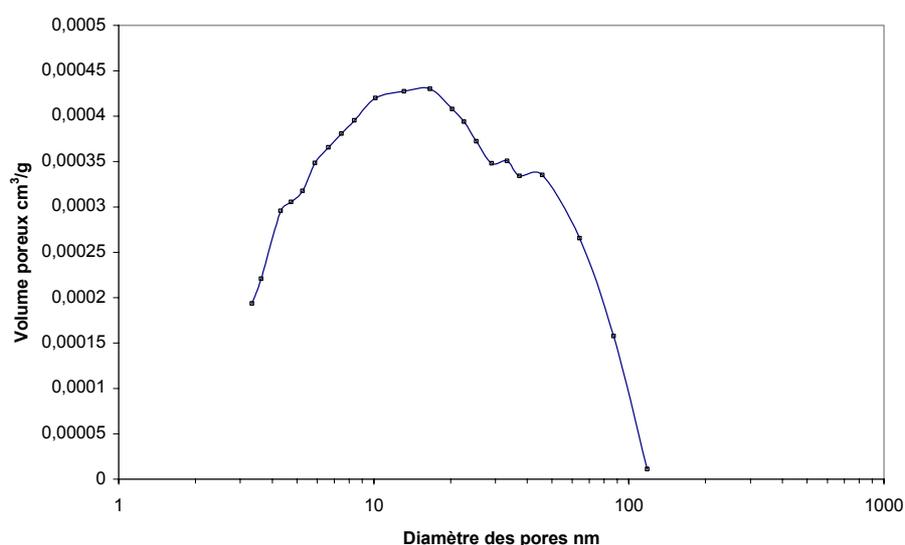


Figure 3.18. Diamètre des pores en fonction du volume poreux de l'échantillon 2/5 mm ; 11 m²/g.

3.5.3.2. La distribution macroporeuse.

Grâce à une modification des paramètres de synthèse, le support obtenu possède une distribution macroporeuse nettement plus ouverte. En effet, le diamètre des macropores est centré à 0,17 μm . La *figure 3.19* illustre la distribution macroporeuse du support 2/5 ; 11 m^2/g .

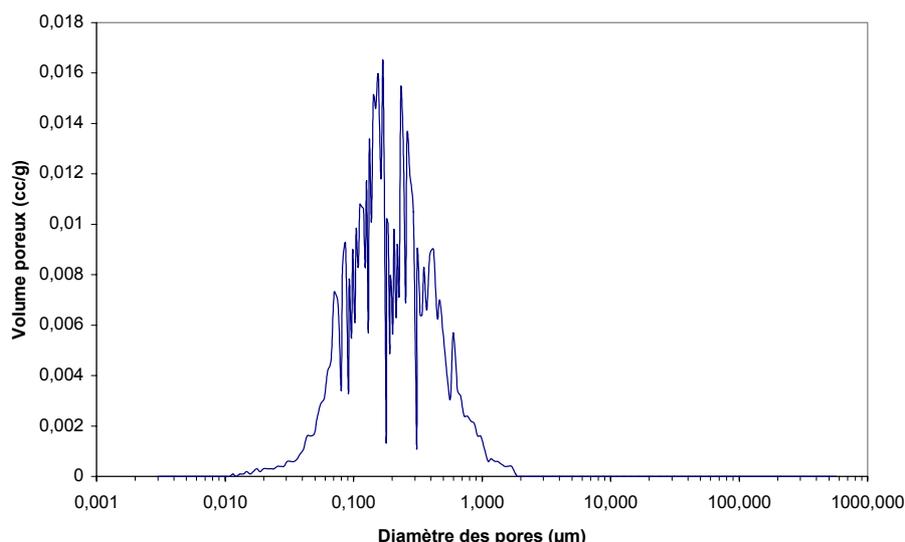


Figure 3.19. Diamètres des macropores en fonction du volume poreux. La modification des paramètres de synthèse a permis de déplacer fortement le réseau macroporeux vers les pores de taille plus importante, i.e. 0,17 μm contre 0,08 μm .

Pour des raisons de confidentialité, la technique de synthèse permettant d'accroître la taille des macropores du matériau ne sera pas divulguée dans ce manuscrit.

3.5.3.3. Le catalyseur Fe_2O_3 1%/ 2/5mm ; 11 m^2/g .

Le catalyseur a été préparé selon la méthode d'imprégnation biphasique. La distribution en taille des particules d'oxyde de fer est homogène, comme en témoigne l'image obtenue par microscopie électronique à transmission présentée sur la *figure 3.20*.

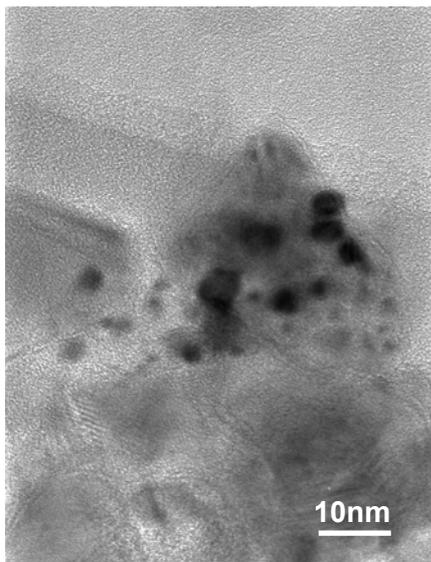


Figure 3.20. Image de microscopie électronique à transmission du catalyseur Fe_2O_3 1%/ 2/5 mm ; $11\text{m}^2/\text{g}$.

3.5.3.4. L'activité catalytique.

La période d'activation se fait directement, à une vitesse spatiale de 2000 h^{-1} . En effet, nous nous sommes aperçus que la vitesse spatiale horaire n'a pas d'influence sur l'activité désulfurante au début du test et la phase oxysulfure active est toujours obtenue quelque soit la vitesse spatiale horaire utilisée. Au bout de quinze heures sous flux, la phase oxyde est transformée. A ce stade, la conversion est totale et la sélectivité en soufre est de 92 % (d'où un rendement en soufre de 92 %). Cette phase de test valide l'hypothèse émise précédemment. Le catalyseur d'oxydation sélective doit avoir une macroporosité dont le diamètre devra être supérieur ou égal à $0.1\ \mu\text{m}$. La conversion est totale donc le rendement en soufre est tributaire de sa sélectivité. Cette dernière est relativement haute car le soufre formé est rapidement évacué en dehors du réseau poreux du solide. Nous avons donc réussi à mettre au point un catalyseur actif et sélectif pour la réaction d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre élémentaire. Cependant, nous n'avons aucune information concernant la stabilité du catalyseur sous flux réactionnel. Dans cette optique, une seconde phase de test à été réalisée à plus haute vitesse spatiale ($vs = 3000\text{ h}^{-1}$). Cette incursion à plus haute vitesse permet en outre de vieillir artificiellement le catalyseur. En effet, les sites actifs rencontrent plus de réactifs par unité de temps à 3000 h^{-1} . Après une dizaine d'heures sous flux, la conversion chute doucement. La sélectivité a augmenté de deux points car l'augmentation de la vitesse du flux limite le temps de séjour des produits et de l'oxygène excédentaire. Cette désactivation à haute vitesse fera l'objet d'une étude dans le chapitre 5.

La figure 3.21 présente l'activité du catalyseur en fonction du temps sous flux.

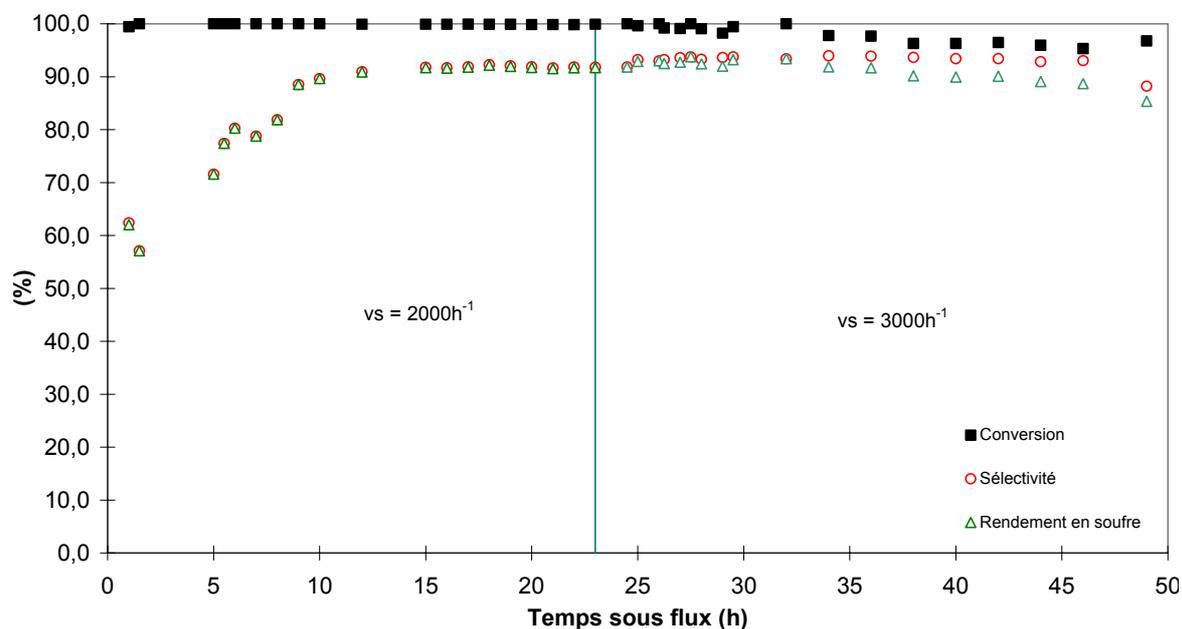


Figure 3.21. Evolution au cours du temps de la conversion d'H₂S, de la sélectivité en soufre et du rendement global pour le catalyseur 2/5mm ; 11 m²/g.

Le support 2/5 ; 11 m²/g permet de mettre au point un catalyseur actif et sélectif sous flux. La large macroporosité permet une bonne diffusion des réactifs vers les sites actifs et une bonne évacuation des produits de réactions, accédant de ce fait à une sélectivité efficace. Il est important de souligner que les tests sont effectués à des vitesses spatiales supérieures à celles de l'industrie.

La mise au point de ce nouveau support à haute macroporosité et à faible surface spécifique va nous permettre d'optimiser la méthode de préparation du catalyseur. En effet en vue de la faible surface spécifique et du faible volume poreux du support 2/5 ; 11 m²/g, la méthode d'imprégnation s'avère peut-être superflue. En effet, la faible distribution mésoporeuse peut éventuellement nous permettre de nous affranchir de la technique d'imprégnation biphasique. Ainsi, dans le chapitre suivant, nous montrerons qu'il est possible de préparer un catalyseur supporté à base de β -SiC, selon une méthode plus extrapolable à grande échelle et moins onéreuse.

4

Influence du mode d'imprégnation

4.1. Introduction.

L'imprégnation constitue l'une des phases clés lors de l'élaboration d'un catalyseur. Cruciale pour l'activité catalytique et déterminante dans le développement industriel, le dépôt de la phase active sur un support est un art en soit. En effet, le mode d'imprégnation va influencer la dispersion et la taille des particules de la phase active. En fonction de celui-ci, on peut déterminer la localisation de la phase active par rapport à la porosité du support. La nature du solvant utilisé permet également de mieux s'accommoder de la nature de la surface du support, favorisant ainsi l'ancrage des particules de la phase active.

On dénombre plusieurs types de méthodes de préparation de catalyseurs supportés. La plus courante est l'**imprégnation** qui consiste à faire recristalliser un sel (le précurseur de la phase active) dissout dans un solvant sur un support et plus majoritairement dans sa porosité. Deux types d'imprégnations sont à distinguer, l'imprégnation humide (de l'anglais *wet impregnation*) où le support est mis en contact avec un excès de solution contenant le précurseur à déposer. La solution est évaporée lentement pour faire recristalliser les particules du sel précurseur de la phase active à la surface. Pour l'imprégnation du volume poreux (*incipient wetness*), le volume de la solution contenant le précurseur de la phase active est égal ou légèrement inférieur au volume poreux du support. Le même traitement thermique est appliqué dans ce cas pour former les particules de sel précurseur de la phase active à l'intérieur des pores. Le solide ainsi obtenu, quelque soit le mode d'imprégnation, est ensuite calciné sous un flux d'air pour décomposer le sel précurseur en son oxyde correspondant. Selon la nature de la phase active souhaitée, on peut faire une réduction sous flux dynamique d'hydrogène à haute température (plus de 400°C) afin de transformer la phase oxyde en phase métallique.

L'échange ionique consiste à remplacer un ion à la surface du support par une autre espèce ionique selon une interaction électrostatique. Typiquement, le solide est placé dans une solution contenant l'espèce ionique qui va progressivement pénétrer dans la porosité où l'échange va se faire.

L'adsorption, où le dépôt du précurseur de la phase active va se faire par des forces électrostatiques entre le support dont la surface est ionisée en solution (les supports de types oxydes) et le sel solubilisé.

Il est à noter qu'il existe également une technique de **dépôt par précipitation**.

4.2 Imprégnation bi-phasique : avantages et inconvénients. Indispensable ou remplaçable ?

Jusqu'à présent, les catalyseurs ont été préparés selon la méthode d'imprégnation bi-phasique développée au laboratoire¹. Celle-ci permet de déposer sélectivement à l'extérieur des pores (et non dans la mésoporosité) la phase active. Cette technique semble valable et indispensable pour du carbure de silicium présentant une forte mésoporosité afin de réduire le temps de séjour des produits de réaction et améliorer la sélectivité en soufre. En effet, la sélectivité est tributaire du temps de séjour des réactifs et des produits de réactions présents dans le réseau mésoporeux du catalyseur. Les résultats obtenus, cf. Chapitre 3, ont montré que le catalyseur préparé par cette technique présente une activité désulfurante importante avec une sélectivité en soufre extrêmement élevée. Il est important de souligner que l'invention de ce type d'imprégnation a été dictée par la nature du support utilisé à l'époque, à savoir, un β -SiC avec une forte contribution de mésopores allant de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres. Ce réseau poreux allonge le temps de séjour des produits ce qui favorise une forte dégradation de la sélectivité finale. Dans cette étude, le support à base de β -SiC n'est plus synthétisé selon le même protocole, i.e. mode de synthèse proche d'une unité d'industrialisation, entraînant ainsi une modification significative de la distribution poreuse du support. En effet, sur les supports SiC synthétisés par Sicat (noté SiC-CTS), la mésoporosité du support est fortement déplacée vers les pores de grande taille, ≥ 40 nm. L'hypothèse qui sous-tend cette étude est de vérifier si la méthode d'imprégnation bi-phasique développée auparavant est toujours valable pour ce type de support. Elle pourrait être remplacée par une méthode d'imprégnation plus traditionnelle, i.e. imprégnation par volume poreux, plus facile à développer industriellement.

4.2.1. Imprégnation du volume poreux.

Comme nous l'avons décrit précédemment, la distribution mésoporeuse du β -SiC 2/5 ; 11 m²/g a une mésoporosité fortement déplacée vers les grands pores (≥ 40 nm). Dans ce cas, on pourrait éventuellement s'affranchir de la technique d'imprégnation bi-phasique plus difficile à développer à l'échelle industrielle et qui engendrerait un coût de production plus élevé. Notre choix s'est tout naturellement dirigé vers l'imprégnation du volume poreux. Par ailleurs, le cahier des charges d'un catalyseur préparé par cette technique

d'imprégnation se voit nettement allégé. Les différents avantages de ce procédé d'imprégnation par rapport à l'utilisation du mode bi-phasique sont les suivants :

1. Le précurseur de la phase active est du nitrate de fer (III) moins onéreux que le triacétylacétonate de fer.
2. Le solvant de dissolution du complexe métallique est l'eau et non pas un solvant organique volatil, inflammable et toxique (rendant ainsi les manipulations moins contraignantes).
3. L'étape de saturation des pores est supprimée.
4. Cette technique est bien connue et les équipements industriels conçus à cet effet² (cf. *figure 4.1*) sont largement disponibles.

La dispersion de la phase active est un des paramètres les plus importants à maîtriser lors de l'élaboration d'un catalyseur supporté. Cette variable dépend de plusieurs paramètres : la nature du support, sa surface spécifique, la nature de la phase active (de l'affinité du sel et du support), le solvant, et surtout sa vitesse d'évaporation.

En effet, il est bien connu que la vitesse d'évaporation du solvant contribue fortement à la dispersion du précurseur sur le support³⁻⁵.

¹ C.Pham-Huu, N. Keller, M.J. Ledoux, J-M. Nhut, L. Pesant et C. Estournes EP 02 08635 (2002).

² M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, *Cat. Today* 77 (2003) 299-314.

³ R.J. Farrauto and C.H. Bartholomew, *Fundamentals of Industrial catalytic processes*, Blackie Ac. (1997) First Ed. 91.

⁴ N.Keller, *Nouveaux matériaux catalytiques supportés sur carbure de silicium pour la réaction d'oxydation sélective de l'H₂S en soufre élémentaire*, PhD Dissertation, University of Strasbourg (1999) France.

⁵ P.J V.D.Brink, *The selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur on supported iron based catalysts*, PhD Dissertation, Universty of Utrecht (1992) The Netherlands.

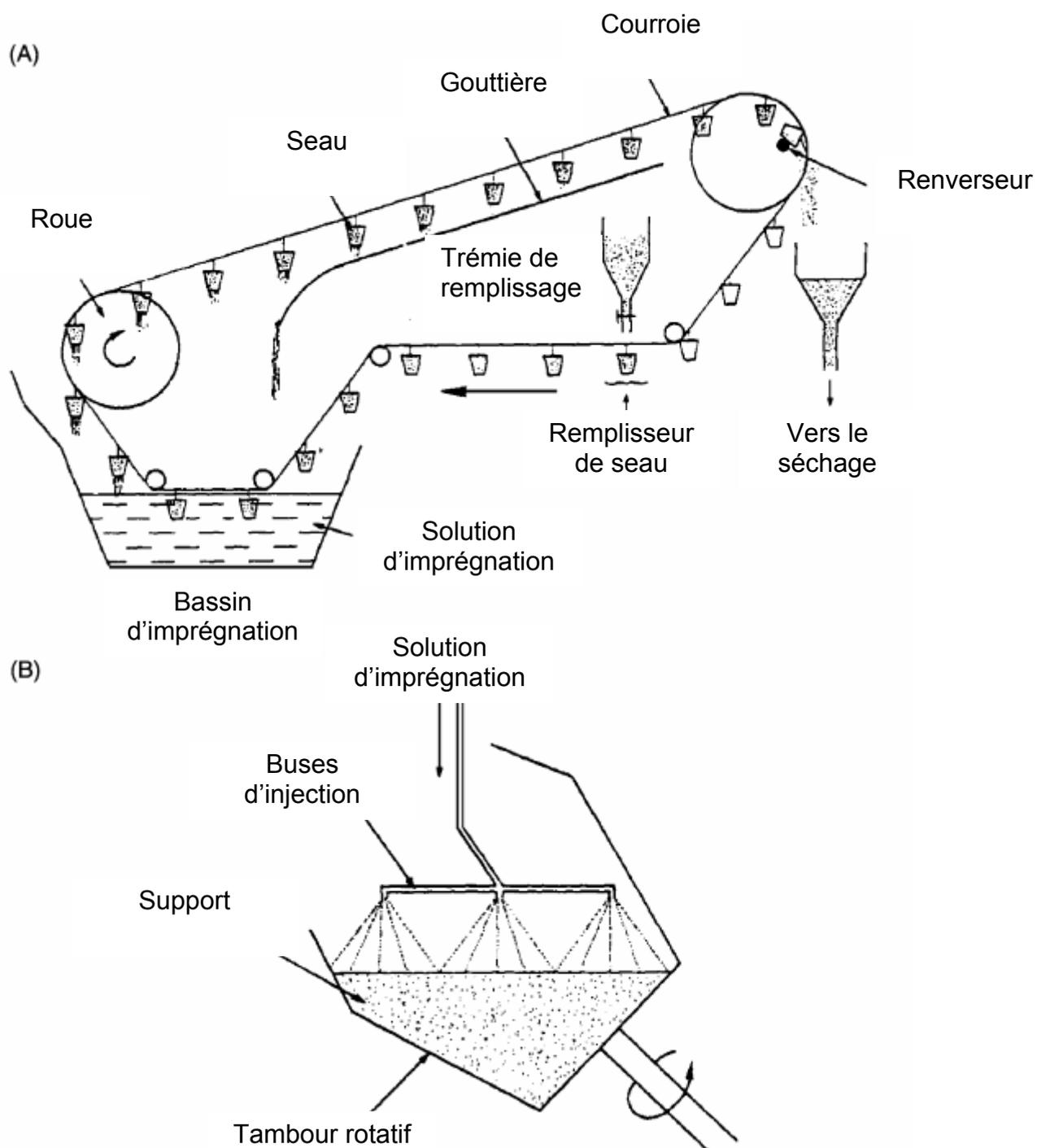


Figure 4.1. Méthodes d'imprégnation pour la préparation de catalyseurs supportés : (A) imprégnation « humide » avec un excès de solution ;(B) imprégnation du volume poreux².

Cette vitesse d'évaporation est décisive lors d'une imprégnation par volume poreux. S'agissant d'une imprégnation capillaire, le précurseur n'interagit pas avec le carbure de silicium⁶. En effet, la répartition du précurseur dans les pores du support est régie par la compétition entre l'évaporation du solvant, la diffusion capillaire de la solution et les processus de précipitation du précurseur sur les parois des pores. Farrauto et Bartholomew expliquent que lorsque la vitesse d'évaporation du solvant est lente, elle a lieu au niveau du ménisque (solvant/pore) et provoque une diffusion progressive du soluté (autrement dit sa concentration) au fond des pores. Ainsi, la phase active sera concentrée à l'intérieur des pores du support, au cœur du matériau. A l'inverse, lorsque la vitesse d'évaporation est trop élevée, un gradient de température se met en place et la vaporisation provoque la recristallisation du précurseur à l'ouverture des pores, entraînant une imprégnation de type « *eggshell* » ou coquille d'œuf. Le schéma 4.2 illustre le rôle de la vitesse d'évaporation sur la dispersion de la phase active.

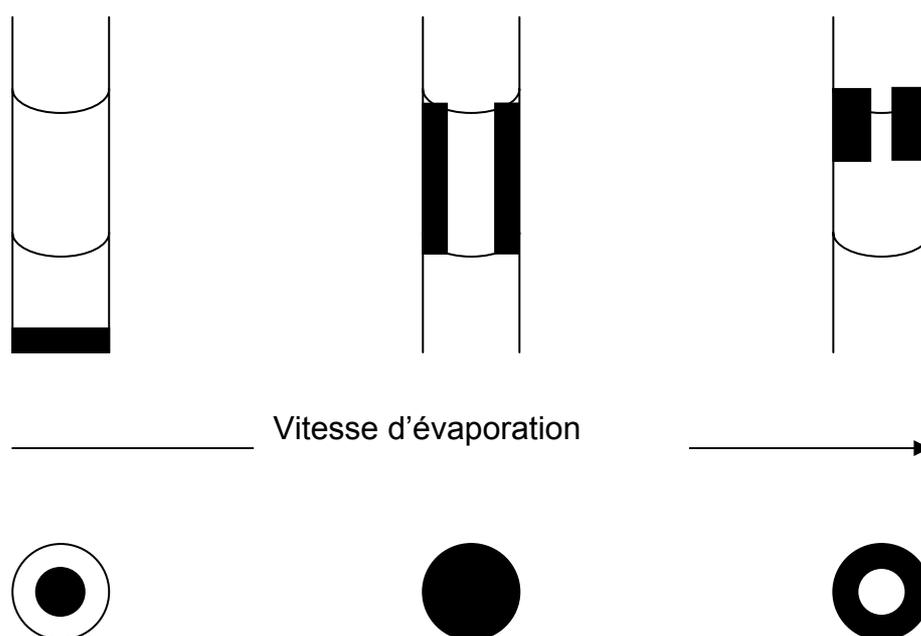


Figure 4.2. Profile de pore et de précurseur selon la vitesse d'évaporation du solvant.

La distribution poreuse d'un support de catalyseur n'étant pas homogène, elle ne permet pas de déterminer la vitesse d'évaporation optimale du solvant nécessaire à la

⁶ C. Marcilly, J.P. Franck, Revue de l'IFP, 39 (1984) 337.

distribution homogène du précurseur. De manière générale, Keller⁴ souligne l'importance de freiner la diffusion du front de la solution des grands pores vers l'extérieur en augmentant la vitesse d'évaporation de la solution par rapport à celle de la diffusion. Ceci peut être accompli en augmentant la vitesse d'évaporation du solvant ou en accroissant la viscosité du milieu.

L'augmentation de la viscosité (dans la solution d'imprégnation) permet au front de précipitation de progresser dans l'ensemble du volume du solide, et empêche la diffusion trop rapide de la solution. L'ensemble des travaux rassemblés dans la littérature converge vers ces résultats, l'addition d'un agent visqueux dans la solution d'imprégnation permettant de mieux répartir le précurseur de la phase active sur le solide et de rendre reproductible l'opération d'imprégnation^{4,5,7,8,9,10}.

Les paragraphes et chapitres suivants présenteront des catalyseurs préparés selon la méthode décrite ci dessous. De manière générale, on ajoute 20% de glycérol (C₃H₈O₃, 98%, d = 1.25, Prolabo) dans la solution d'imprégnation (eau) pour dissoudre le nitrate de fer. L'imprégnation se fait goutte à goutte à l'aide d'une pipette pasteur, le solide est par la suite laissé à température ambiante pendant 12 heures puis étuvé à plus de 100°C pendant 12 heures et enfin calciné à 350-400°C (la montée en température se faisant avec une rampe de 2°C/min).

Afin de comparer l'efficacité de l'imprégnation, nous avons décidé d'imprégner le support 2/5 ; 11 m²/g avec 1% de nitrate de fer pour le confronter avec le dernier catalyseur préparé (même support, imprégné avec 1% de triacétylacétate de fer selon la méthode bi-phasique). Les caractérisations du catalyseur et le test catalytique seront présentés dans le paragraphe suivant.

⁴ N.Keller, *Nouveaux matériaux catalytiques supportés sur carbure de silicium pour la réaction d'oxydation sélective de l'H₂S en soufre élémentaire*, PhD Dissertation, University of Strasbourg (1999) France.

⁵ P.J.V.D.Brink, *The selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur on supported iron based catalysts*, PhD Dissertation, University of Utrecht (1992) The Netherlands.

⁷ M. Kotter and L. Riekert, in Proc. Of the 2nd International Symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, B. Delmon et al. (Eds.), Louvain La Neuve, Sept. 4-7 (1978),. Stud. Surf. Sci. Catal., 3 (1979) 51.

⁸ M. Kotter, *Chemistry Engineering Technology* 55, 3 (1983) 179.

⁹ A.Q.M. Boon, PhD Dissertation, University of Utrecht, The Netherlands (1990).

¹⁰ B Heinrich, *Réactivité catalytique et caractérisation de catalyseurs à base d'oxycarbure de molybdène supporté sur SiC pour la réactoin de déshydro-isomérisation du n-butane*. PhD Dissertation, University of Strasbourg, France (1999).

4.3. Caractéristiques du catalyseur Fe_2O_3 -1% 2/5 ; $11 \text{ m}^2/\text{g}$ préparé par la méthode du volume poreux.

4.3.1. La diffraction des rayons X.

Le diagramme de diffraction des rayons X ne montre que la présence des raies de diffraction correspondant au support β -SiC. Il indique ainsi que la phase active à base de Fe_2O_3 se trouve soit sous forme d'une phase amorphe soit sous forme d'une phase hautement dispersée avec des cristaux d'oxyde de fer de faible taille. Les travaux réalisés par Heinrich¹⁰, ainsi que ceux de Keller⁴ concernant les phases d'oxyde de fer, de nickel et de molybdène MoO_3 dispersées sur du β -SiC, montrent clairement que l'imprégnation par volume poreux d'un précurseur dissout dans une solution visqueuse augmente de manière considérable la dispersion de la phase active.

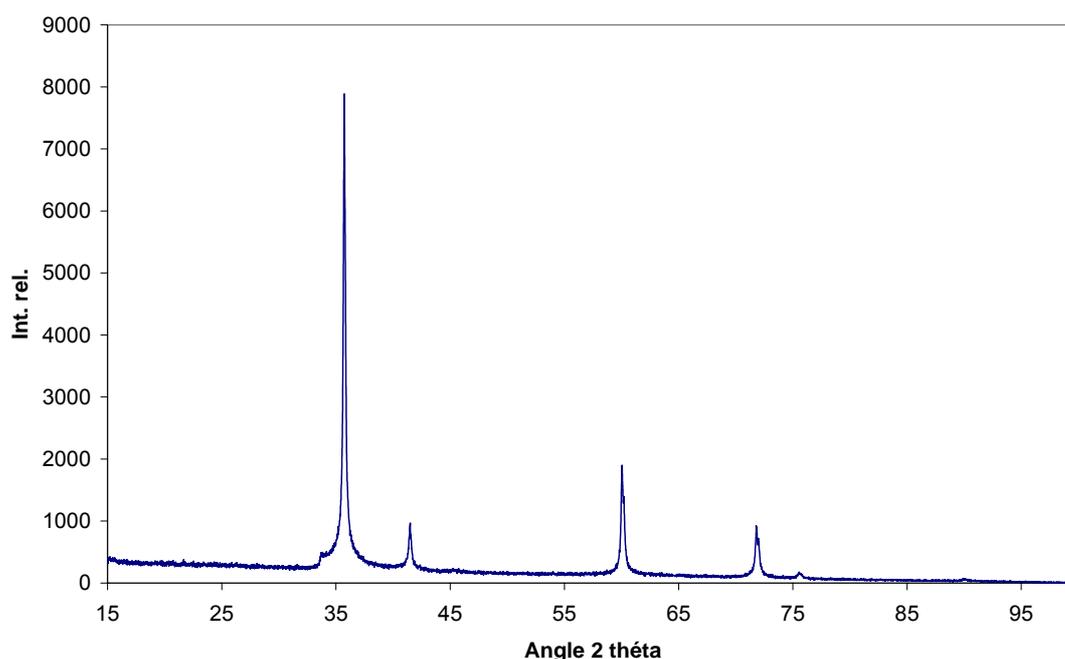


Figure 4.3. Diagramme des rayons X du catalyseur Fe_2O_3 -1%2/5 ; $11 \text{ m}^2/\text{g}$ préparé par imprégnation du volume poreux. Seules les raies de diffraction du β -SiC sont observables, indiquant la forte dispersion des particules de Fe_2O_3 sur la surface du support, ou que cette dernière soit amorphe.

¹⁰ B Heinrich, Réactivité catalytique et caractérisation de catalyseurs à base d'oxycarbure de molybdène supporté sur SiC pour la réaction de déshydro-isomérisation du n-butane. PhD Dissertation, University of Strasbourg, France (1999).

⁴ N.Keller, *Nouveaux matériaux catalytiques supportés sur carbure de silicium pour la réaction d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre élémentaire*, PhD Dissertation, University of Strasbourg (1999) France.

4.3.2. La Microscopie Electronique à Transmission.

Cette technique de caractérisation permet, à travers une étude statistique de l'échantillon, d'estimer la taille moyenne ainsi que la dispersion des particules d'oxyde de fer déposées sur le β -SiC. La *figure 4.4* est un cliché de microscopie électronique à transmission, représentatif de la dispersion des particules d'oxyde de fer à la surface d'un support β -SiC après une calcination sous air à 350°C. Les particules d'oxyde de fer ont une taille relativement homogène comprise entre de 2 à 5 nm environ.

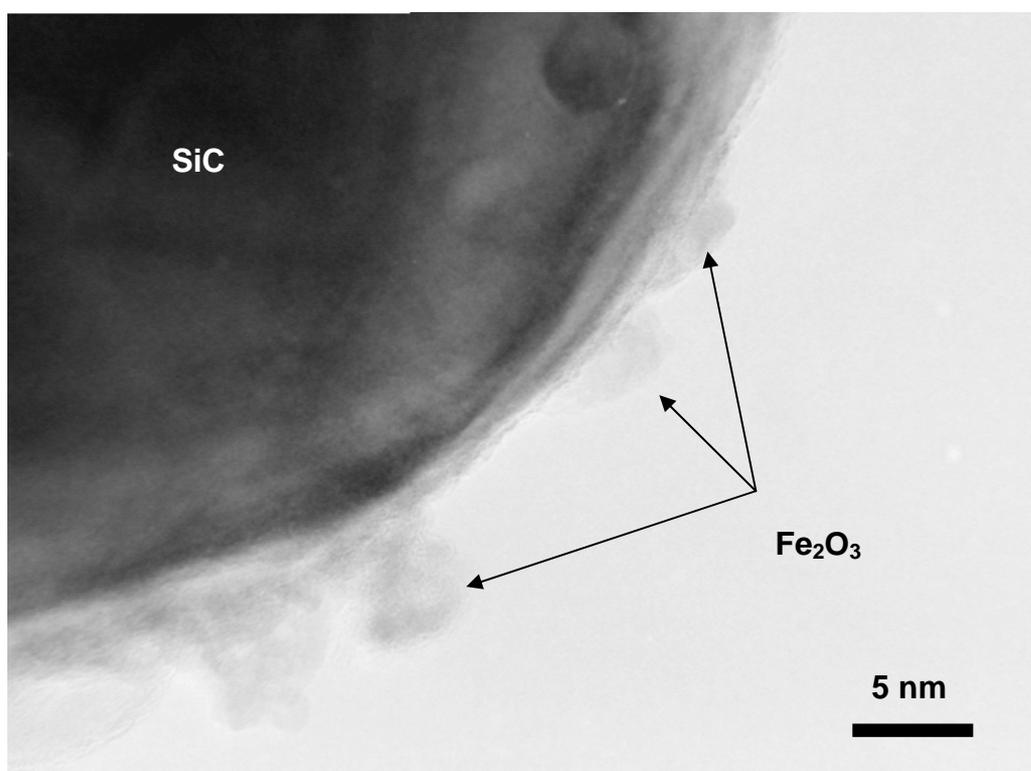


Figure 4.4. Image de microscopie électronique à transmission du catalyseur Fe_2O_3 -1%2/5 ; 11 m²/g. Les particules de Fe_2O_3 sont extrêmement homogènes avec une taille comprise entre 2 et 5 nm.

4.3.3. L'activité désulfurante

Le catalyseur préparé selon la méthode d'imprégnation par volume poreux est testé ensuite pour la réaction de désulfuration. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus par le même catalyseur préparé selon la méthode dite bi-phasique. Ces résultats obtenus présentés sur la *figure 4.6*.

En termes de conversion et de sélectivité en soufre, les deux catalyseurs, dans des conditions réactionnelles identiques, présentent des résultats similaires. De ce fait, concernant le cas du support à base de SiC à large macroporosité (cf. *figure 4.5.* qui compare la distribution macroporeuse du support de référence synthétisé par Pechiney contre celui à larges pores), la méthode d'imprégnation n'a que très peu d'influence sur l'activité catalytique. Ainsi, la méthode d'imprégnation bi-phasique s'avère donc peu efficace au vu de la faible mésoporosité du support. A l'inverse, la méthode d'imprégnation par volume poreux est applicable sans avoir pour autant un défaut en sélectivité de soufre.

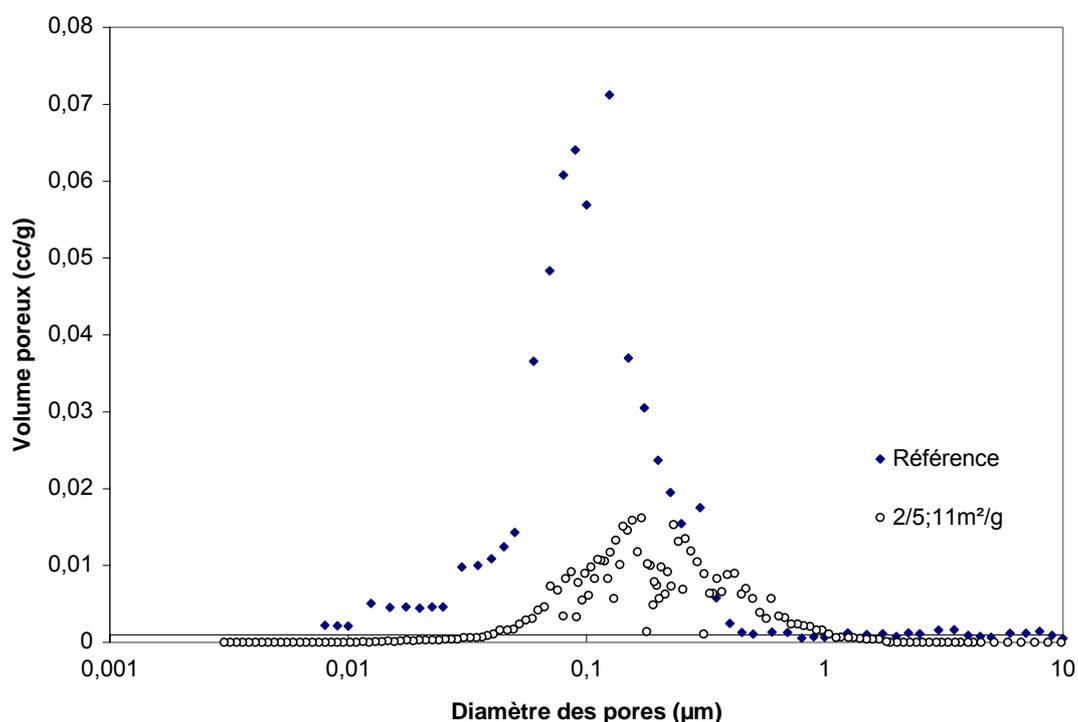


Figure 4.5. Distribution macroporeuse du support de référence (synthétisé par Pechiney) et le support 2/5 ; 11 m²/g. Le diamètre des macropores du support de référence est centré autour de 0,1 µm alors que pour le support 2/5 ; 11 m²/g, le diamètre moyen est plus proche de 0,2 µm.

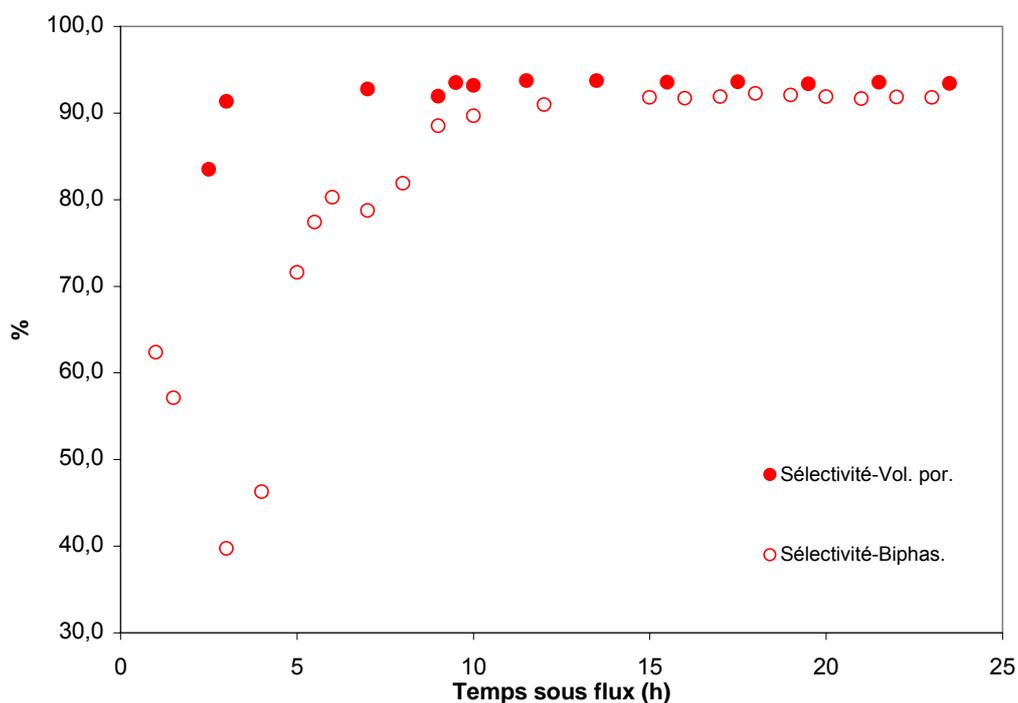
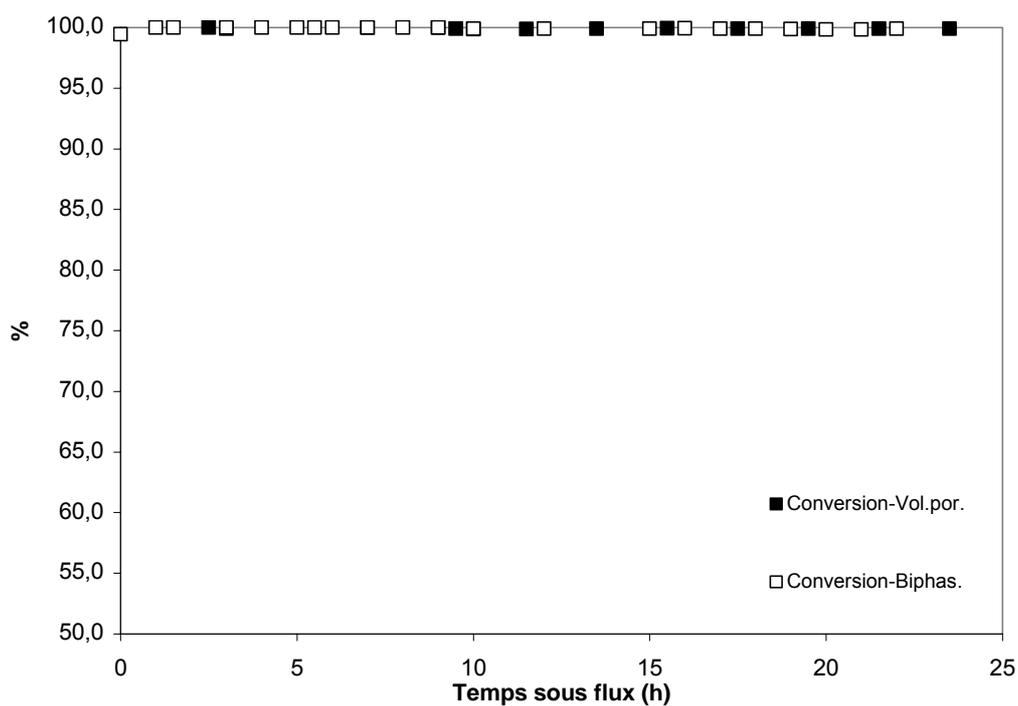


Figure 4.6. Evolution au cours du temps de la conversion d'H₂S, de la sélectivité en soufre pour le catalyseur 2/5mm ; 11 m²/g préparé par l'imprégnation du volume poreux et par imprégnation biphasique.

Le test conduit à plus longue durée (*figure 4.7*) indique une conversion totale jusqu'à 70 heures sous flux puis une chute progressive pour atteindre 95% en fin de test (après plus de 350 heures sous flux).

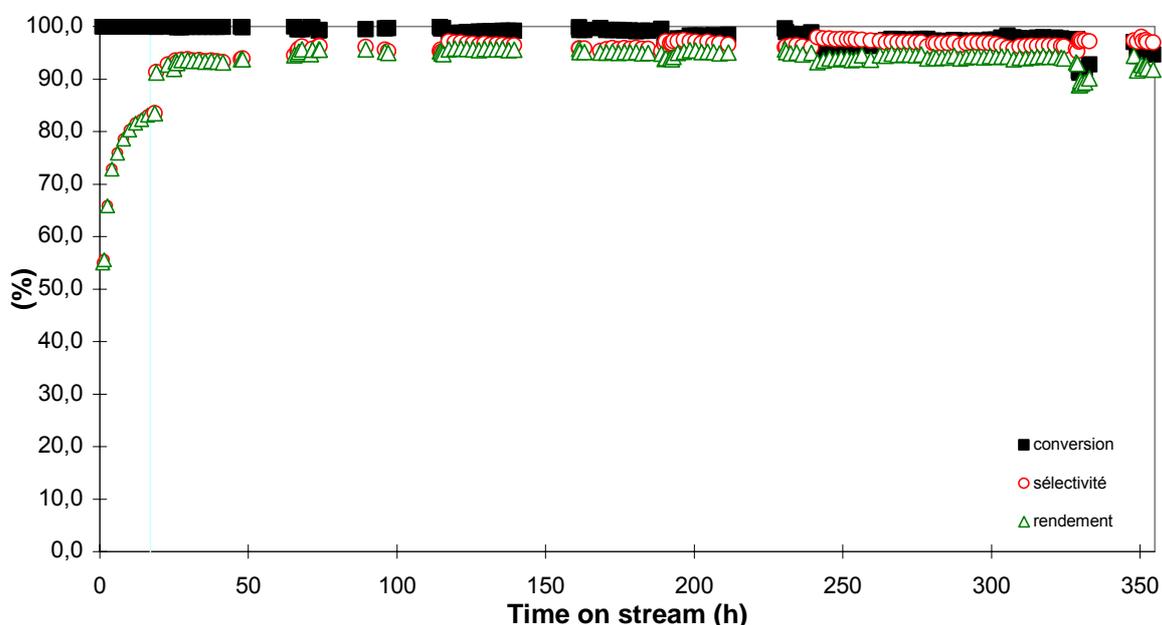


Figure 4.7. Conversion, sélectivité et rendement en fonction du temps sous flux pour le catalyseur Fe_2O_3 -1% 2/5 ; 11 m^2/g préparé par imprégnation du volume poreux.

La sélectivité quant à elle ne cesse de croître, passant de 91% à 97% (due à la transformation de la phase oxyde en oxysulfure). La première observation montre que, sur un support à base de carbure de silicium possédant une macroporosité ouverte et centrée autour de 0.17 μm , l'imprégnation par volume poreux permet de préparer un catalyseur actif et sélectif pour la réaction d'oxydation du sulfure d'hydrogène. La macroporosité ouverte permet de nous affranchir d'une imprégnation bi-phasique, plus complexe et plus onéreuse. Globalement le rendement du catalyseur reste constant et l'on obtient une efficacité en récupération de soufre de 95%.

L'imprégnation de nitrate de fer par volume poreux sur du carbure de silicium possédant une macroporosité ouverte centrée autour de 0.17 μm , permet l'obtention d'un catalyseur actif et surtout sélectif sous flux. En effet, la macroporosité ouverte conduit à une meilleure évacuation des produits formés, évitant par conséquent la formation de dioxyde de soufre. Le dépôt du précurseur de la phase active peut être obtenu par imprégnation du volume poreux et ajout d'un agent visqueux dans la solution (glycérol) qui provoque une bonne

dispersion. Néanmoins, tout comme son homologue préparé par imprégnation bi-phasique, le catalyseur Fe_2O_3 -1%/2/5 mm ; 11 m²/g est sujet à la désactivation comme en témoigne la chute de la conversion du sulfure d'hydrogène au cours d'un test de longue durée. Il est certain que le mode de dépôt du précurseur de la phase active n'est pas responsable de cette désactivation. C'est une modification de la structure de la phase active qui provoque la perte d'activité catalytique.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons aux causes de la désactivation sous flux ainsi qu'aux modifications (réactionnelles et structurelles apportées au catalyseur) pour contrer ce phénomène nuisible à la vie d'un catalyseur.

5

Désactivation :
causes et remèdes

5.1. Introduction.

L'un des problèmes les plus importants dans la vie d'un catalyseur hétérogène est sa perte d'activité et/ou de sélectivité avec le temps. Ce phénomène est plus connu sous le nom de **désactivation**, de nature chimique et/ou physique¹. La désactivation est généralement inévitable à cause de l'empoisonnement des sites actifs par des impuretés dans le mélange réactionnel, la formation de coke ou des composés carbonés non désorbables, le frittage des particules de la phase active et les réactions parasites entre la phase active et le support ou entre la phase active et les réactifs. La désactivation dépend fortement des conditions opérationnelles et aussi de la nature des phases actives. Une meilleure connaissance des causes de la désactivation permet de limiter ce phénomène et ainsi réduire les coûts liés au remplacement des catalyseurs et aux traitements post-réaction sur le catalyseur utilisé.

Les différents modes de désactivation décrits auparavant sont détaillés ci-dessous en fonction de leur préjudice sur la durée de vie du catalyseur.

1. **L'empoisonnement.** La désactivation par empoisonnement des sites actifs est due à une forte chimisorption d'une impureté (présente dans le mélange à traiter) sur les sites catalytiques). Cette désactivation pourrait être réduite soit en ajoutant un autre métal dans la phase active, soit en modifiant la réactivité de la phase active. La désactivation est compensée par une augmentation progressive de la température de réaction. **Cette désactivation est généralement irréversible.**
2. **Le dépôt de composés carbonés.** Le dépôt de carbone sur les sites actifs (en général lors des réactions en présence d'hydrocarbures), ou dans les pores du solide, entraîne une désactivation lente par blocage progressif de l'accès des sites actifs ou par transformation de la phase active en une nouvelle phase moins active. En général, **cette désactivation est réversible** et le catalyseur peut être complètement régénéré par un traitement oxydant. Durant ce traitement, il est extrêmement important de contrôler la concentration de l'agent oxydant, en général de l'oxygène, afin d'éviter l'emballement de la température du lit catalytique, phénomène nuisible à l'activité du catalyseur.
3. **Le frittage.** Ce mode de désactivation entraîne une perte de la surface active par la formation de particules de taille plus importante entraînant une diminution du nombre de sites actifs. Elle provient soit d'une instabilité intrinsèque de la phase active elle-même, soit d'une interaction trop faible avec le support dispersant, soit enfin, à des

¹ P. Forzatti, L. Lietti, Catal. Today 52 (1999) 165.

excursions à des températures trop élevées ou à des points chauds dus à une mauvaise gestion des échanges thermiques pendant la réaction ou à un mauvais contrôle des agents oxydants durant les phases de régénération (voir point 2). **La désactivation par frittage est généralement irréversible.**

4. **La transformation de phase.** Lors de la réaction, la température de surface du catalyseur peut être fortement hétérogène à cause des points chauds. Comme au cours de réactions exothermiques où l'on peut observer la transformation d'une phase cristallographique en une autre (transformation de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ou formation d'une nouvelle phase (réaction solide-solide entre la phase active et le support ou entre les réactifs et/ou produits avec le support). Ce mode de désactivation est généralement irréversible.

Il est évident que pour la réaction d'oxydation de l' H_2S sur un catalyseur à base de Fe_2O_3 supporté sur SiC, seuls l'empoisonnement et le frittage peuvent être responsables de la désactivation du catalyseur sous flux. En effet, il ne peut y avoir de dépôt de coke car les produits à traiter ne contiennent que des traces de produits carbonés. Le carbure de silicium est inerte chimiquement et n'interagit pas avec les réactifs/produits. Par ailleurs, le soufre représente un véritable poison pour l'oxyde de fer². En effet, l'introduction de cet élément dans le réseau cristallographique de l'oxyde de fer, rend l'agrégat plus labile d'où une plus forte tendance au frittage. **Le frittage de la phase active semble être la cause la plus probable de la désactivation du catalyseur. Il est aussi important de souligner le problème d'évacuation du soufre formé qui pourrait se déposer sur le catalyseur. Cela est valable si on considère que la température d'évaporation du soufre est environ deux fois plus élevée que la température de réaction, i.e. 444°C au lieu de 230°C.** Dans ce paragraphe, nous ferons d'abord un bref rappel concernant le frittage de métaux supportés, puis nous quantifierons ce phénomène grâce à la microscopie électronique à transmission, la réduction en température programmée et finalement la diffraction des rayons X. La désactivation est également suivie indirectement par l'étude du profil thermique du lit catalytique en fonction de la durée de la réaction.

5.2. La théorie du frittage.

Le frittage consiste en la perte de dispersion de la phase active par la croissance des particules par coalescence. Ce processus est intimement lié à la température de réaction (à

² E.B. Maxted, Adv. Catal. 3 (1951) 129.

haute température) et est souvent accéléré par la présence de vapeur d'eau dans le flux. L'eau favorise la formation d'hydroxydes, phases extrêmement mobiles. On s'accorde à dire qu'il existe quatre mécanismes de croissance de cristallites :

1. La migration de cristallites
2. La migration atomique
3. La propagation
4. La vaporisation (à très haute température).

Les deux premiers mécanismes sont les plus communs et peuvent être illustrés par le schéma présenté sur la *figure 5.1*. Lors de la **migration atomique**, des atomes métalliques se détachent d'un cristallite, migrent le long de la surface jusqu'à se faire capturer par un plus gros cristallite alors que lors **de la migration de cristallites**, des cristallites entiers migrent à la surface du solide, rentrent en collision puis coalescent pour former des cristallites de taille plus importante.

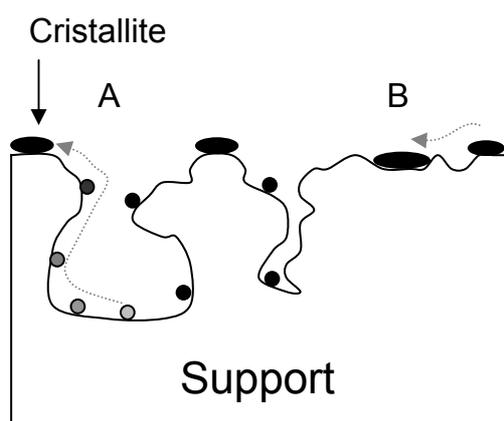


Figure 5.1. Frittage par (A) migration atomique, des atomes des particules migrent pour coalescer en une plus grosse particule ; et (B) migration de cristallites, des particules entières migrent pour coalescer en une plus grosse.

Les mécanismes de frittage peuvent se diviser en 11 processus :

- dissociation et émission d'atomes métalliques ou de molécules contenant les métaux du cristallite ;
- adsorption et piégeage d'atomes métalliques ou de molécules contenant les métaux à la surface du support ;
- diffusion d'atomes métalliques, molécules et ou cristallites métalliques à travers la surface métallique ;
- propagation de particules métalliques ;
- mouillage de la surface du support par les particules métalliques ;
- nucléation des particules métalliques ;
- coalescence de deux particules métalliques ;

- capture d'atomes ou de molécules par des particules métalliques ;
- fusion ;
- vaporisation d'atomes métalliques ;
- volatilisation du métal par formation de d'espèces (complexes) volatiles.

Le frittage de métaux supportés sur un solide implique des phénomènes physico-chimiques complexes rendant la compréhension du mécanisme réactionnel difficile. Toutefois, une somme d'expériences a permis de classer un certain nombre de paramètres affectant le frittage des métaux supportés. Bartholomew souligne l'importance de la température, l'atmosphère, le type de métal ainsi que la dispersion de ce dernier, les promoteurs et les impuretés, la surface spécifique, la texture et la porosité du support³.

La figure 5.2 résume ces procédés (source Fundamentals of Industrial Catalytic Processes).

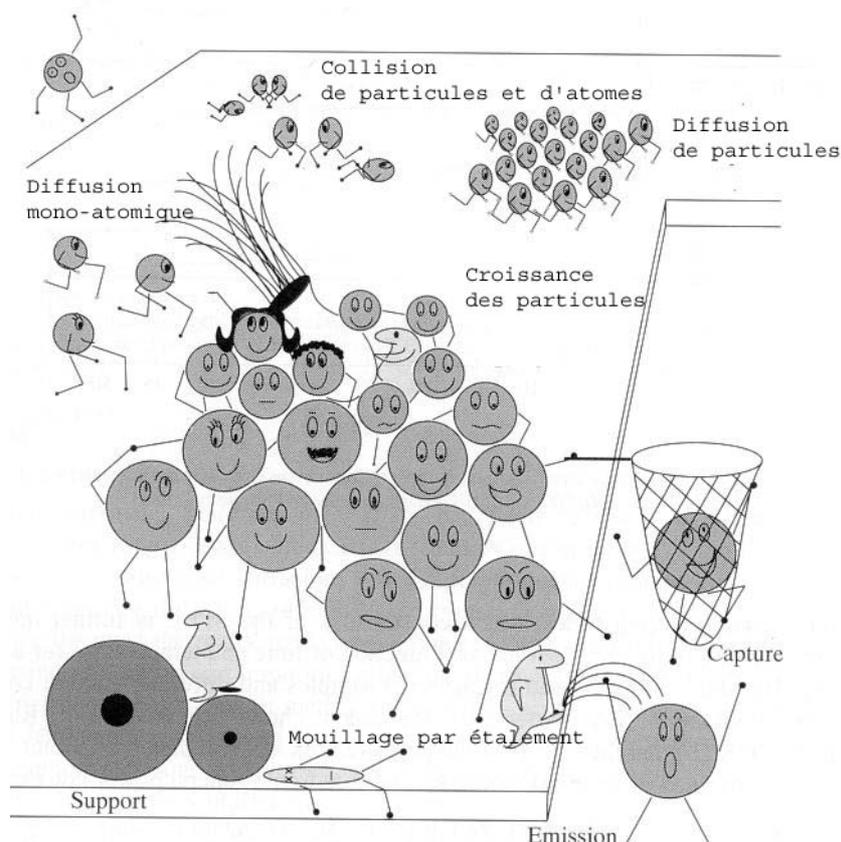


Figure 5.2. Schéma des procédés de surface lors du frittage et de la re-dispersion.

³ R.J. Farrauto and C.H. Bartholomew, Fundamentals of industrial catalytic processes, Blackie Academic&Profeddional, First Ed. (1997) 280.

L'auteur considère que ces points sont les principaux paramètres affectant le frittage et la re-dispersion d'une phase métallique. La vitesse de frittage augmente de manière exponentielle avec la température. Une atmosphère oxydante accroît la vitesse du frittage alors qu'une atmosphère réductrice aurait tendance à diminuer la vitesse de frittage. Des études ont également montré l'effet néfaste du chlore, favorisant le frittage. Mais la présence de vapeur d'eau dans le flux réactionnel reste l'un des facteurs prépondérant à l'augmentation de la vitesse de frittage de particules métalliques supportées (on peut par exemple citer le catalyseur cuivre/zinc alumine pour la synthèse de méthanol, où le frittage de la phase active est accéléré par une forte pression partielle d'eau)⁴. La *figure 5.3* présente un exemple de frittage en présence de vapeur d'eau pour un catalyseur à base de platine supporté sur des nanofibres de carbone. Le fait d'effectuer la réduction en présence de 4 % de vapeur d'eau dans le flux a entraîné un frittage significatif des particules de platine.

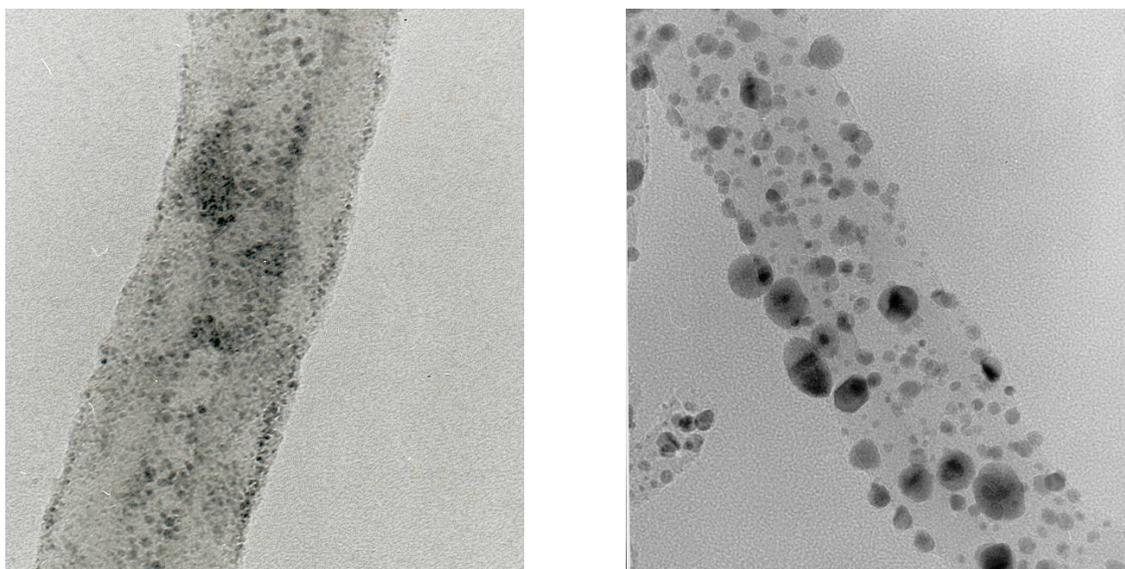


Figure 5.3. Images de microscopie électronique à transmission montrant le frittage des particules de platine supportées sur des nanofibres de carbone après une réduction sous H_2 à $500^\circ C$ et celle effectuée sous un mélange H_2 et H_2O (4 %) à la même température.

L'interaction métal-support va jouer un rôle primordial pour l'évolution du frittage de la phase active. Somme toute, une forte interaction entre le support et le métal va limiter la mobilité de ce dernier à la surface du support. Il est à noter également que la formation des points chauds sur la surface du catalyseur favorise fortement les phénomènes de frittage. Ce phénomène est plus marqué sur les supports isolants, i.e. alumine, silice, etc., car les points chauds formés sont assez difficiles à évacuer.

⁴ M.V. Twigg, *Catalyst Handbook*, Sec. Ed., Wolfe Publishing (1989).

Bartholomew et ses collaborateurs ont établi une loi de vitesse de frittage^{5,6}.

$$-d(D/Do)/dt = ks(D/Do - Deq/Do)^m$$

où k_s est la constante de la vitesse de frittage,

Do la dispersion initiale, Deq la dispersion à $t = \infty$ et m l'ordre du frittage.

Le frittage de phases actives supportées (ou même du support) est l'un des processus les plus préjudiciables au cours de la vie d'un catalyseur. Etant généralement un phénomène irréversible, il doit à tout prix être évité ou au moins être restreint. Pour limiter le frittage de phases métalliques supportées, mieux vaut respecter quelques consignes comme :

- Travailler à des températures réactionnelles plus basses de 0.3 à 0.5 fois celle du point de fusion du métal ;
- Augmenter la dispersion et la surface de la phase active (donc l'activité du catalyseur) pour diminuer la température réactionnelle ;
- Contrôler l'atmosphère du flux ;
- Éviter ou minimiser un maximum la présence de vapeur d'eau dans le flux (pour les métaux).

Néanmoins, il est bien entendu que les critères cités ci-dessus ne peuvent pas être respectés à la lettre en fonction des réactions visées. D'autres réactifs présents dans le flux réactionnel, i.e. composés soufrés, pourraient agir comme des poisons et également induire du frittage par réactions chimiques avec la phase active.

Toutefois, l'ajout de promoteurs permet souvent de freiner voir d'éviter le frittage de la phase active. Le promoteur ou stabilisateur a pour but de séparer physiquement les particules métalliques entre elles, évitant ou diminuant leur pouvoir de coalescence. Malgré cela, l'addition d'un promoteur ne suffit pas toujours à stabiliser un catalyseur. Par ailleurs, le promoteur peut se révéler actif pour la réaction à traiter. L'adéquation promoteur/phase active doit être optimale car plus on rajoute de promoteur (P), moins on peut ajouter de phase active (A) à la surface du support d'où une perte de l'activité non négligeable ; si (A) est en large excès vis-à-vis de (B), le frittage prend le pas sur l'activité.

Dans la réaction étudiée, la présence d'une forte concentration de vapeur d'eau dans le flux réactionnel, de soufre soit sous forme liquide soit sous forme gazeuse et la forte

⁵ C.H. Bartolomew Appl. Catal. A, 107 (1993) 1-57.

exothermie de la réaction d'oxydation du sulfure d'hydrogène par l'oxygène, sont autant d'éléments favorisant le frittage de la phase active. Compte tenu du fait que la phase active dans notre cas est une phase oxyde de fer, plus ou moins modifiée par l'incorporation de soufre, il est extrêmement difficile de déterminer avec exactitude le degré de frittage par l'intermédiaire des molécules sondes telles que le CO ou l' H_2 ⁷⁻⁹. Seule l'observation directe de la modification de la taille des particules de la phase active nous permettrait d'accéder plus ou moins au degré de frittage durant la réaction. Ceci peut-être réalisé grâce à la technique de microscopie électronique à transmission qui possède une résolution latérale élevée. En effet, cette technique nous permettra de distinguer le mode de désactivation prédominant lors de la réaction d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre. Nous utilisons également un autre paramètre pour suivre les évolutions au sein même du lit catalytique : l'évolution du profil thermique le long de l'axe longitudinal du lit. Le suivi de ce paramètre nous permet de comprendre les problèmes de transfert de chaleur au sein du lit catalytique. Ceci est réalisé grâce à l'utilisation non plus d'un réacteur de laboratoire mais d'un réacteur pilote de deux mètres de hauteur travaillant en mode adiabatique.

5.3. La stabilité catalytique.

5.3.1. L'Activité désulfurante en fonction du temps.

Les performances en désulfuration du catalyseur à base de fer supporté sur SiC en fonction du temps sous flux sont présentés sur la *Figure 5.4*. Nous constatons que l'activité désulfurante, exprimée en terme de conversion, diminue lentement avec la durée du test indiquant l'existence d'un phénomène de désactivation sur le catalyseur.

⁶ C.H. Bartholomew, Catalysis, A Specialist Periodical Report, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1993).

⁷ F. Villieras, L.J. Michot, F. Bardot, M. Chamerois, C. E-Blaison, M. Francois, G. Gérard, J-M. Cases, C.R. Geoscience 334 (2002) 597.

⁸ D. Scarano, S. Bertarione, F. Cesano, G. Spoto, A. Zecchina, Surface Science 570 (2004) 155.

⁹ G. Spoto, E.N. Gribov, G. Ricchiardi, A. Damin, D. Scarano, S. Bordiga, C. Lamberti, A. Zecchina, Progress in Surface Science 76 (2004) 71.

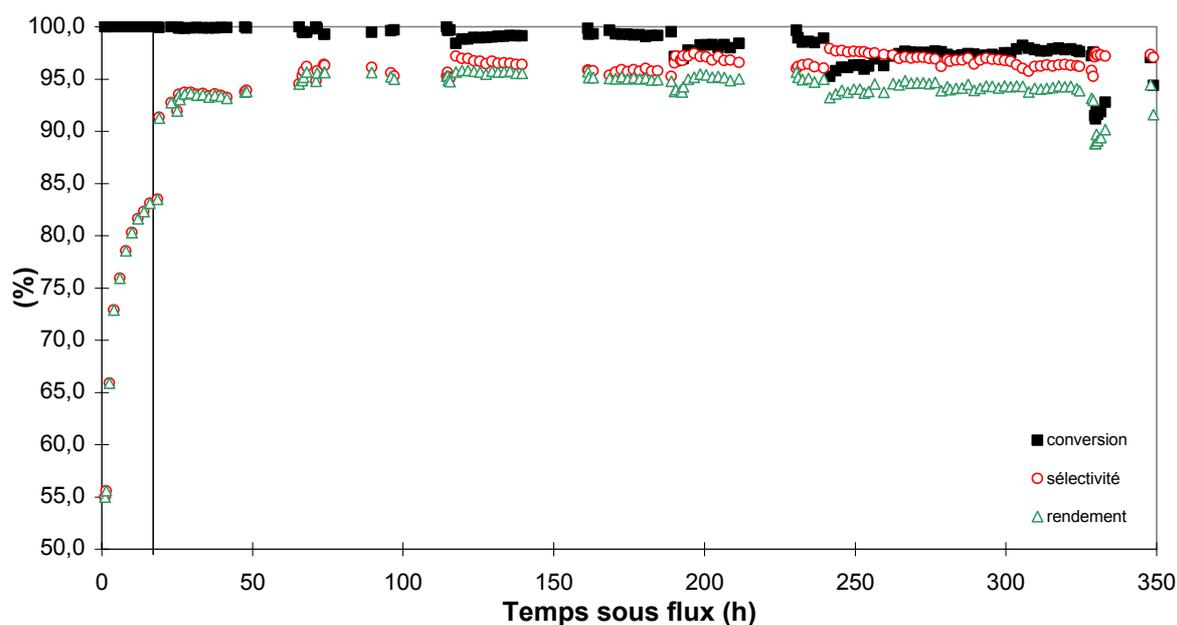


Figure 5.4. Evolution de l'activité catalytique du catalyseur Fe_2O_3 -1%-2/5 ; $11 \text{ m}^2/\text{g}$ au cours du temps. Conditions opérationnelles : $[\text{H}_2\text{S}] = 1\%$, $[\text{O}_2] = 2.5\%$, $T = 230^\circ\text{C}$, $\text{SV} = 2000 \text{ h}^{-1}$.

Le test est réalisé selon le protocole classique à savoir une période d'activation à plus faible vitesse spatiale horaire (par rapport à la vitesse de travail) puis un passage à une vitesse spatiale plus élevée ($\text{VSH} = 2000 \text{ h}^{-1}$). Durant les premières heures de test, la conversion est totale puis chute lentement après une centaine d'heures sous flux pour finalement atteindre 92-93% après plus de 350 h sous flux. La chute en conversion est encore plus drastique à plus haute vitesse. Cette chute d'activité reflète un déficit de disponibilité des particules de phase active :

- par recouvrement ou encapsulation (par du soufre formé pour des réactions à basse température).
- par perte du nombre de sites actifs par coalescence.
- par transformation chimique de la phase active sous flux avec apparition d'intermédiaires instables ayant tendance à former des agrégats entre eux.

Les travaux réalisés par l'équipe de Geus et notamment par Berben¹⁰ ont montré que la principale source de désactivation du catalyseur Fe_2O_3 supporté sur de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, était la sulfatation de la phase active. Cette sulfatation a deux conséquences sur l'activité catalytique ; si la première s'avère plutôt bénéfique, en faisant légèrement décroître l'activité (perte de conversion, mais gain en sélectivité qui augmente le rendement global), la seconde est plus subtile. L'auteur s'est attaché à recouvrir la surface de l'alumine par une couche

¹⁰ P.H. Berben, Selective oxidation of hydrogen sulphide to sulphur on alumina supported catalyst, PhD Dissertation, University of Utrecht, The Netherlands (1992).

d'oxyde de fer non seulement pour diminuer la surface et la porosité du solide (l'auteur a avancé l'hypothèse que la sélectivité était fortement corrélée à la texture du solide, i.e. diffusivité interne des réactifs/produits), mais aussi pour faire une couche de passivation de l'alumine qui n'est pas chimiquement inerte vis-à-vis des réactifs/produits de réactions. Tout d'abord, les sites basiques de l'alumine catalysent la réaction de rétro-Claus¹¹ et donc peuvent favoriser la formation du sulfure d'hydrogène par la réaction du soufre avec l'eau. Ensuite, la sulfatation de l'alumine n'est pas souhaitable car le solide perd ses propriétés physico-chimiques, en particulier sa résistance mécanique. Ainsi, lors de la sulfatation de l'oxyde de fer sur alumine, Berben a remarqué une rupture de l'épithaxie des particules sulfatées indiquant une scission de la couche oxydée de fer sur le solide rendant l'alumine apparente aux flux gazeux : non seulement la phase active est sulfatée, mais le support également. Pour palier ce problème, l'addition d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) à la surface de l'alumine, permet d'éviter la sulfatation de l'oxyde de fer. Cette formulation (4% d'oxyde de fer et 1% d'oxyde de chrome) en couche uniforme sur de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a conduit à la création de la première génération de catalyseur Superclaus. Dans notre cas, compte tenu de la forte inertie chimique du support, on peut écarter l'hypothèse de désactivation liée à une réaction entre la phase active et le support ou entre le support et les réactifs/produits.

D'autres travaux ont montré que l'addition d'antimoine permettait d'accroître significativement l'activité d'un catalyseur à base de Fe_2O_3 ¹². Les auteurs indiquent que la meilleure activité est due à une interaction entre les phases Fe_2O_3 et FeSbO_4 . En effet, ils précisent que l'oxygène labile provenant de la phase oxyde de fer migre à la surface de la phase FeSbO_4 pour créer de nouveaux sites actifs.

Park et coll. soutiennent que la phase mixte oxyde Nb-Fe est plus active que la phase oxyde de fer¹³. Ce meilleur comportement est attribué à la meilleure réoxydation de la phase active. Diverses équipes de recherche de Corée du Sud ont porté leur attention sur le développement de catalyseurs pour la réaction d'oxydation sélective de l' H_2S (en mode continu et discontinu). On peut citer Chung et coll. qui ont développé le procédé SPOR (Sulfur removal by Partial Oxidation and Reduction) procédé multi étapes par lequel l' H_2S est oxydé et le SO_2 formé réduit¹⁴. Les catalyseurs sont essentiellement des oxydes de vanadium déposés sur de la silice ou du TiO_2 . Ces catalyseurs extrêmement actifs ne permettent pas d'opérer en flux humide (avec de la vapeur d'eau). En effet, l'addition de cette dernière provoque une forte désactivation tant en conversion qu'en sélectivité. L'auteur compare le catalyseur d'oxydation constitué de vanadium supporté sur de la silice (V/SiO_2),

¹¹ Z.M. George, *Effect of Basicity of the Catalyst on Claus Reaction*, 139, (1975).

¹² J.S. Chung, S.C. Paik, H.S. Kim, D.S. Lee, I.S. Nam, *Catal. Today*, 35 (1997)37.

¹³ D-W. Park, B-G. Kim, M-I. Kim, I. Kim, H-C. Woo, *Catal. Today*, 93-95 (2004) 235.

¹⁴ M.Y. Shin, C.M. Nam, D.W. Park, J.S. Chung, *Applied Catal. A: General* 211 (2001)213.

au catalyseur Superclaus (Fe/SiO_2) de référence. Il constate que son catalyseur est plus actif aux basses températures (95% de rendement à 225°C et à 3000h^{-1} contre 90% pour le catalyseur Superclaus) mais ne donne aucune information sur la phase active de son catalyseur et sur sa stabilité. Les travaux de Shin¹⁵ montrent que ce catalyseur à l'instar du catalyseur opérant pour le MODOP (à base d'oxyde de titane), se désactive brutalement en présence de vapeur d'eau, la désactivation est causée par la faible vitesse de réoxydation de l'oxyde de vanadium (V_2O_5 réduit par H_2S en VO_x). Une unité de déshydratation est donc nécessaire pour éliminer la vapeur d'eau en sortie du réacteur Claus. La plupart de ces catalyseurs sont dopés par des hétéro-éléments pour former des solides catalytiques plus résistants à la vapeur d'eau. Pour accroître l'activité et la stabilité, l'addition de fer, de chrome et de molybdène est indispensable. Parallèlement à ces travaux, Laperdrix décrit les différentes étapes de l'oxydation du sulfure d'hydrogène en soufre (au nombre de trois) sur un catalyseur type Sulfreen, $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Procatalyse) : adsorption, de l' H_2S pour créer la phase **oxysulfure de cuivre** active, insertion de S_0 provenant de l'oxydation de l' H_2S et création d'espèces polysulfures et enfin désorption de S_n quand la chaîne polysulfure devient longue¹⁶.

Van den Brink, qui a élaboré la version finale du catalyseur Superclaus, note que la désactivation du catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ est due à la sulfatation et au frittage de la phase active. Ces recherches ont mené à la stabilisation de la phase active par l'addition de chrome et de phosphore au catalyseur^{17,18}.

Keller et coll. ont montré que la phase oxyde de fer (Fe_2O_3 hématite) se transforme sous flux en phase oxysulfure ou « sulfate non stoechiométrique »¹⁹. En effet, les tests réalisés sur des sulfures de fer (FeS_2) et sulfates de fer (FeSO_4) rejettent les hypothèses de transformation de la phase oxyde de fer en sulfure ou sulfate. Par ailleurs, les travaux réalisés par Berben ont mis en évidence la transformation sous flux de l'oxyde de fer supporté sur alumine de forme alpha en sulfate de fer¹⁰. Plus tard, van den Brink observe que l'oxyde de fer III dispersé sur de la silice se transforme en sulfate de fer II, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4$. L'identification d'un intermédiaire Fe (III) par analyse Mössbauer est primordiale pour comprendre la transformation de phase qui s'opère pour le catalyseur supporté sur silice. L'auteur rejette la séquence de réduction suivante :

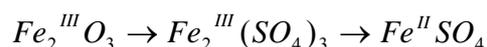
¹⁵ M.Y. Shin, D.W. Park, J.S. Chung, *Applied. Catal. B: Environmental* 30 (2001) 409.

¹⁶ E. Laperdrix, G. Constantin, O. Saur, J.C. Lavaley ; C. Nedez, S. Savin-Poncet, *J. Nougayrède Journal of Catalysis* 189 (2000) 63.

¹⁷ P.J. Van Den Brink, J.W. Geus, US Patent 5,352,422 (1994) to VEG-Gasinstituut N.V. and Comprimo B.V.

¹⁸ P.J. van den Brink, J.W. Gueus, U.S. Patent 5286697 (1994).

¹⁹ N. Keller, Nouveaux matériaux catalytiques supportés sur carbure de silicium pour la réaction d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre élémentaire, PhD Dissertation, University of Strasbourg, France (1999).



Grâce à des calculs thermodynamique, il démontre que la phase $Fe_2^{III}(SO_4)_3$ est la plus stable, rejetant de ce fait la réduction de cette dernière en sulfate $Fe^{II}SO_4$, phase moins stable. Par contre, van den Brink et Geus proposent la transformation suivante, compatible avec leurs observations par Mössbauer et celles de Bristoti²⁰ en faisant intervenir un intermédiaire amorphe composé d'une phase oxyde de fer partiellement sulfatée :



Les travaux de Kayo et coll. appuient cette hypothèse car ils découvrent qu'une phase oxyde de fer s'accommode facilement d'espèces sulfates, détectables par spectroscopie infrarouge²¹. Toutefois, cette phase n'est pas stable sous flux réactionnel (dans les conditions employées par van den Brink) et évolue vers le sulfate de fer II. Keller et coll. quant à eux ont avancé l'hypothèse que cette phase oxysulfure $Fe_2^{III}O_3 \cdot xSO_3$ ($x < 2$) ne joue pas seulement le rôle d'un intermédiaire mais celui de la phase stabilisée sous flux.

Compte tenu des conditions d'opération (température, vapeur d'eau) et de la nature des réactifs/produits, le frittage de la phase active est inévitable. La formation de l'oxysulfure nécessite la diffusion d'ions sulfures hexavalents et d'ions O^{2-} dans la phase supportée. Ces phénomènes de diffusion sont connus pour constituer le facteur limitant de ces transformations de type Core Shrinking model (ou noyau rétrécissant à diffusion limitante) durant lesquelles l'ion sulfure diffuse au fur et mesure de la transformation à travers les premières couches du produit final. Ce type de transformation est similaire à celui déjà observé lors de la formation de l'oxycarbure de molybdène à partir d'un précurseur d'oxyde MoO_3 sous flux d'hydrogène/hydrocarbure²². La modification de la particule de Fe_2O_3 sous forme hématite s'accompagne d'une dilatation du volume de la particule de l'ordre de 280% en raison de la diffusion des différents ions mentionnées ci-dessus²³. Cette augmentation de volume peut conduire à la formation d'une phase amorphe ou très mal cristallisée et/ou permettre une certaine redispersion de la phase sur le support.

¹⁰ P.H. Berben, Selective oxidation of hydrogen sulphide to sulphur on alumina supported catalyst, PhD Dissertation, University of Utrecht, The Netherlands (1992).

²⁰ A. Bristoti, J.I. Kunrath, P.J. Viccaro, J. Inorg. Nucl. Chem., 37 (1975) 1149.

²¹ A. Kayo, T. Yamaguchi, K. Tanabe, J. Catal. 83 (1983) 99.

²² P. Del Gallo, Etude de la réactivité et de la stabilité de catalyseurs à base d'oxycarbure de molybdène massique et supportés sous conditions sévères et en présence de poisons, PhD Dissertation, University of Strasbourg, France (1996).

²³ P.J. Van Den Brink, The selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur on supported iron-based catalysts, PhD Dissertation, University of Utrecht, The Netherlands (1992).

Seules quelques techniques peuvent permettre de quantifier le frittage de la phase active telle la réduction en température programmée qui permet d'évaluer la taille des cristallites. En effet, plus les particules d'oxyde de fer sont petites, plus elles ont tendance à être réduite par l'hydrogène à basse température (mais nous verrons dans un paragraphe suivant que cette étude n'est pas triviale dans notre cas). La diffraction des rayons X permet aussi d'estimer la taille des particules coalescées en appliquant la relation de Scherrer grâce à laquelle il est possible d'apprécier la taille des cristallites contribuant à la diffraction. Il est d'autant plus intéressant de souligner l'absence de diffraction des particules d'oxyde de fer du catalyseur frais (particules de très petites tailles et faiblement cristallisées). Ainsi, si l'on observe une diffraction d'un dérivé à base de fer du catalyseur usagé, cela tendrait à prouver que la taille des cristallites s'est accrue sous flux réactionnel ou qu'une phase amorphe est devenue cristalline. L'évolution du profil thermique du lit catalytique est également un excellent indicateur de désactivation du catalyseur, thème abordé à la fin du chapitre. Enfin, la technique la plus directe pour la quantification du frittage de la phase active reste une technique d'imagerie. C'est par cette dernière analyse que nous allons observer l'évolution des cristallites (leur croissance) après le test catalytique.

5.3.2. Analyse par M.E.T.

La microscopie électronique à transmission (MET) permet d'estimer la taille des particules de fer (oxysulfure de fer) après test catalytique ; couplée avec la diffraction des électrons, elle permet de suivre la composition chimique des particules.

La *figure 5.5* rend compte de la coalescence des particules d'oxyde de fer durant le test catalytique. D'après les images MET obtenues, nous constatons que les petites particules de départ ont complètement disparu, faisant place à des agrégats de taille relativement importante sur la surface du catalyseur. Les centres actifs ont donc coalescé pour donner de grandes surfaces planes (>30 nm jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres).

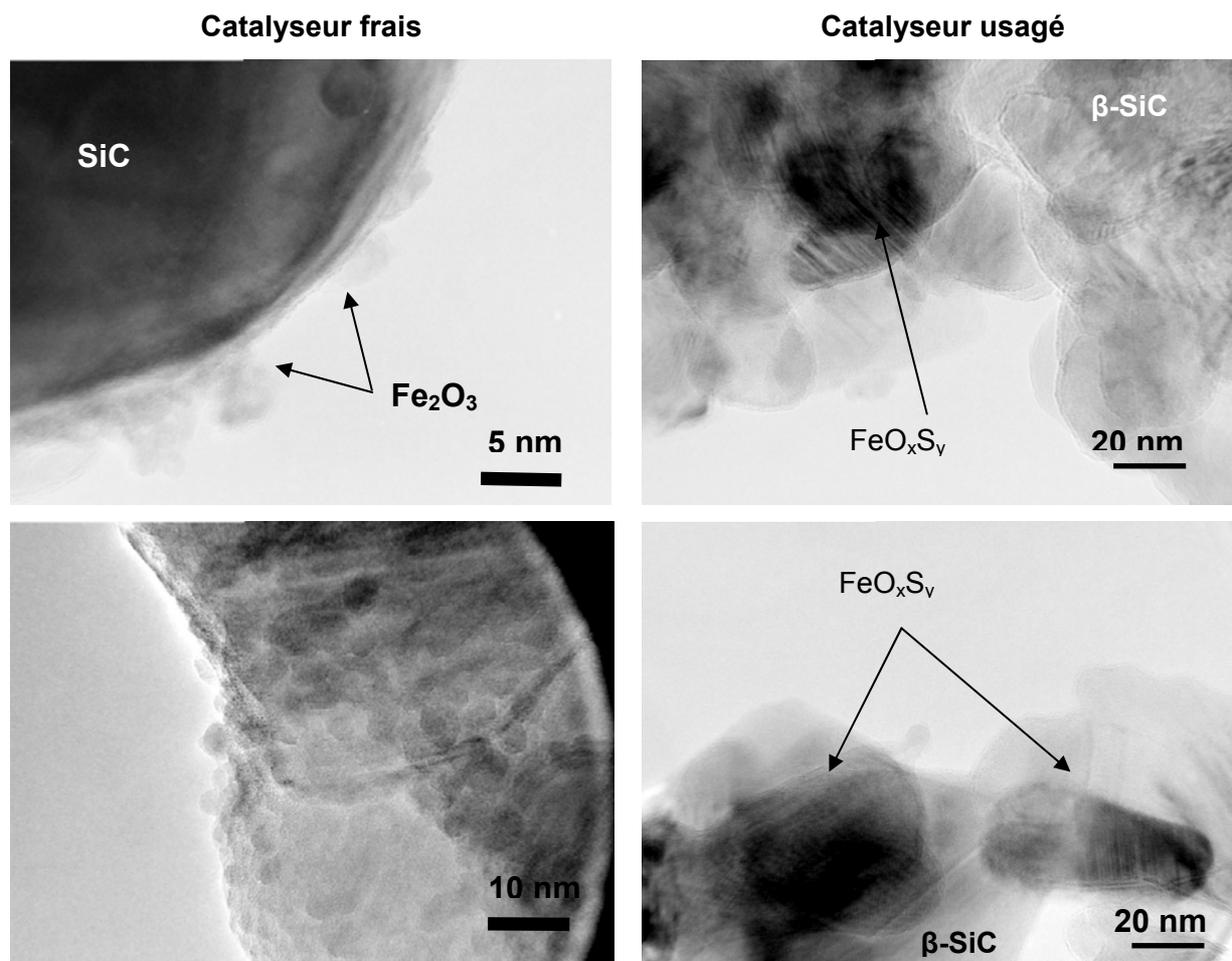


Figure 5.5. Clichés de microscopie électronique à transmission du catalyseur Fe_2O_3 -1%/2/5mm ; $11 \text{ m}^2/\text{g}$ avant et après test catalytique. Les particules de Fe_2O_3 de tailles nanoscopiques sur le catalyseur frais ont migré pour former des plaquettes. Ces dernières contiennent du Fe, O, S de tailles nettement plus importantes, indiquant qu'il se produit un fort frittage.

Néanmoins, il est difficile d'estimer le degré de frittage de la phase active parce que l'on ne peut pas évaluer l'épaisseur de la surface coalescée (la microscopie électronique à transmission est une technique 2D). La seule indication obtenue par l'analyse de diffraction des électrons est une information succincte de la composition de ces agrégats qui sont formés de fer, de soufre et d'oxygène. D'après ces résultats, il semblerait que la phase oxysulfure formée lors de la période d'activation, fritte lentement sous mélange réactionnel sans changer sa nature.

La première information obtenue par microscopie électronique à transmission nous révèle une perte de dispersion de la phase active au cours du temps sous flux occasionnant une perte directe de centres actifs d'où une désactivation avec le temps. Cette diminution de la

dispersion est due à une coalescence des particules d'oxyde de fer formant des couches d'oxysulfure de fer allant de 30 à plusieurs centaines de nanomètres.

5.3.3. La diffraction des rayons X.

Le diagramme de DRX du catalyseur frais ne présente aucune raie de diffraction de la phase Fe_2O_3 du fait que la phase oxyde de fer est essentiellement constituée de petites particules, i.e. 2 nm, fortement dispersées sur la surface du catalyseur et seules les raies de diffraction du support sont visibles.

Sur le diagramme de DRX du catalyseur après test (plus de 1000 heures sous flux) présenté sur la *figure 5.6*, nous constatons la présence des raies de diffraction supplémentaires qui n'ont pas été observées dans le diagramme réalisé sur un catalyseur frais. Le frittage a généré la coalescence de particules de taille plus importante permettant ainsi l'obtention des domaines de diffraction cohérents. Ces résultats sont en bon accord avec ceux déjà observés par microscopie électronique à transmission. Cependant aucune indexation n'est possible, les références nous apprennent qu'il ne s'agit ni d'hématite, ni de sulfate de fer (FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ni de sulfite de fer (FeSO_3) de forme cristallisée. La taille moyenne de ces particules, estimée par la méthode de Scherrer, est de l'ordre de 30 nm. Ce diagramme permet de mettre en évidence une nouvelle phase de Fe, ou oxysulfure de fer $\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_{3-x}\text{SO}_3$, $x < 2$ autrement dit $\text{Fe}_2\text{O}_y\text{S}_x$.

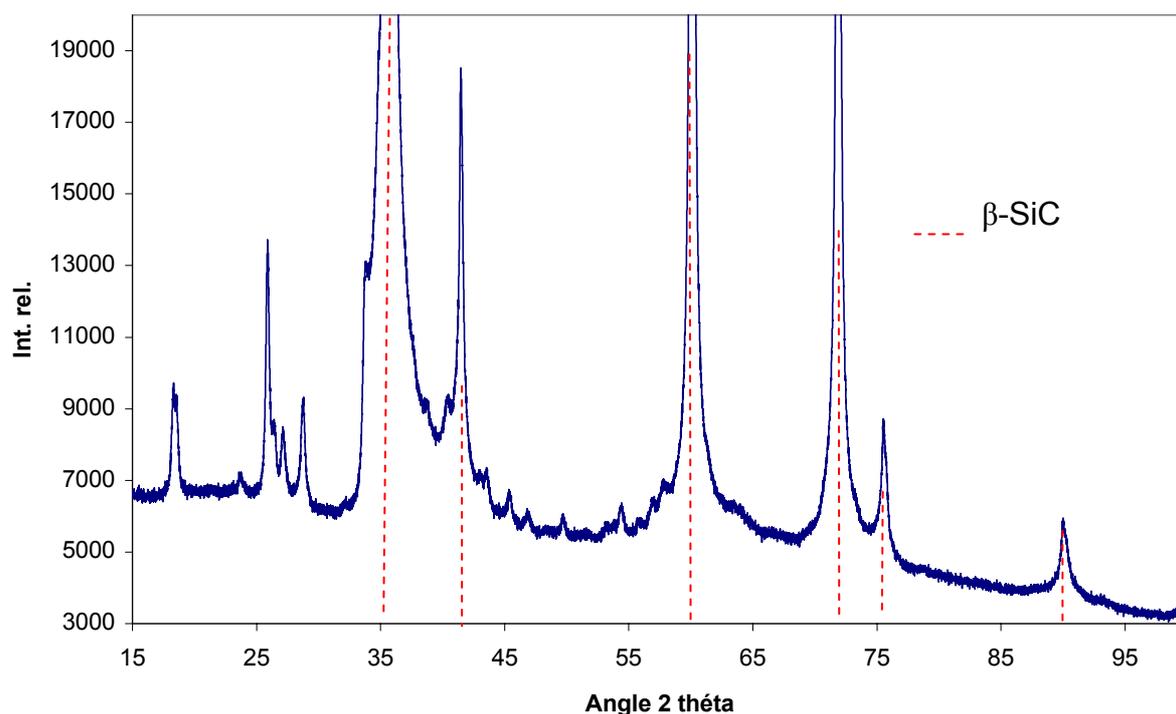


Figure 5.6. Diagramme de diffraction des rayons X du catalyseur après test.

Nous avons préparé un catalyseur chargé à 10% en fer pour amplifier le signal de diffraction des différentes phases durant le test. Le catalyseur est placé sous flux réactionnel à une vitesse spatiale de 4000 h^{-1} et à 230°C . Après 30 heures de test, deux extrudés sont sortis du réacteur et analysés par DRX. Deux autres extrudés sont sortis après 50 heures de test. Enfin, après 90 heures de test, nous avons supprimé l'oxygène du flux réactionnel. La vitesse spatiale de 4000 h^{-1} permet de vieillir prématurément le catalyseur. Les diagrammes de diffraction des rayons X des différents échantillons sont représentés sur la *figure 5.7*. Le catalyseur frais ne montre aucune raie de diffraction de Fe_2O_3 . Cette première constatation, permet de confirmer que notre technique d'imprégnation est très efficace. En effet, même 10% de fer sur le support ne sont pas détectables par diffraction des rayons X. Ainsi, nous avons déposé de petites particules hautement dispersées sur le $\beta\text{-SiC}$. Après 30 heures de test, les premières raies de diffraction sont observables ($2 \text{ theta} = 24.5, 26.4, 50, 54.4^\circ$). Ces pics ne correspondent pas à une phase oxyde de fer, nous avons donc déjà un début de transformation de phase (oxysulfure de fer). Par ailleurs, l'apparition de raies confirme le frittage de la phase active (ou sa cristallisation). Ce phénomène est nettement plus marqué après 50 heures sous flux. Le diagramme DRX de ce catalyseur présente la phase oxysulfure de fer (stabilisée), mais non identifiable par les fiches JCPDS. Afin de confirmer le chemin réactionnel présenté dans le paragraphe précédent :

$Fe_2^{III}O_3 \rightarrow Fe_2^{III}O_3 \cdot xSO_3 (x < 2) \rightarrow Fe^{II}SO_4$, nous avons volontairement réduit la phase par un flux continu d' H_2S concentré. Le diagramme indique bien une phase sulfate de fer ($FeSO_4$) confirmée par l'indexation de la fiche N°00-012-0068 (D) JCPDS.

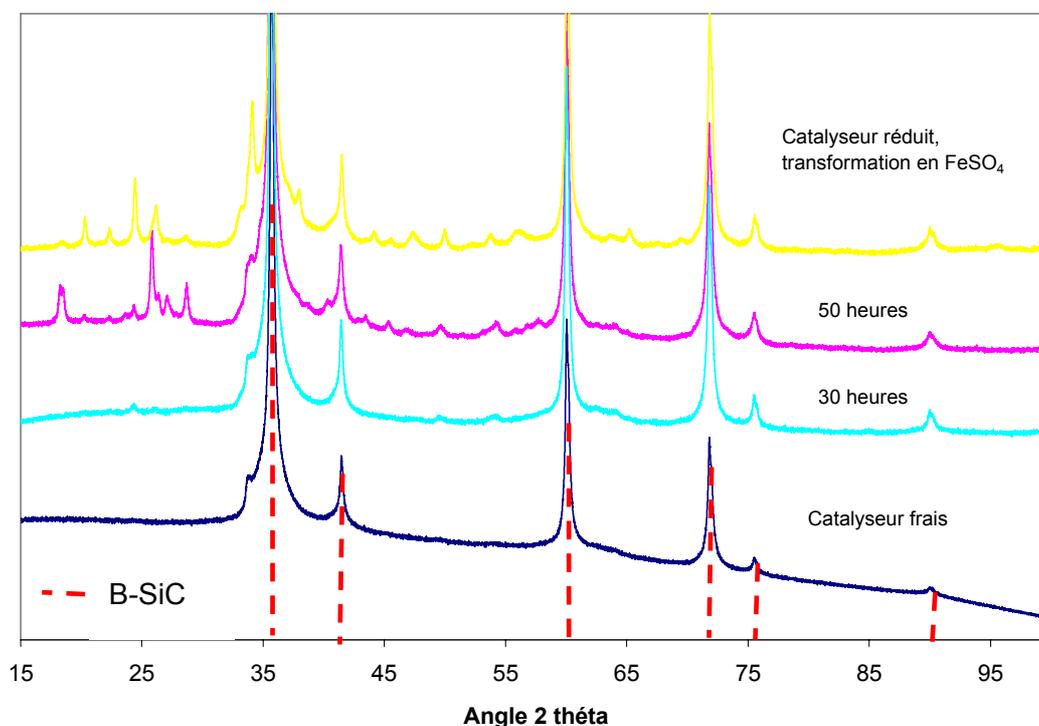


Figure 5.7. Diagrammes de DRX d'un catalyseur 10%/SiC frais, après 30 et 50 heures sous flux et réduit par H_2S .

Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'évolution du frittage de la phase active qui s'accompagne d'une intensification de la diffraction de la phase active. Par ailleurs, elle confirme en partie la séquence de transformation déjà avancée par Berben et Keller et surtout la stabilité de la phase oxysulfure.

5.3.4. La spectroscopie par photoélectrons.

L'analyse XPS du catalyseur frais et du catalyseur usagé nous renseigne sur la transformation de la phase oxyde de fer sous flux réactionnel. Les spectres Fe 2p du catalyseur frais et du catalyseur usagé sont représentés sur la *figure 5.8*. On ne note pas de déplacement des énergies de liaison du catalyseur usagé. On devrait donc avoir une phase de même degré d'oxydation que celle du catalyseur frais (Fe^{III}). Néanmoins, il est difficile de

décomposer les pics du catalyseur frais. Les études réalisées par Nhut et coll³¹ ont montré qu'après test on avait quatre contributions. Après analyse, l'auteur relève la présence de deux phases en surface, qui s'avèrent composées d'un mélange de sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ et de sulfate ferreux FeSO_4 (après analyse du spectre Fe 2p et S 2p).

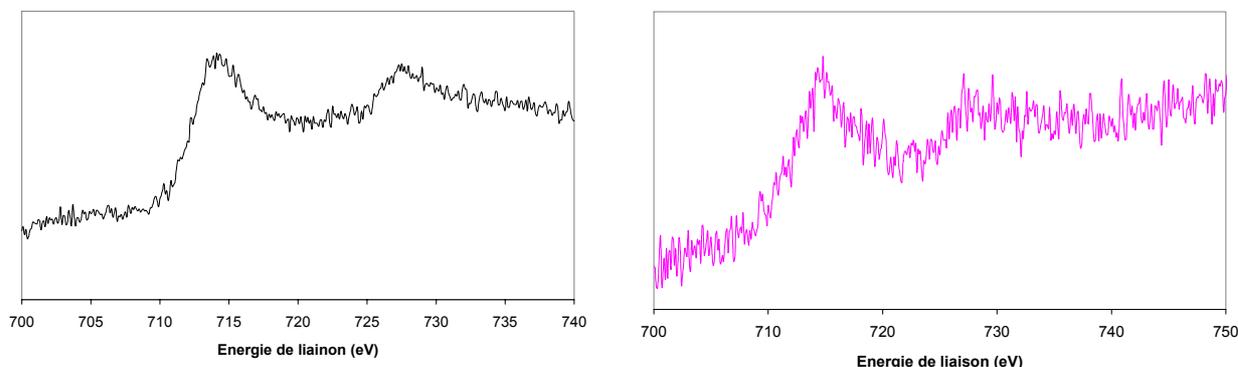


Figure 5.8. Spectre Fe 2p du catalyseur frais (gauche) et usagé (droite).

En conclusion nous pouvons dire que la phase active à base de Fe_2O_3 fortement dispersée subit un frittage sous flux pour former des agrégats de taille allant de 30 à 100 nm. Ce frittage entraîne une perte significative des sites actifs et ainsi une chute de l'activité catalytique. L'analyse par DRX, révèle que la phase Fe_2O_3 de départ est transformée lentement sous flux réactionnel par incorporation de soufre. Cette nouvelle phase contient du Fe, O et S, elle est proche d'une phase sulfate de fer. Quelques soient les conditions réactionnelles, aucune phase plus réduite de fer, i.e. n'a été détectée.

5.4. Paramètres influençant la vitesse de frittage.

Les chercheurs de l'université d'Utrecht qui ont développé le catalyseur du procédé Superclaus, ont stabilisé la phase active à l'aide de l'addition de Cr_2O_3 . En effet, il est souvent reporté que le chrome est un promoteur textural du fer, il permet d'augmenter la dispersion de la phase active et de prévenir le frittage³²⁻³⁴. Cependant, il convient de préciser que le chrome est un produit très peu recommandable du fait qu'il est susceptible de former du Cr^{6+} hexavalent, puissant agent cancérigène³⁵. Sa présence dans le catalyseur entraîne la prise de précautions particulièrement drastiques pour le stockage des catalyseurs usés.

³¹ J-M Nhut, *Réaction d'oxydation sélective de l'hydrogène sulfuré (H_2S) en soufre élémentaire*, PhD Dissertation, University of Strasbourg, France, (2003).

³² K.T. Li, Y.C. Hung, T.K. Ko, *Appl. Catal. B* 46 (2003) 541.

³³ G.C. Chinchén, R.H. Logan, M.S. Spencer, *Appl. Catal.* 12 (1984) 89.

³⁴ M.V. Twigg, *Catalyst Handbook* Sec. Ed. Wolfe Publishing Ltd (1989) 455.

³⁵ Z. Vladimir, Y Menzinger, M.Menzinger, *Catalyst deactivation*, Elsevier Science B.V. (1999).

La formation de points chauds à la surface du support accélère la coalescence de particules métalliques supportées³⁴, ce qui est le cas pour la majorité des supports isolants. Dans notre cas, l'utilisation de carbure de silicium, matériau possédant une excellente conductivité thermique, permet de réduire de manière considérable la désactivation due à la formation des points chauds sur la surface du catalyseur. Cette propriété permet d'obtenir des sélectivités et rendements en soufre relativement élevés malgré les températures élevées dans le lit catalytique. La température du procédé Superclaus est de 260-280°C, et une légère modification de la température de réaction fait chuter le rendement catalytique. Par ailleurs, la forte exothermicité de la réaction ne permet pas de traiter des flux avec plus de 1.5% en teneur d'H₂S, Il devient donc primordial d'évacuer et d'homogénéiser la température du lit catalytique pour éviter des chutes en sélectivité et des pertes de sites actifs par frittage. L'objectif de cette étude est d'améliorer les performances du catalyseur à base de carbure de silicium et de réduire l'effet du frittage en modifiant ses caractéristiques afin d'aménager une plage d'utilisation plus importante de cette nouvelle famille très prometteuse de supports. Les trois paramètres influençant les caractéristiques du catalyseur que nous proposons d'étudier ici sont : (1) la charge de la phase active, (2) la température de la réaction et (3) la surface spécifique du support.

5.4.1. Effet de la charge de fer.

Nous avons constaté auparavant que durant la réaction, les particules d'oxyde de fer coalescent sous forme d'agrégats de taille nettement plus importante. Il semblerait qu'une partie de la perte en activité soit directement liée à la perte en surface active ou dispersion. L'augmentation de la charge de la phase active peut permettre de compenser la perte de surface lors du frittage. Les résultats obtenus lors du test pilote indiquent que la taille nominale de la phase active est atteinte autour d'une cinquantaine d'heures sous flux, en tenant compte de la charge initiale de la phase active, 1% en poids. Dans cette étude, nous avons augmenté la charge de la phase active, i.e. 3 au lieu de 1%. Dans ce cas, considérant les phénomènes de frittage déjà observés et les caractéristiques identiques du support on devrait s'attendre à obtenir un phénomène de frittage similaire, comportant un nombre de centres actifs plus élevés du à la charge plus importante de la phase active, i.e. 3 % au lieu de 1 %. La *figure 5.9* schématise le mécanisme de frittage sur la surface de deux catalyseurs supportant 1% et 3% d'oxyde de fer avant et après test catalytique, en partant de l'hypothèse que le frittage est identique dans les deux cas.

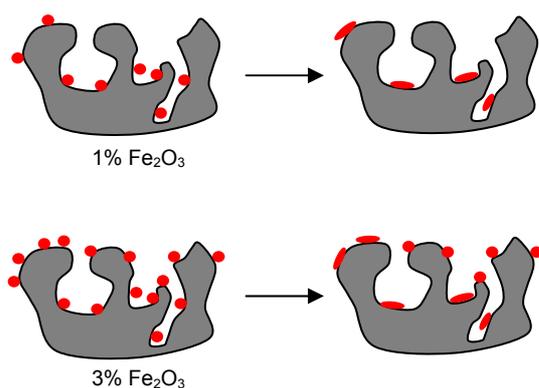


Figure 5.9. Catalyseur chargé à 1% et 3% avant et après frittage.

La dispersion et la taille moyenne des particules d'oxyde de fer sur les deux catalyseurs avant test ont été suivies par microscopie électronique à transmission. Le nombre important de particules observées grâce à cette technique a permis de faire un bilan statistique de la dispersion et de la taille des particules de la phase active en fonction de la charge. Les images représentatives de la taille des particules de la phase Fe_2O_3 (3%) sont présentées sur la *Figure 5.10*.

Une étude par microscopie électronique à transmission nous a permis d'estimer la dispersion de la phase active ainsi que la taille moyenne des particules d'oxyde de fer qui est similaire à celle obtenue pour des catalyseurs préparés avec 1% de fer, soit environ 2 nm. Comme on peut le constater sur les images MET, l'augmentation de la charge en fer n'a pas d'incidence sur la taille et la dispersion de la phase active.

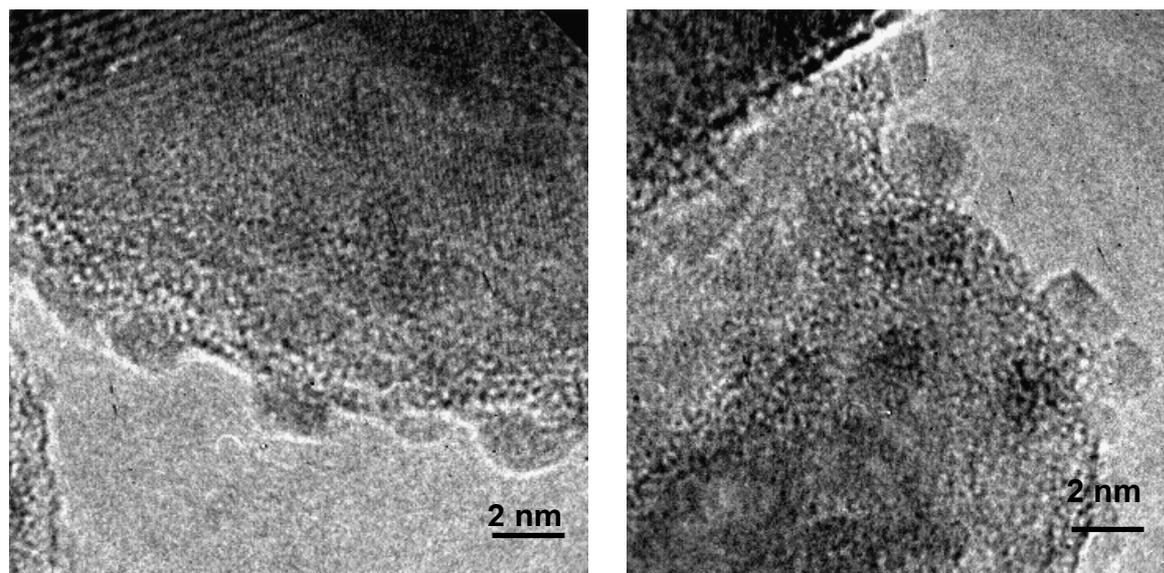


Figure 5.10. Image MET du catalyseur Fe_2O_3 -3%/2/5 ; 11 m^2/g . L'analyse sur un nombre important de 400 de particules nous a permis de conclure que la dispersion est quasi-identique avec le catalyseur à 1% de fer.

Le test catalytique est conduit de la même manière que pour le catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}1\%2/5$; $11 \text{ m}^2/\text{g}$, à savoir une activation à une vitesse spatiale de 700 h^{-1} puis un passage à une vitesse plus rapide qui est accélérée à 3000 h^{-1} contre 2000 h^{-1} pour le catalyseur chargé à 1% d'oxyde de fer. L'accélération du flux a pour but de réduire la durée du test avant que les problèmes de désactivation n'apparaissent. Ceci permet un gain de temps non négligeable dans la conduite des expériences, compte tenu de la longueur des tests à effectuer et du nombre de paramètres à étudier. En se basant sur un phénomène de frittage (ou de désactivation) linéaire en fonction du nombre de moles d' H_2S à convertir, on devrait s'attendre à un début de désactivation vers 200 heures sous flux réactionnel. Le comportement du catalyseur chargé à 3% est très proche de celui chargé à 1%. Après plus de 200 h de test, la conversion chute alors que la sélectivité augmente pour atteindre un rendement de 90% après 350 heures sous flux. La *figure 5.11* présente l'activité du catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}3\%2/5$; $11 \text{ m}^2/\text{g}$ en fonction du temps.

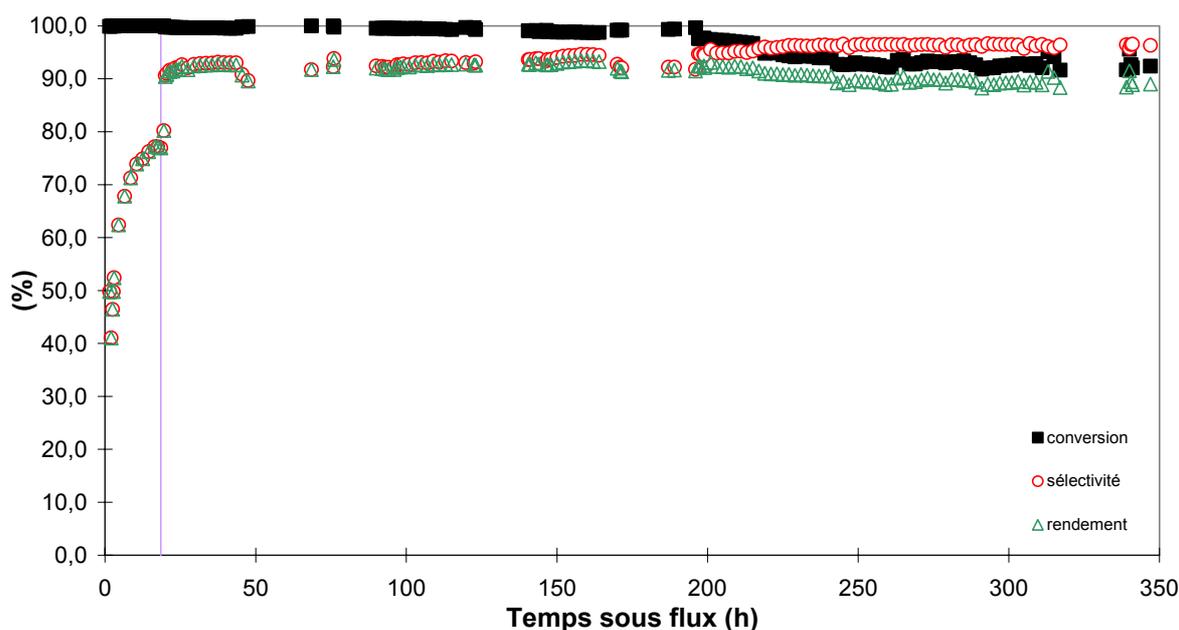


Figure 5.11. Résultat catalytique du catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}3\%2/5$; $11 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ainsi, l'augmentation de la charge de la phase active augmente l'activité catalytique, permettant au catalyseur de travailler sous des conditions réactionnelles plus sévères sans pour autant modifier sa sélectivité. Néanmoins, cela ne suffit pas à maintenir l'activité stable au cours du temps et le frittage de la phase active semble inéluctable. Les résultats obtenus ont cependant permis de dresser un premier bilan positif dans le choix d'augmenter la charge de la phase active. En effet, la conversion obtenue après 350 heures sous flux est

similaire entre les deux catalyseurs tandis que la vitesse spatiale dans le cas du catalyseur chargé à 3 % en phase active a été augmentée de 2000 à 3000 h⁻¹. Ces résultats semblent indiquer que le frittage sur le catalyseur chargé à 3 % laisse en final un nombre de centres actifs plus élevé que celui obtenu sur son homologue chargé à 1 %. Ces résultats confirment l'hypothèse avancée au début de l'étude. Dans le cas contraire une conversion moindre aurait été observée à une vitesse spatiale de 3000 h⁻¹.

Cependant, il est à noter que la désactivation est toujours présente et qu'il est nécessaire de trouver un autre paramètre de réaction susceptible d'influencer d'une manière plus marquante la désactivation. Comme nous l'avons observé auparavant, l'homogénéité de température de réaction favorise la performance et la stabilité du catalyseur en augmentant la réactivité des centres actifs, sans diminuer pour autant la sélectivité en soufre. Il est à rappeler que la température de réaction est l'un des moyens qu'utilise l'industrie pour maintenir les performances catalytiques des unités opérationnelles (par exemple pour la réaction, d'hydrodésulfuration la température en début de vie du catalyseur est de 300°C pour finir à 400°C pour compenser la désactivation du NiMo, CoMo sur alumine)³⁶. Au-delà d'une certaine valeur de température, il est nécessaire d'envoyer le catalyseur en régénération. L'influence de la température de réaction fera l'objet de la prochaine étude.

5.4.2. Effet de la température.

Le procédé d'oxydation sélective d'H₂S en soufre élémentaire est conduit entre 200 et 300°C et plus particulièrement à 250°C. La température va affecter la conversion de manière positive ; si l'on amène suffisamment d'énergie au lit catalytique, la conversion peut être totale. Cependant, l'élévation de la température provoque une diminution de la sélectivité au-delà d'une certaine valeur (car elle favorise les réactions secondaires notamment entre le soufre et l'oxygène en excès). Ainsi, Berben a étudié l'effet de la température sur le catalyseur à base d'oxyde de fer dispersé sur de l' α -alumine (stabilisée avec Cr₂O₃)¹⁰. A température inférieure à 200°C, la conversion n'est pas totale, c'est à partir de 230°C que tout l'H₂S est transformé. Par contre, la sélectivité passe de 92% à 225°C et chute de manière drastique en fonction de la température pour atteindre 70% à 300°C. Les résultats obtenus montrent la forte influence de la température de réaction sur la sélectivité du

³⁶ P. Dufresne, EURECAT S.A., Ecole thématique C.N.R.S., Génie des réacteurs catalytiques, Frejus, France (2005).

¹⁰ P.H. Berben, Selective oxidation of hydrogen sulphide to sulphur on alumina supported catalyst, PhD Dissertation, University of Utrecht, The Netherlands (1992).

procédé. De plus, ils indiquent que la fourchette d'utilisation du paramètre température de réaction est relativement étroite pour les catalyseurs supportés sur des supports isolants. Van den Brink a étudié toute une série de catalyseurs à base de 5% d'oxyde de fer supporté sur une série de supports dits isolants²³. L'auteur a également étudié l'influence des cycles de montée et descente en température sur l'activité catalytique. Il constate que pour un catalyseur à base de θ -Al₂O₃, de TiO₂, MgO et SiO₂, la sélectivité est fortement affectée en fonction de la température. Les meilleurs résultats sont obtenus sur silice et l'auteur souligne l'importance de travailler à basse température afin d'éviter une perte de rendement liée à la formation de SO₂.

Le carbure de silicium est un excellent conducteur thermique permettant de dissiper toute la chaleur de réaction générée sur les sites actifs dans l'ensemble de la masse du matériau et rendant la température de chaque extrudé homogène. Cette particularité physique du matériau permet de travailler à de plus hautes températures et évite la formation de points chauds à la surface de chaque extrudé, limitant la chute de sélectivité à haute température. La *figure 5.12* représente la suite du test catalytique réalisé sur la *figure 5.11*, les paramètres sont inchangés, seule la température est augmentée à 250°C.

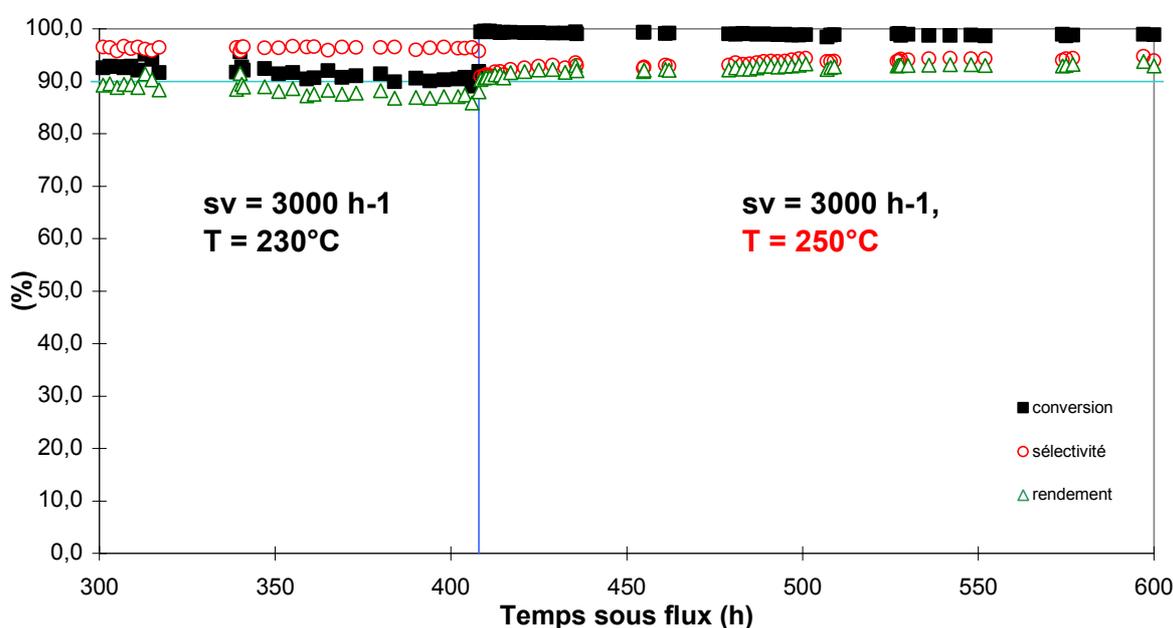


Figure 5.12. Evolution au cours du temps de la conversion d'H₂S, de la sélectivité en soufre et du rendement global pour le catalyseur Fe₂O₃-3%/2/5 ;9m²/g à 230°C et 250°C.

²³ P.J. Van Den Brink, The selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur on supported iron-based catalysts, PhD Dissertation, University of Utrecht, The Netherlands (1992).

Le passage à 250°C a un effet immédiat sur l'activité du catalyseur. La conversion gagne 9 points pour plafonner à plus de 99% et aucune désactivation n'a été observée durant les 200 heures de test dans ces conditions. Ces résultats confirment la forte influence de la température de réaction sur le maintien de l'activité catalytique du système. L'augmentation de la température de réaction de 230 à 250°C a permis d'augmenter la réactivité des sites actifs vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'H₂S en soufre élémentaire. Cependant, la bonne stabilité du catalyseur en fonction du temps sous flux à 250°C pourrait également s'expliquer par une autre cause, directement liée aux conditions réactionnelles. En effet, la vaporisation du soufre liquide en soufre gazeux sous conditions normales de pression et de température, est de 444°C. De ce fait, dans les conditions opérationnelles employées dans ce travail, le soufre formé est évacué hors de la porosité du support puis hors du lit catalytique qui est fonction de sa tension de vapeur saturante à la température de réaction, i.e. 250°C. Dans ce cas, il est possible qu'une partie de la désactivation observée soit due à une faible rétention de soufre dans les pores du catalyseur, faisant ainsi obstruction à l'accès des sites actifs. Le fait d'augmenter la température de réaction de 230 à 250°C a permis une meilleure évacuation du soufre formé et pourrait ainsi expliquer le bon maintien de l'activité catalytique du système en fonction du temps.

Il est à noter par ailleurs que la sélectivité en soufre n'est que très faiblement affectée par l'augmentation de la température de réaction, en comparaison des résultats reportés par Berben³⁷ et van den Brink³⁸ sur les catalyseurs à base de supports isolants. En effet, la sélectivité en soufre est passée de 96% à 230°C à environ 94% à 250°C. Grâce à la forte conductibilité thermique du SiC la formation des points chauds de surface n'a pas eu lieu, (contrairement aux supports isolants) permettant ainsi de maintenir la bonne sélectivité du catalyseur.

Les résultats obtenus montrent le fort potentiel du support à base de carbure de silicium dans les réactions d'oxydation très exothermiques. Le contrôle de la sélectivité des produits formés est fortement tributaire de la réactivité des sites actifs à cause de la formation de points chauds de surface. La combinaison judicieuse entre la charge en phase active, la vitesse spatiale, la température de réaction et la porosité du support a permis d'aboutir à la mise au point d'un catalyseur actif et sélectif pour la réaction d'oxydation sélective de l'H₂S en soufre élémentaire avec une tenue dans le temps remarquable. En effet, le rendement en soufre obtenu est de l'ordre de 95%, ces résultats ont été validés lors de tests de longue durée (plusieurs centaines d'heures).

³⁷ J.P. Berben, J.W. Geus, U.S. Patent 4818740 (1989).

³⁸ P.J. Van Den Brink, J.W. Geus, US Patent 5,352,422 (1994) to VEG-Gasinstitut N.V. and Comprimo B.V.

Ce catalyseur se présente donc comme une alternative aux catalyseurs industriels qui sont à base de supports isolants et de ce fait, extrêmement sensibles aux problèmes de formation de points chauds néfastes à la sélectivité. Par ailleurs, le précurseur de la phase active est peu onéreux (la croûte terrestre est constituée de 5% de fer), le solvant d'imprégnation est de l'eau et les avantages apportés par le support sont nombreux (surface spécifique et porosité modulable, tenue mécanique, inertie chimique, résistance à l'oxydation et à la température, excellent conducteur thermique).

Cependant les normes en désulfuration sont de plus en plus sévères, ce qui incite les industriels à concevoir des catalyseurs encore plus performants, tout en opérant dans des conditions réactionnelles plus rigoureuses. L'objet de notre étude est de dépasser le seuil des 95% de rendement en soufre, mais désormais à une vitesse spatiale horaire de 4000h^{-1} . Il est à noter qu'une conversion de 95% en post-Claus représente une efficacité globale de récupération en soufre de plus de 99,9% si on couple ce procédé derrière deux réacteurs Claus. Pour cela, nous avons opéré suivant les conditions réactionnelles déjà optimisées dans les études précédentes, et nous nous sommes intéressés à l'influence de la surface spécifique du support.

5.5. Le β -SiC à haute surface, $\geq 24\text{m}^2/\text{g}$.

Nous avons vu que la porosité du support joue un rôle déterminant dans l'activité et la stabilité du catalyseur. Une macroporosité ouverte centrée autour de $0.1\ \mu\text{m}$ est essentielle pour permettre une meilleure accessibilité des réactifs vers les sites actifs mais aussi pour permettre une meilleure évacuation des produits vers la surface du catalyseur. On évite ainsi les problèmes d'encapsulation, en partie responsables des pertes d'activité et de réaction secondaire entraînant une chute de la sélectivité. Les résultats obtenus précédemment ont été réalisés sur un support à faible surface spécifique, i.e. $11\ \text{m}^2/\text{g}$. Il est supposé qu'un support ayant les mêmes caractéristiques que le support précédent mais comportant une surface spécifique plus élevée, pourrait permettre de mieux disperser la phase active et réduire son frittage (séparation physique de centres actifs par les mésopores). Par conséquent, d'améliorer encore les performances catalytiques. Le support testé dans cette étude est toujours synthétisé par la société Sicat mais les conditions de synthèse ont été modifiées afin d'augmenter la surface spécifique du support, passant de 11 à $24\ \text{m}^2/\text{g}$. Dans cette étude d'optimisation, nous avons également testé l'aptitude du catalyseur à transformer des quantités plus importantes d' H_2S à vitesse spécifique élevée, afin d'envisager la

possibilité d'opérer dans des conditions plus rigoureuses que les exigences actuelles concernant ce type de procédé.

5.5.1. La distribution poreuse.

Les extrudés utilisés ont des dimensions macroscopiques identiques à ceux de faible surface spécifique utilisés précédemment, i.e. cylindres de 2 x 5 mm. La distribution macroporeuse obtenue par intrusion de mercure présente deux maxima, un centré à 0,044 μm et le second à 0,14 μm . La surface BET est de 24 m^2/g avec un diamètre poreux moyen de 27 nm. La distribution mésoporeuse obtenue par adsorption d'azote montre que la taille des pores varie de 5 à 120 nm. La *figure 5.13.* présente la distribution macroporeuse et mésoporeuse du support 2/5 ; 24 m^2/g .

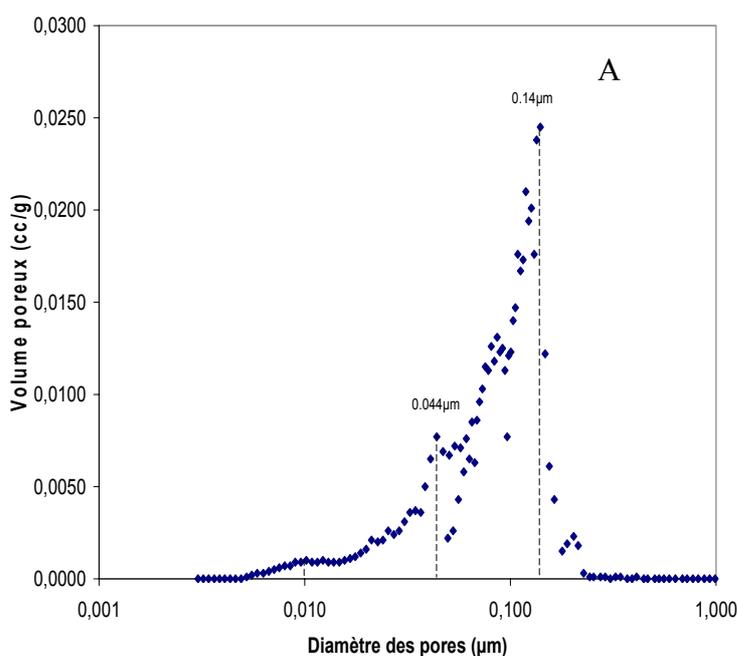
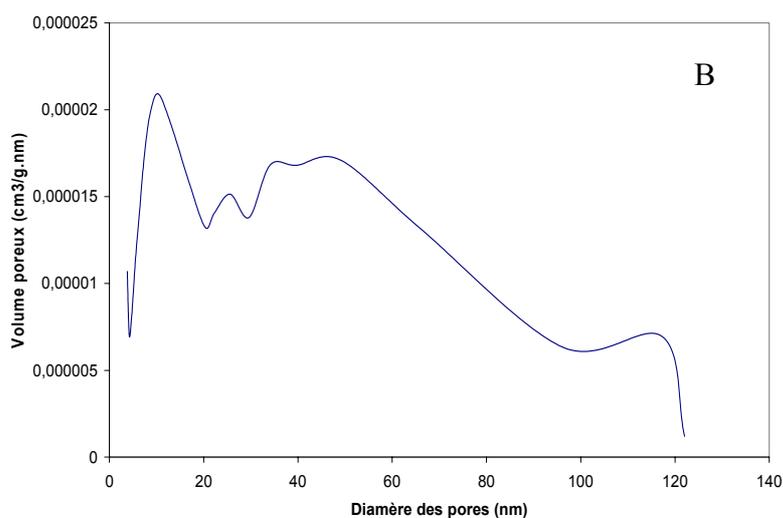


Figure 5.13. A. Diamètre des pores en (μm) en fonction du volume poreux (cc/g) par intrusion de mercure ;B. Diamètre des pores (nm) en fonction du volume poreux en (cc/g.nm) du β -SiC 2/5 ; 24 m^2/g par sorptométrie à l'azote.



5.5.2. Le catalyseur Fe_2O_3 -3%/2/5 ; 24 m²/g.

Le catalyseur est préparé par imprégnation du volume poreux d'une solution aqueuse à 20% de glycérol, dans laquelle est dissout le nitrate de fer. Comme attendu, la taille des particules de la phase oxyde déposée sur le support reste identique à celle déjà obtenue sur les autres supports, à savoir des petites particules de taille moyenne autour de 2 nm. Les images de microscopie électronique à transmission de ces particules sont présentées sur la figure 5.14.

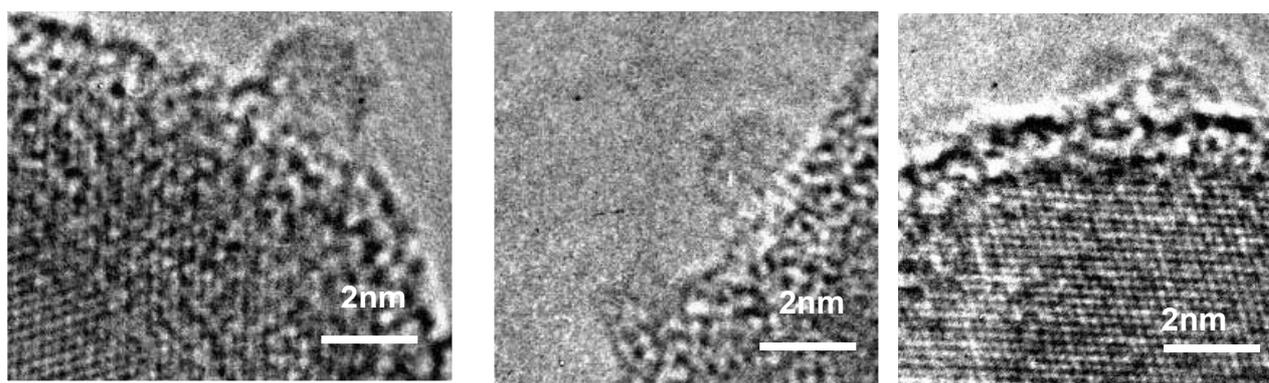


Figure 5.14. Images MET à haute résolution du catalyseur Fe_2O_3 -3%/2/5 ; 24m²/g. Les particules de Fe_2O_3 sont dispersées d'une manière homogène sur la surface du β -SiC avec une taille moyenne de particule de 2 nm.

L'analyse de diffraction des rayons X ne nous apporte aucune information supplémentaire en raison de la très faible taille des particules de la phase active (2 nm) de sa relative faible charge sur le catalyseur, (3% en poids).

5.5.3. L'activité catalytique.

Pour éviter d'effectuer des tests de longue durée (pour estimer la stabilité du catalyseur et évaluer le frittage de la phase active), le catalyseur est testé directement à une vitesse spatiale horaire de 4000 h⁻¹ et à une température de 230°C. La combinaison de la forte vitesse spatiale et la faible température de réaction nous permet d'évaluer rapidement les performances de ce nouveau type de support par rapport à celui testé précédemment. Le test est réalisé directement à forte vitesse spatiale sans période d'activation à faible vitesse. En effet, des tests réalisés dans le cadre de cette thèse (non reportés) ont montré que la période d'activation n'a qu'une très faible influence sur les performances catalytiques du système lorsque les tests sont réalisés sous fortes vitesses spatiales horaires.

La *figure 5.15* montre l'évolution de la conversion, la sélectivité et le rendement du catalyseur en fonction du temps. La première phase de ce test est conduite pendant plus de 500 heures. Une légère baisse de conversion est observée après 50 heures de test puis le catalyseur atteint rapidement un palier stationnaire autour de 98% pendant 250 heures sous flux. La sélectivité, autour de 87%, augmente rapidement pour se stabiliser à plus de 96% occasionnant un rendement en soufre supérieur à 94%. A ce stade du test, le catalyseur supporté sur du β -SiC à 24 m²/g est plus actif de 4 points par rapport à son homologue supporté sur du carbure de silicium à faible surface spécifique, i.e. 11 m²/g, et ce avec une vitesse spatiale environ un tiers plus élevée, 4000 au lieu de 3000 h⁻¹. De plus, aucune désactivation n'est observée alors que le catalyseur supporté sur du SiC à faible surface spécifique révèle une perte d'activité significative. Les résultats obtenus indiquent que l'augmentation de la surface spécifique du support SiC a une influence extrêmement positive sur l'activité et la stabilité du catalyseur, permettant une progression spectaculaire du rendement final en soufre.

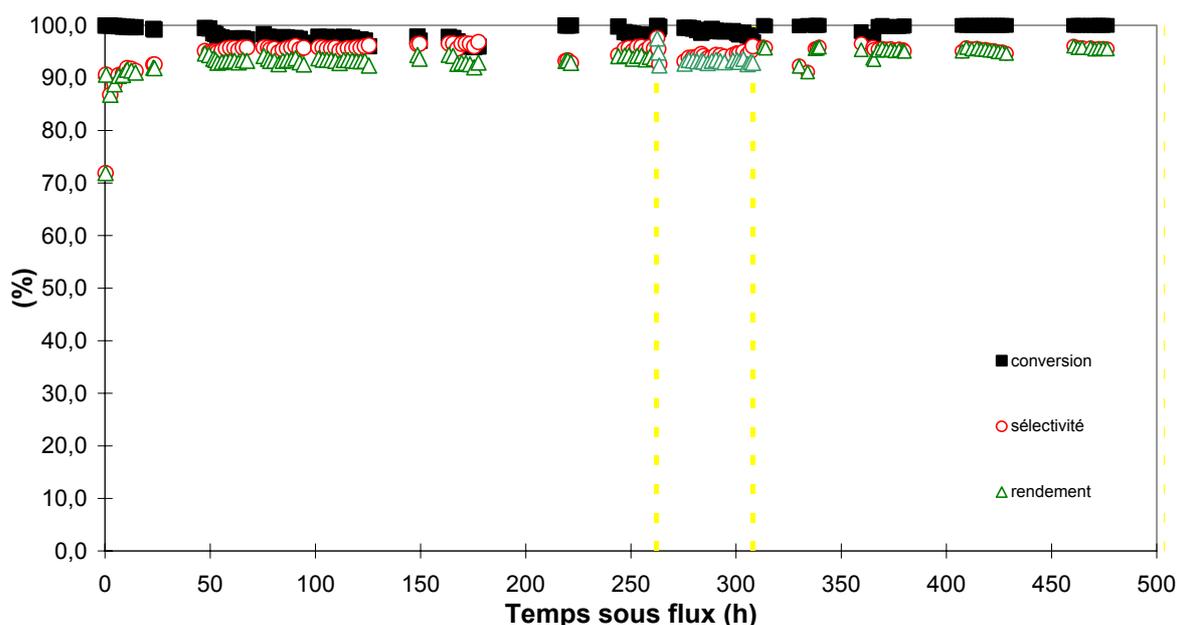


Figure 5.15. Evolution au cours du temps de la conversion d' H_2S , de la sélectivité en soufre et du rendement global pour le catalyseur Fe_2O_3 -3%/2/5 ;24 m^2/g à 230°C.

Un réacteur industriel post-Claus peut être soumis à des phases d'arrêt et de redémarrage. Elles sont généralement causées par des problèmes liés à l'approvisionnement de l'un des gaz ou tout simplement à un déchargement ou rechargement d'un catalyseur dans un des réacteurs Claus en amont. Ces phases d'arrêt et de redémarrage entraînent des variations importantes de la température du lit catalytique qui pourraient, avoir des conséquences plus ou moins néfastes sur la stabilité du catalyseur. Pour tester la stabilité de la phase active dans les conditions réactionnelles réalistes, des arrêts et reprises de test sont effectués. Ces séquences sont représentées par des droites en pointillés sur la *figure 5.15*. Lors de la phase d'arrêt, la température du réacteur est diminuée lentement, toujours sous balayage du mélange réactionnel jusqu'à environ 150°C puis le mélange réactionnel est remplacé par un flux d'hélium sec pour le reste du refroidissement jusqu'à température ambiante. La procédure de reprise se fait de la même manière que le lancement d'un test. Tout comme l'ont observé Nhut et coll³¹, ces périodes d'arrêt et de reprise n'affectent pas l'activité et la stabilité du catalyseur, on remarque même une légère amélioration de la conversion pendant les premières heures suivant la reprise du

³¹ J-M Nhut, *Réaction d'oxydation sélective de l'hydrogène sulfuré (H_2S) en soufre élémentaire*, PhD Dissertation, University of Strasbourg, France, (2003).

test. L'absence de désactivation notable après 500 heures de test est remarquable si l'on considère la vitesse spatiale extrêmement élevée et la température de réaction de 230°C.

La dernière phase d'évaluation des limites du catalyseur consiste en des incursions à plus haute température et à plus haute concentration d'H₂S dans le flux. L'étude à haute concentration d'H₂S est réalisée pour simuler des problèmes de fluctuation dans les unités Claus situées en amont. Il faut garder à l'esprit que ce type de catalyseur est prévu pour une durée de vie de 2 à 4 ans et il est évident que la désactivation du catalyseur en raison d'une trop forte exposition au mélange réactionnel est préjudiciable. La suite du test catalytique présenté sur la *figure 5.16* est réalisée à une température de 250°C. La concentration en H₂S sera augmentée à 2% et celle d'oxygène à 5% pour garder un rapport O₂/H₂S égal à 5 (contre 8 pour le procédé Superclaus). Enfin, une incursion à 2.7% de sulfure d'hydrogène sera effectuée pour observer le comportement du matériau dans des conditions très sévères (la réaction d'oxydation est fortement exothermique et la conversion d'1% d'H₂S provoque une augmentation de 70°C localement).

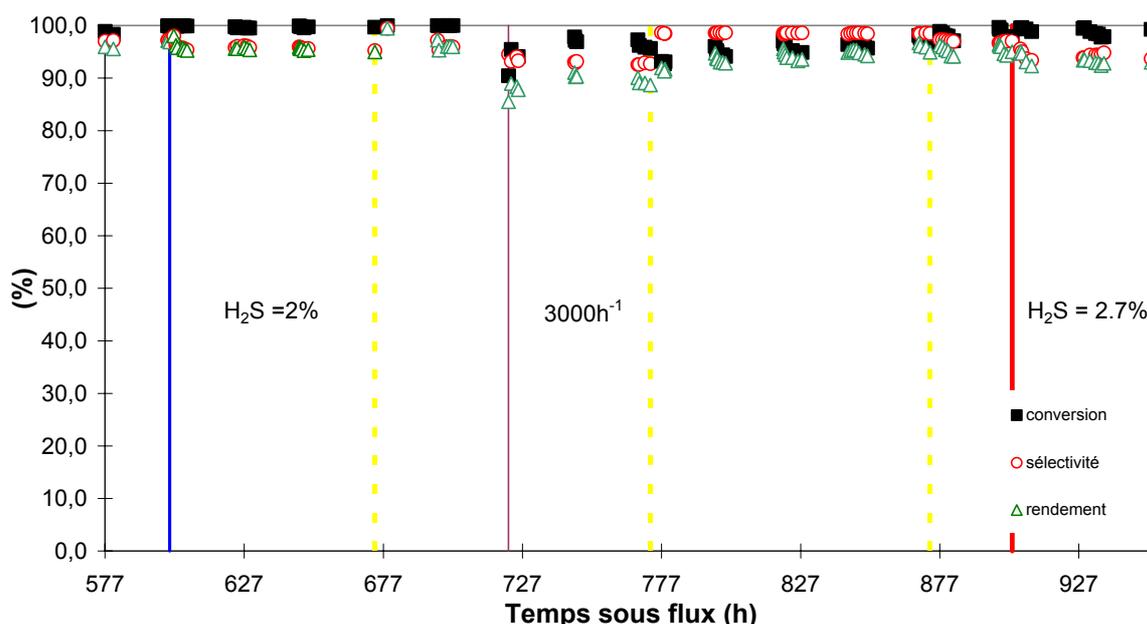


Figure 5.16. Evolution au cours du temps de la conversion d'H₂S, de la sélectivité en soufre et du rendement global pour le catalyseur Fe₂O₃-3%/2/5 ;24m²/g à 250°C et à haute concentrations d'H₂S.

Les résultats de la suite du test catalytique sont présentés sur la *figure 5.16*. A 250°C, le catalyseur se montre actif et toujours aussi sélectif, confirmant les résultats déjà obtenus précédemment. Après 600h de test, la concentration en H₂S est doublée pour passer à 2%,

la concentration en oxygène est elle aussi doublée pour conserver le rapport des proportions des réactifs. A forte concentration d'H₂S, la conversion est presque toujours totale et la sélectivité accuse une légère chute pour passer de 98% à 96%. En ce qui concerne la conversion, il semblerait d'après ces résultats que la capacité des sites actifs du catalyseur à convertir l'H₂S n'a pas été atteinte et ce même avec une concentration d'H₂S en entrée de 2%. La bonne sélectivité en soufre, quant à elle, s'explique par la forte conductibilité thermique du support qui réduit voire supprime la formation des points chauds néfastes pour la sélectivité totale en soufre. Cette propriété intrinsèque du carbure de silicium, à savoir que ce matériau dissipe et homogénéise la température, permet de compenser la chute de conversion au cours du temps en augmentant graduellement la température du lit catalytique. Ceci permet de maintenir le catalyseur en vie et d'opérer à de plus fortes concentrations d'H₂S. Une augmentation de 20°C du lit catalytique provoque une diminution de 2% de la sélectivité. Ce phénomène n'est absolument pas observé sur des solides catalytiques isolants i.e. silice ou alumine. En effet une augmentation de 20°C de la température de réaction du catalyseur Superclaus fait chuter la sélectivité de 12 points pour une concentration d'H₂S d'1% (cf. chapitre 6).

Après environ 700 heures sous flux dans ces conditions (250°C, 4000 h⁻¹, H₂S = 2%), la vitesse spatiale est abaissée de 4000 à 3000h⁻¹. Cet abaissement a pour objectif de vérifier si la phase active se modifie sous forte vitesse spatiale. Les résultats obtenus indiquent que la nature et le nombre de sites actifs demeurent inchangés lors du passage sous forte vitesse spatiale. Ces conditions réactionnelles sont conservées pendant 180 heures et le rendement global en soufre atteint 95%. Cependant, une baisse de conversion est remarquée. Cette baisse de conversion, difficile à élucider pourrait s'expliquer par un éventuel dépôt de soufre sur le catalyseur, même à cette température de réaction. En effet, la quantité d'H₂S convertie est trop élevée par rapport à la capacité d'évacuation. A VSH = 4000h⁻¹, le flux, plus rapide, évacue le soufre hors du lit catalytique, mais à 3000 h⁻¹ l'évacuation n'est pas totale et le soufre se dépose progressivement sur les sites actifs. Ce dépôt provoque une diminution de la conversion et donc une augmentation de la sélectivité. Cette hypothèse sera plus développée dans le paragraphe suivant.

La concentration en sulfure d'hydrogène est augmentée à 2.7% ([O₂] = 6.8%) c'est-à-dire presque 3 fois plus que la quantité à traiter en sortie du dernier réacteur Claus (pour deux unités, la concentration de sortie est en moyenne de l'ordre de 0.8 à 1.2% d'H₂S). Une fois encore le catalyseur se montre stable et actif (plus de 99% de conversion). La conversion est augmentée ce qui est probablement dû à la forte exothermicité de la réaction. Cela suffit pour convertir l'H₂S et conserver l'activité des sites actifs. Concernant le dépôt de soufre sur le catalyseur, ce dernier peut être évacué par l'augmentation de la chaleur

apportée par la réaction. En effet, la température de chaque grain est élevée et la pression de vapeur saturante du soufre augmente également permettant son évacuation. Par ailleurs, nous sommes à 250°C, si l'on considère que pour 1% d'H₂S converti un gain de plus de 60°C est observé, alors pour 2,7%, on aurait localement près de 40°C en plus (au niveau du site catalytique). Cette hausse de température locale explique la chute en sélectivité qui atteint 92% pour donner **un rendement en soufre de 90%**.

Une investigation par TEM du catalyseur usagé permet de déterminer la taille des particules frittées. La *figure 5.17.* montre un cliché du catalyseur Fe₂O₃-3%/2/5 ;24m²/g après 1100 heures de test.

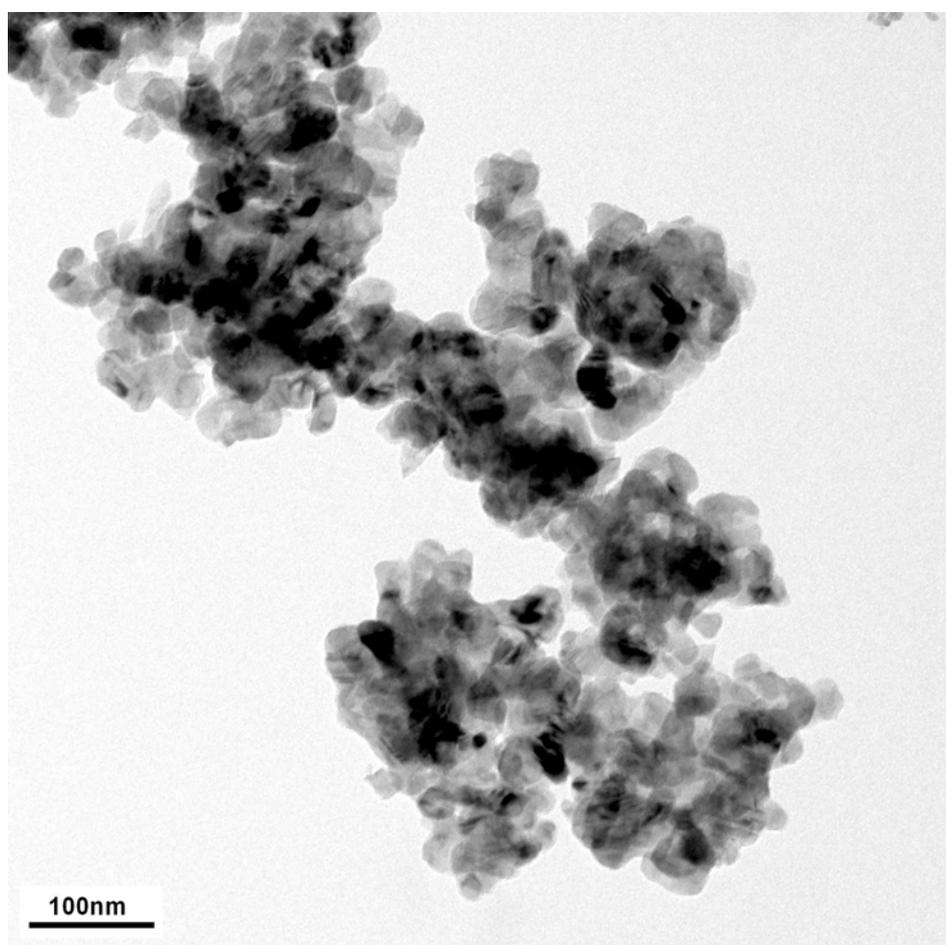


Figure 5.17. Cliché obtenu par microscopie électronique à transmission du catalyseur Fe₂O₃-3%/2/5 ;24 m²/g après test.

Contrairement à son homologue possédant une surface spécifique plus faible, i.e. 9 m².g, les particules de la phase active après le test de longue durée sont plus petites et fortement dispersées. En effet, on peut observer simultanément des îlots de phase active

inférieurs à 10 nm et de plus gros agrégats qui peuvent dépasser la centaine de nanomètres. La plus faible taille des particules de la phase active observée sur du SiC à 24 m²/g (comparée à celle obtenue sur son homologue de 11 m²/g), semble en partie confirmer notre hypothèse avancée au début de l'étude. En effet, un support à plus grande surface spécifique permet une meilleure séparation des centres actifs réduisant de manière significative le frittage de ces derniers au cours du test. Le nombre de centres actifs plus élevé obtenu sur le catalyseur supporté sur du SiC de 24 m²/g après test a permis l'obtention d'une nouvelle famille de catalyseur extrêmement actif et sélectif pour la réaction d'oxydation sélective de l'H₂S en soufre élémentaire et ce, sous des conditions réactionnelles sévères.

En conclusion partielle de cette étude, nous avons pu mettre en évidence les paramètres clés influençant les performances catalytiques et la stabilité du catalyseur pour la réaction d'oxydation sélective de l'H₂S en soufre élémentaire. Cependant, l'extrapolation au niveau industriel n'est pas triviale et un test dans un réacteur pilote industriel nous permettra de mettre en évidence les influences des paramètres testés précédemment. Un autre avantage significatif du réacteur pilote est le fait qu'il fonctionne en mode adiabatique et sur une hauteur de lit suffisante pour accéder au profil thermique du lit catalytique.

5.6. L'évolution du profil thermique du lit catalytique.

Le micropilote du laboratoire ne nous offre pas la possibilité de prendre des mesures du profil thermique au sein du lit catalytique. D'une part, le réacteur n'a pas de puit traversant le lit catalytique pouvant accueillir un thermocouple. D'autre part, la configuration du réacteur et le volume du catalyseur (2.25 cm³) ainsi que la hauteur du lit, inférieure à 20 mm, ne permettent pas d'évaluer le gradient thermique dans le lit catalytique. De plus, le réacteur laboratoire fonctionne en mode isotherme contrairement au réacteur industriel qui opère en mode adiabatique.

L'accès aux données sur le profil thermique du catalyseur est réalisé par l'intermédiaire du test pilote, au centre de recherche de Lurgi à Frankfort. Cette donnée thermique n'est pas accessible dans un laboratoire de recherche et la plupart du temps, l'impossibilité de réaliser un test (réacteur pilote industriel) limite ou freine l'extrapolation des résultats. Le test est réalisé dans un réacteur lit fixe accueillant une charge de 200 ml de catalyseur, soit environ 140 g, fonctionnant en mode adiabatique, c'est-à-dire que la température du réacteur résulte de l'équilibre entre les calories formées par la réaction et celles évacuées par le flux de gaz et par échange avec les parois du réacteur. La hauteur du lit catalytique est de 910 mm et un thermocouple coulissant au centre du réacteur permet de prendre une mesure de la température tous les 50 mm. L'entrée du gaz s'effectue au

sommet du lit et la sortie en bas du réacteur. Avec une telle hauteur de lit catalytique, il est facile de mesurer des gradients de température dans le lit catalytique, nous renseignant directement sur le mode de fonctionnement du catalyseur et sur les phénomènes de désactivation lorsqu'ils ont lieu. Ces mesures ont été réalisées sur un test de plus de 2600 heures. Le test catalytique a été mené selon le protocole établi au laboratoire, à savoir une période d'activation de 700 h^{-1} durant les premières heures de test, suivie d'une augmentation de la vitesse spatiale horaire jusqu'à 3000 h^{-1} qui sera variée durant le test. Des périodes d'arrêts et de redémarrages ont également été réalisées dans le but d'évaluer la stabilité du catalyseur (simulation d'une interruption sur une unité due à un incident). Par ailleurs, les températures en entrée et en sortie de lit sont également modifiables permettant de suivre la distribution de la chaleur dans le lit en fonction des paramètres réactionnels.

La première chose à effectuer pour bien comprendre les phénomènes de transfert de chaleur dans le lit catalytique, est de caractériser le réacteur. Cela se fait en déterminant la distribution du temps de séjour (DTS) pour connaître la nature du réacteur (piston, parfaitement agité...). Cette donnée est mesurable et n'est pas reportée dans cette thèse. La connaissance de la nature de l'écoulement des fluides dans le réacteur est aussi essentielle. Pour savoir si le fluide s'écoule en régime laminaire ou turbulent dans le réacteur, on calcule le nombre de Reynolds³⁹. O. Reynolds, ingénieur anglais, spécialiste de l'hydrodynamique a introduit ce nombre qui porte son nom. Il est fonction de trois paramètres :

1. Le diamètre équivalent d'un extrudé
2. La vitesse moyenne du fluide
3. la viscosité du fluide

$$\text{Re} = \rho \cdot V_{\text{moy}} \cdot D / \eta$$

- ρ : masse volumique en kg.m^3 du mélange (à 500 K)
- V_{moy} : vitesse moyenne du fluide en m.s^{-1} (à 500 K)
- D : diamètre équivalent d'un extrudé (le volume équivalent est ramené à une sphère de même volume)⁴⁰
- η : viscosité dynamique en Pascal-sec (Pa.s) (à 500K)

³⁹ <http://pravarini.free.fr/Hydrodynamic.htm>.

⁴⁰ K.D.P. Nigam ; I. Iliuta, F. Larachi, Chem. Eng. Processing 41 (2002) 365.

En prenant un débit de 600 l.h^{-1} , le diamètre interne du réacteur de 18 mm, et les viscosités et masse volumique des fluides pondérés en fonction des fractions molaires, le nombre de Reynolds est de **97.4**.

Cette valeur du nombre de Reynolds nous indique que le régime d'écoulement est laminaire⁴¹, donc dans notre cas, le mélange gazeux lèche les parois du réacteur. Ce régime d'écoulement n'est pas idéal pour avoir un bon transfert de chaleur gaz/solide.

Par ailleurs, pour avoir un bon remplissage du réacteur et avoir un bon contact intragrains, il faut respecter les règles suivantes énoncées par D. Schweich⁴²:

- $H/d_p = 910/3 = 304$

Si le rapport est largement supérieur à 50 alors la hauteur du lit est convenable par rapport à la taille du catalyseur, ce qui est notre cas

- $d_t/d_p = 18/3 = 6$

Si le rapport est largement supérieur à 10 alors le diamètre du tube est convenable pour avoir un bon garnissage radial. Nous ne sommes pas dans des conditions optimales de remplissage pour ce type d'extrudés. Nous risquons d'avoir un mauvais contact inter grains et donc une mauvaise dissipation de la chaleur.

avec :

H : hauteur du lit fixe,

d_p : diamètre équivalent du catalyseur,

d_t : diamètre du tube.

Le profil thermique couplé à l'activité catalytique au cours du temps est reporté sur la *figure 5.18*. La courbe a été découpée en trois parties en fonction du temps pour avoir une meilleure lisibilité de la réactivité catalytique et du profil thermique.

⁴¹ D. Schweich, *Traité de Génie des Procédés*, Génie de la réaction chimique, Eds Tec&Doc, **2001**.

⁴² D. Schweich, Ecole thématique C.N.R.S., Génie des réacteurs catalytiques, Frejus, France (**2005**).

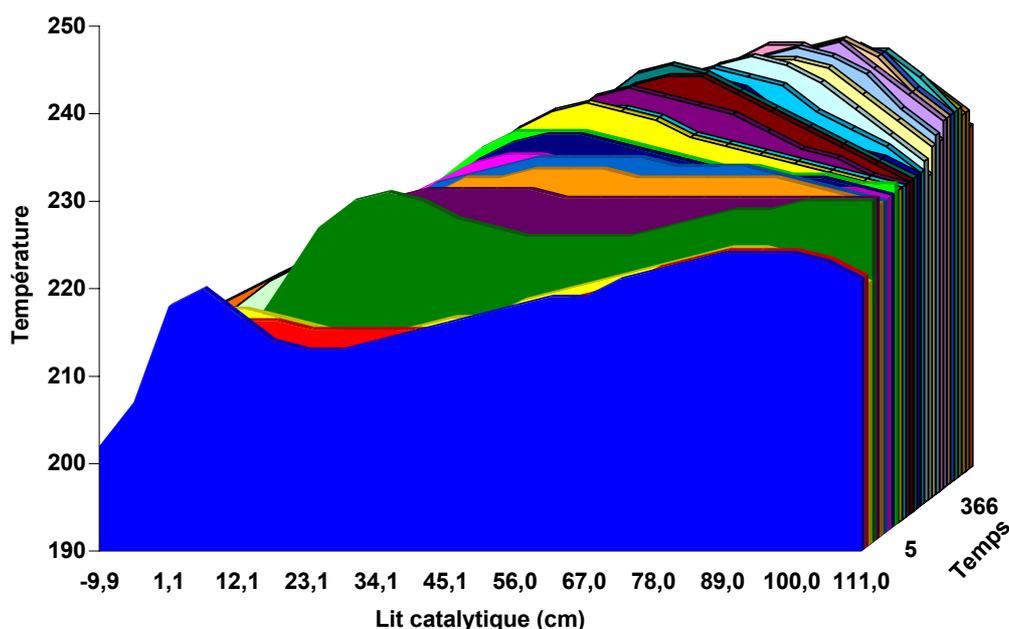
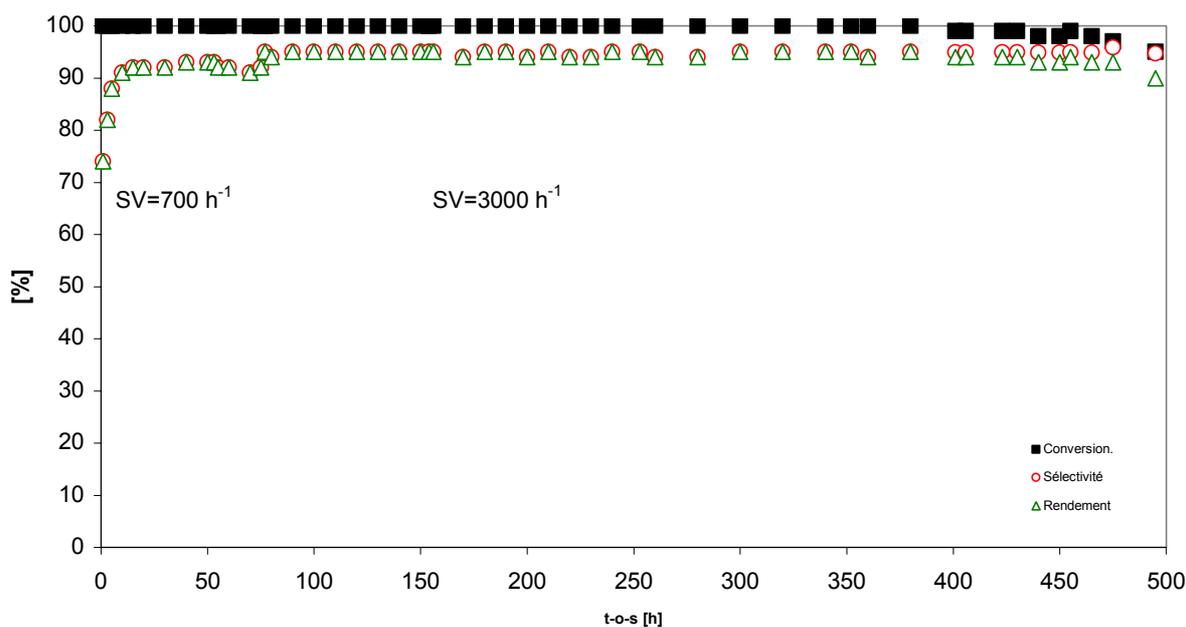


Figure 5.18.A. Evolution de l'activité catalytique et du profil thermique du lit catalytique en fonction du temps sous flux dans un réacteur industriel fonctionnant en mode adiabatique.

La comparaison entre la courbe des performances catalytiques et celle des profils thermiques va nous permettre de comprendre d'une manière plus détaillée le fonctionnement du catalyseur. Le transfert de chaleur entre la phase gaz et le solide est mesuré par cette technique. L'évolution du gradient thermique dans le lit catalytique nous renseigne sur la localisation de la zone catalytiquement active dans le réacteur. Elle nous permet de comprendre les échanges thermiques entre le solide et les gaz et par conséquent, d'obtenir

des renseignements plus subtils sur les phénomènes de désactivation en suivant le déplacement du profil thermique le long de l'axe du lit.

Aux premiers abords, la courbe des performances catalytiques indique que l'activité du catalyseur est stable pendant plus de 450 heures à 3000 h^{-1} et un début de désactivation commence à apparaître à partir de 450 heures sous flux réactionnel.

- La *figure 5.18.A* présente les données thermiques durant 700 heures. Au début du test (jusqu'à 70 heures), la vitesse spatiale horaire est de 700 h^{-1} . A cette vitesse (140 NI.h^{-1}), le fluide s'écoule selon un régime laminaire. Cette période se distingue sur la figure par un maximum de chaleur en tête de lit catalytique. La température diminue le long du lit pour augmenter en fin de lit. Ce premier renseignement est remarquable dans la mesure où cela voudrait dire que l'on a une première zone chaude où une forte quantité d' H_2S est convertie puis la température baisse pour redonner un second maximum qui débute à la moitié du lit (et atteint son apogée vers 90 cm par rapport à l'entrée du lit). Plusieurs hypothèses peuvent expliquer l'allure de ce type de courbe. En effet, on pourrait croire que le carbure de silicium n'est pas un bon conducteur thermique, ce qui n'est pas le cas. Les variations de températures peuvent provenir du type d'écoulement (laminaire) où la chaleur dégagée n'est pas rapidement évacuée (ou échangée) par le passage du gaz. De plus, nous avons vu que nous sommes dans des conditions limites pour être dans une configuration de lit compact ou lit dense ($d_t/d_p = 18/3 = 6$). Nous n'avons pas un contact inter grain optimal et couplé à un écoulement laminaire, la chaleur est difficilement évacuée et se « stocke » en tête de lit.

Une autre explication peut provenir du dépôt de soufre déjà discuté dans le paragraphe précédent. En effet il ne faut pas oublier que les premières 70 heures ont été réalisées à 700 h^{-1} ce qui peut se révéler être une vitesse de flux trop faible (140 NI/h) pour évacuer le soufre formé. On peut ainsi expliquer l'allure du profil thermique à cette vitesse spatiale. Le premier maximum en début de lit (66 mm, 220°C) provient d'une grosse conversion de l' H_2S entrant. Le soufre formé est entraîné le long du lit et se dépose progressivement sur les extrudés. Ce petit dépôt de soufre à la surface du SiC pourrait provoquer une diminution de la conductivité thermique du solide qui pourrait entraîner une diminution de la conduction du SiC. C'est vers 90 cm du lit que l' H_2S non convertit réagit avec les sites plus disponibles (non recouverts par du soufre) d'où augmentation de la température jusqu'à 224°C . Il est également important de noter que dans tout le lit la température est inférieure à 230°C (maximum 224°C et un minimum à 213°C), la conversion est totale et on atteint une sélectivité de 93%. Pour valider cette théorie, il serait intéressant de mesurer la conductivité thermique du catalyseur avant test et de la comparer avec un catalyseur usagé. Une ATG serait également une bonne analyse pour mesurer les éventuelles variations de perte de masse.

Le réacteur du pilote industriel n'est probablement pas parfaitement adiabatique ce qui explique cette variation de température en entrée et sortie du réacteur. Il serait intéressant de faire passer un gaz chaud (200-250°C) sur du SiC à 700 h⁻¹ et de mesurer le profil thermique. On observerait probablement une variation de température en entrée et en sortie de réacteur.

Après 80 heures sous flux, la vitesse spatiale horaire est augmentée à 3000 h⁻¹ soit 600 NI/h, la température en entrée est augmentée à 220°C et celle de sortie à 230°C. Comme attendu, la conversion reste totale et un gain en sélectivité est observé grâce à une meilleure évacuation du soufre formé limitant son oxydation. La sélectivité atteint 95% ce qui occasionne un rendement en soufre de 95%. C'est au-delà de 350 heures sous flux que l'on constate une légère baisse en conversion qui passe à 97%, la sélectivité gagne 1 point pour atteindre 96% pour donner un rendement en soufre de 93%. La zone chaude s'étend sur une plus grande distance dans le lit ce qui indique que l'on a une meilleure dispersion de la chaleur occasionnée par **la vitesse de passage du gaz**, plus rapide et permet de mieux dissiper cette énergie. Les sites actifs en tête de lit sont saturés et le reste de la conversion se fait sur la fin du lit catalytique. Par ailleurs l'augmentation de température permet d'avoir une plus forte pression partielle de soufre et la plus haute vitesse spatiale permet d'évacuer le soufre déposé, du moins à ce stade du test. Lorsque l'on observe le profil thermique, on s'aperçoit que la zone chaude se déplace de l'entrée du lit vers la sortie. Après 500 heures sous flux, la zone chaude s'est déplacée de plus de 80% au travers du lit catalytique. Le déplacement du front de température vers le bas du lit est significatif d'une accumulation (celle produite au cours de la réaction) et qui n'est plus transportée par contact inter grains mais par le gaz. Il convient d'imaginer qu'il reste toujours un peu de soufre déposé à la surface du matériau le rendant moins conducteur. Il semblerait que l'activité intrinsèque du catalyseur fritté est assez importante pour réaliser ce niveau de performance. Il en ressort de la comparaison des résultats ci-dessus que l'évolution du profil thermique en fonction du temps sous flux est un outil extrêmement sensible pour étudier l'apparition des phénomènes de désactivation, de transformation de phase et/ou d'accumulation de soufre à la surface du solide.

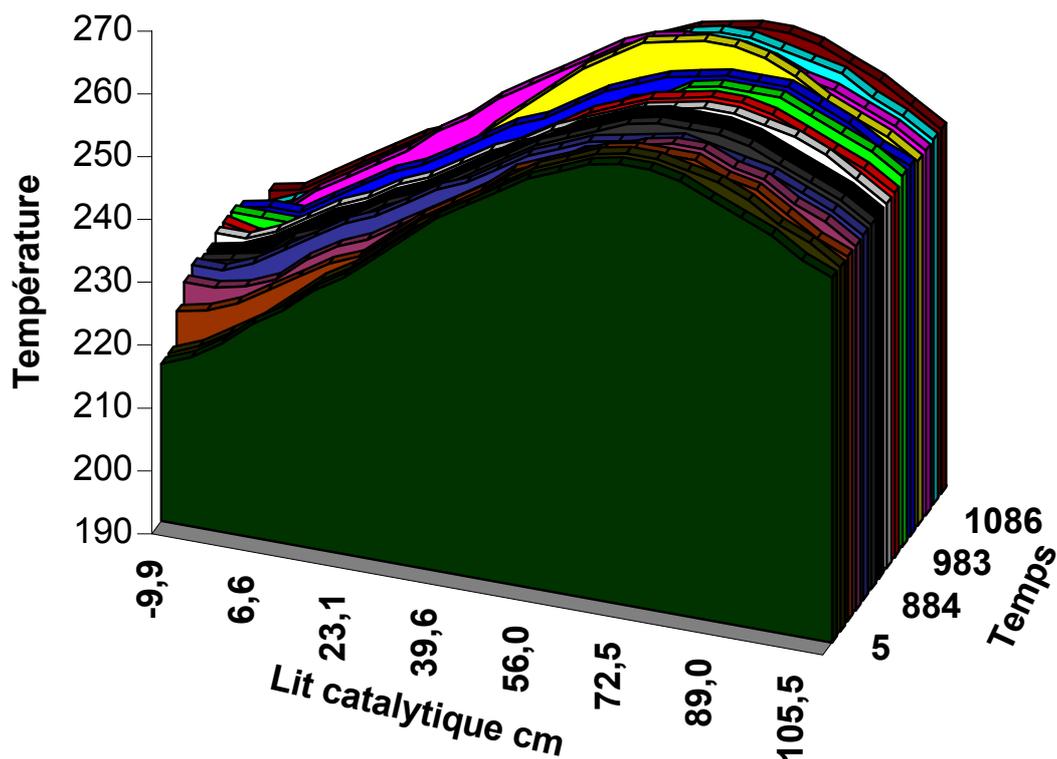
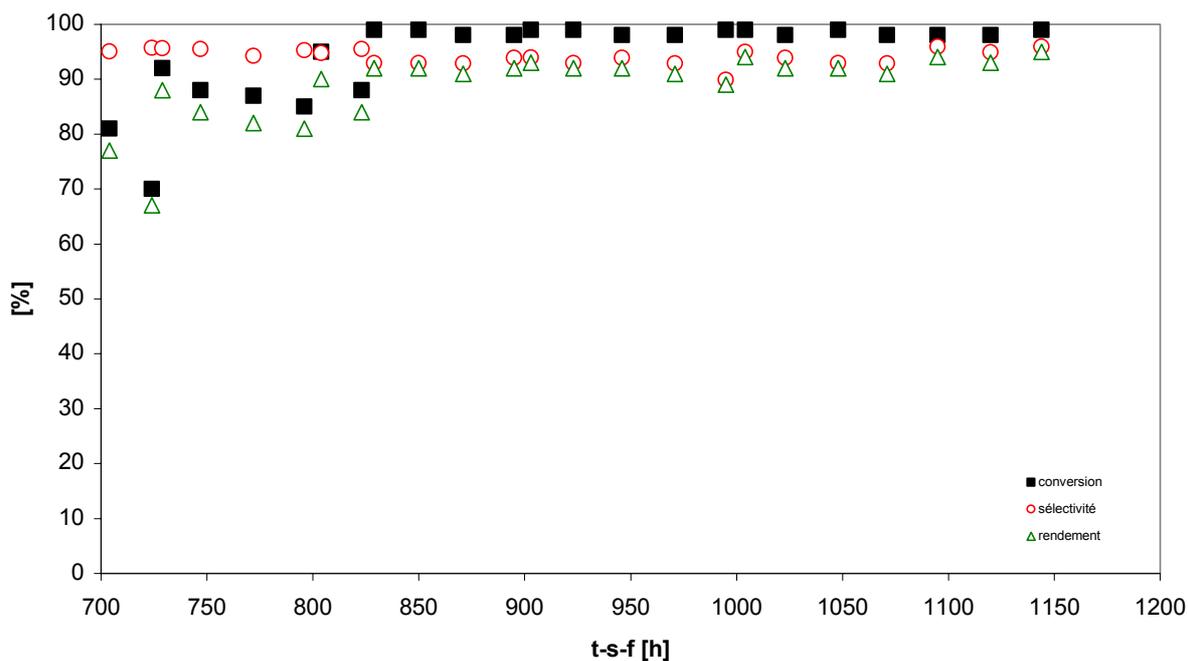


Figure 5.18.B. Evolution de l'activité catalytique au cours du temps et évolution du profil thermique du lit catalytique jusqu'à 1200 heures sous flux.

L'allure du profil thermique reste ensuite stable jusqu'à plus de 800 heures de test cependant la courbe des performances catalytiques indique qu'il y a une désactivation lente

et à 730 heures la température en entrée est augmentée à 230°C et celle en sortie à 240°C. Cette augmentation est visible sur le profil thermique où les maxima passent de 238°C à 248°C. Cette augmentation de température permet de regagner en conversion (88%) alors que la sélectivité reste inchangée (95.5%) ce qui engendre un rendement en soufre de 84%. A 830 heures la température est augmentée (240°C en entrée et 250°C en sortie). Une fois de plus ce gain en température est parfaitement observable sur la courbe thermique. La conversion redevient quasi-totale (99%) la sélectivité atteint 93-94% pour donner un rendement en soufre de 92-93%. L'augmentation de la température entrante entraîne deux phénomènes observables : (i) une augmentation sensible du maximum de la température dans le lit catalytique avec le point le plus chaud culminant autour de 260°C et (ii) un déplacement négatif du profil thermique vers la partie supérieure du lit catalytique. Le déplacement du maximum du profil thermique vers la partie supérieure du lit catalytique pourrait être expliquée par une meilleure réactivité des centres actifs produisant ainsi un dégagement plus important de la chaleur vers la partie supérieure du lit déplaçant ainsi le maximum du profil thermique. Il est par contre très intéressant de noter que les résultats obtenus sont en parfait accord avec les hypothèses préconisées dans l'introduction, à savoir, l'augmentation de la température de réaction a un effet bénéfique sur les performances de la réaction et qu'en dessous d'une certaine valeur elle n'exerce pas d'influence négative sur la sélectivité de la réaction.

Note : entre 700 et 840 heures, le pilote du centre de recherche a rencontré quelques défaillances techniques expliquant les variations de l'activité catalytique durant cette période.

La *figure 5.18C* présente la fin du test catalytique ainsi que le profil thermique correspondant.

Jusqu'à 1700 heures, la température en entrée et en sortie sont gardées inchangées (240°C en entrée et 250°C en sortie). Une légère perte d'activité est observée jusqu'à 1700 h c'est à cet instant que les températures (d'entrée et de sortie) sont augmentées de 10°C. La température sera encore augmentée et en fin de test sera de 250°C en entrée et 265°C en sortie. L'allure des courbes est similaire, à chaque augmentation de température, le front chaud se déplace vers la tête du lit indiquant que les sites catalytiques augmentent leur activité en fonction de la température. On peut dire qu'il n'existe pas une température de réaction mais plusieurs qui dépendent de la vie du catalyseur.

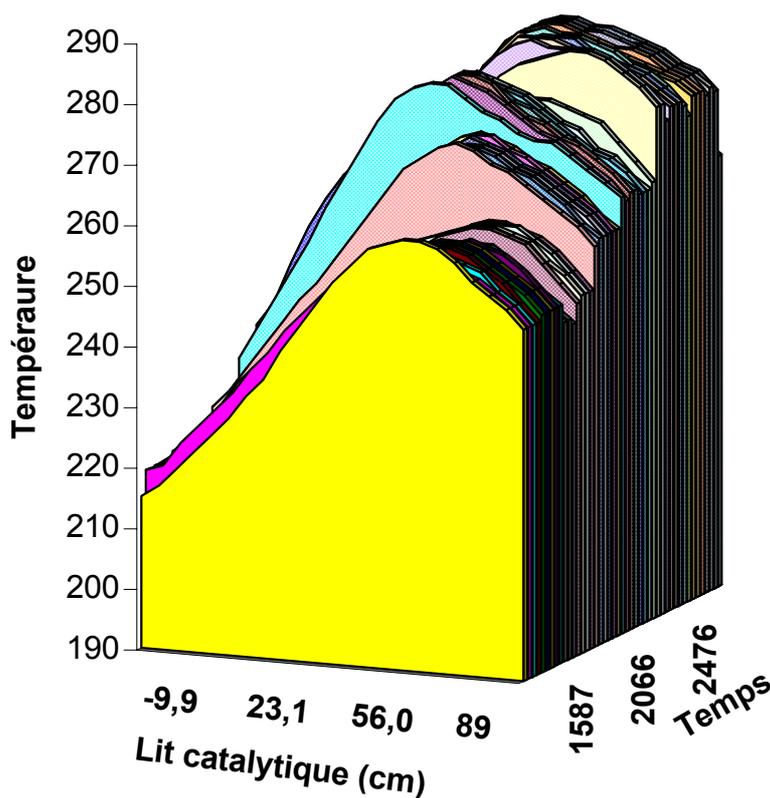
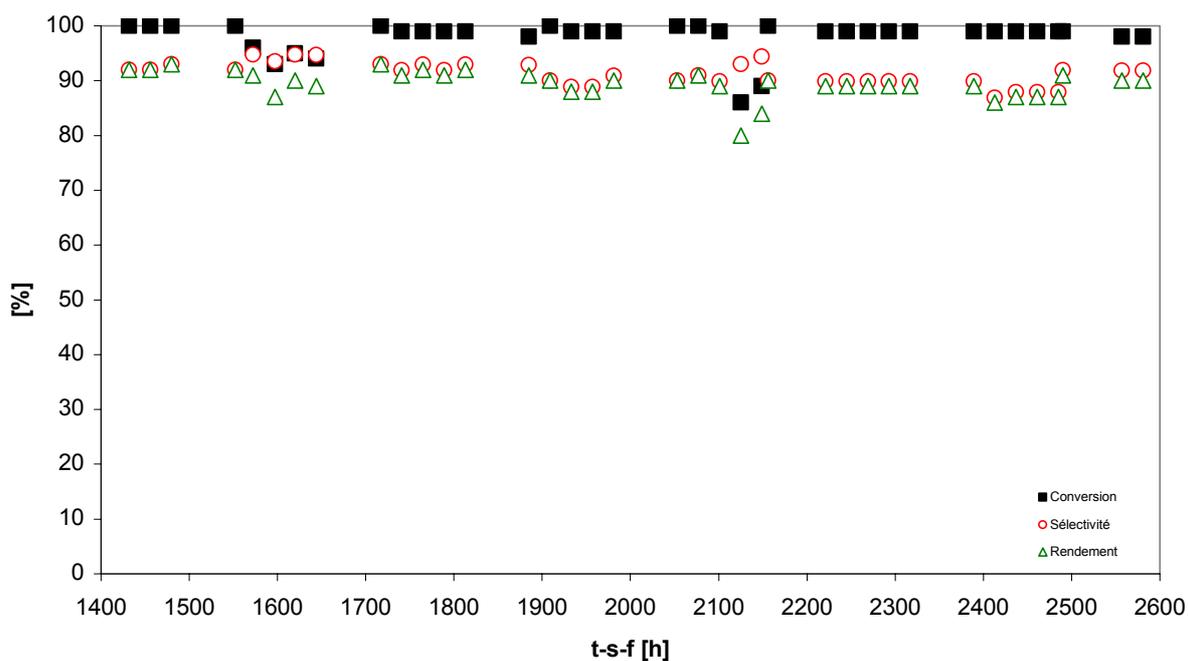


Figure 5.18.C. Evolution de l'activité catalytique au cours du temps et évolution du profil thermique du lit catalytique jusqu'à 2600 heures sous flux.

Le profil thermique révèle 4 zones distinctes, elles représentent les montées en température des zones d'entrée et de sortie du lit catalytique. En fin de test la température d'entrée est de 260°C et celle de sortie de 275°C, la température d'opération du catalyseur

est de 280°C (température du point chaud) tandis que la sélectivité en soufre demeure encore très élevée, i.e. 92 à 94%. Ceci semble indiquer que sur ce support la réaction pourrait être conduite à des températures de réaction relativement élevées sans pour autant avoir une perte significative en sélectivité. Le rendement en soufre à 2600 heures de test est stable autour de 92% et ce malgré un frittage important de la phase active et des excursions vers les hautes températures. Nous avons donc pu observer une désactivation pendant les 500 premières heures de test. Celle-ci se traduit par un déplacement du front chaud vers la sortie du lit catalytique. L'augmentation de la température permet de compenser la perte d'activité et permet de stabiliser le catalyseur. Il reste un point à discuter, celui concernant la conduction thermique du β -SiC. En effet, on aurait tendance à dire que le support n'est pas un excellent conducteur (ΔT important en entrée et en sortie du lit). Néanmoins, le faible nombre de Reynolds nous indique que le flux est laminaire et ne permet donc pas d'évacuer la chaleur du solide d'une manière optimale. Par ailleurs, le réacteur de test n'est probablement pas parfaitement adiabatique. L'hypothèse du dépôt de soufre reste d'actualité et des mesures de conductivité thermique du catalyseur frais confrontées au catalyseur usagé vont nous permettre d'obtenir une réponse. En conclusion partielle de cette étude nous pouvons dire que le catalyseur à base de Fe_2O_3 supporté sur du carbure de silicium possède des avantages significatifs pour être utilisé comme catalyseur dans la réaction d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre élémentaire. La phase active subit un frittage relativement important durant les premières heures de test pour se stabiliser ensuite. Les tests réalisés dans un pilote industriel nous ont permis de suivre d'une manière plus détaillée la désactivation du catalyseur en fonction du temps en étudiant le profil thermique dans le lit catalytique. La désactivation, essentiellement par frittage lent de la phase active, s'opère par tranches le long de l'axe du lit catalytique. Cette désactivation peut être maîtrisée en jouant sur la température des gaz entrant dans le lit catalytique. A plus de 2500 heures de test la température à l'intérieur du lit catalytique semble être stabilisée. Il est à noter qu'en fin de test nous avons enregistré des excursions de température relativement importantes, 280°C, et que malgré cela, la sélectivité en soufre demeure encore assez élevée, 92%.

Conclusion

En conclusion de ce chapitre nous pouvons dire que la désactivation, soit par frittage de la phase active soit par encapsulation de cette dernière par le soufre résiduel n'ayant pas été évacué du lit catalytique, peut être maîtrisée en modifiant les paramètres réactionnels : la charge de la phase active et la température de réaction. L'augmentation de la charge de la phase active permet d'augmenter le nombre de centres actifs final après frittage tandis que

l'augmentation de la température de réaction permet d'une part, une augmentation de la cinétique de la réaction et d'autre part améliore l'accessibilité des centres actifs par une meilleure évacuation du soufre formé. Le rendement en soufre du catalyseur sous forte vitesse spatiale est de 94% qui le place parmi les meilleurs rendements des catalyseurs industriels opérants dans ce procédé.

Une amélioration significative a été apportée en remplaçant le support à basse surface spécifique, 11 m²/g, par un support à surface spécifique moyenne, 24 m²/g, en gardant les autres conditions réactionnelles identiques. Le nouveau catalyseur permet de réduire d'une manière significative la désactivation quelque soit la température de réaction et ce pour des vitesses spatiales extrêmement élevées, 4000 h⁻¹ au lieu de 1500 à 2000 h⁻¹ pour les unités industrielles existantes. Le rendement en soufre solide est de l'ordre de 96% pour une concentration d'H₂S entrante de 2% et une vitesse spatiale de 4000 h⁻¹ et il est de 92% pour une concentration d'H₂S entrante de 2.7% et une vitesse spatiale de 3000 h⁻¹. **Les valeurs de rendement reportées ci-dessus sont les plus hautes jamais reportées dans la littérature pour ce type de réaction.**

Les tests réalisés dans une unité pilote industriel ont permis de suivre d'une manière plus détaillée les phénomènes de désactivation ayant lieu sur le catalyseur en suivant le profil thermique à l'intérieur du lit catalytique. Les résultats obtenus nous ont permis de confirmer l'effet bénéfique de la température de réaction sur les performances catalytiques. Il est à noter également que malgré la température relativement élevée à l'intérieur du lit catalytique la sélectivité en soufre n'est que très faiblement affectée montrant ainsi l'avantage indéniable d'utiliser un support avec une bonne conductibilité thermique au lieu des supports isolants.

6

Comparaisons entre le β -SiC et les supports traditionnels.

6.1. Introduction

Les résultats obtenus précédemment ont montré que le catalyseur à base de fer supporté sur du carbure de silicium présente des performances catalytiques extrêmement intéressantes pour la réaction d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre élémentaire dans les conditions réactionnelles proches voire même plus drastiques que celles rencontrées couramment dans les unités industrielles. Il est intéressant à ce stade de vérifier ces résultats en les comparant au laboratoire à ceux obtenus sur des supports traditionnels. L'industrie de la catalyse représente un marché mondial qui se compte en milliard d'euros comme l'illustre la *figure 6.1*.

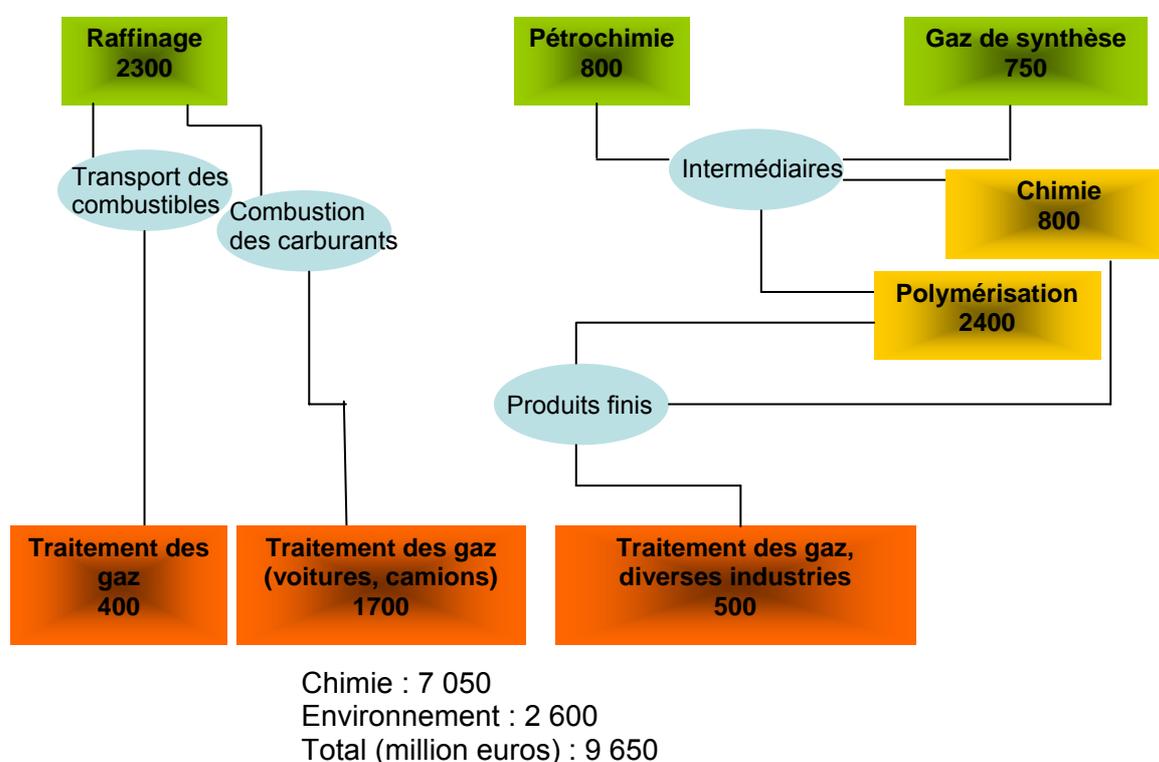


Figure 6.1 : Marché mondial des catalyseurs en million d'euros selon le secteur d'activité¹.

Comme le montre le schéma ci-dessus, la désulfuration se retrouve dans plusieurs subdivisions des différents procédés industriels. Le procédé Claus étant le moyen le plus populaire de désulfuration du gaz naturel et, dans le milieu du raffinage, le procédé Superclaus est bien implanté dans l'art (on dénombre plus de 120 unités dans le monde) et

¹ G. Martinaux, J.P. Boitiaux de l'actualité chimique, mai 2002.

semble être l'une des alternatives les plus attrayantes bien que le procédé MODOP (Mobil Direct Oxidation) soit un concurrent direct de cette technologie. Ce type de catalyseur est produit à un fort tonnage et les fabricants de catalyseurs ne prennent pas le risque de remplacer le produit commercial par un nouveau catalyseur sans un gain substantiel en performance, i.e. activité catalytique, stabilité et/ou prix de revient, par rapport au catalyseur existant. Nous verrons quels sont les avantages du nouveau catalyseur à base de carbure de silicium comparé aux deux catalyseurs de référence développés à l'université technique d'Utrecht (catalyseurs Superclaus 1^{ère} et 2^{ème} générations) et aux catalyseurs du procédé MODOP (dont certains ont été développés par le département d'ingénierie chimique de Pusan en Corée du Sud).

Dans le procédé **MODOP**, l' H_2S est oxydé en soufre élémentaire avec une quantité stoechiométrique d'oxygène à l'aide d'un catalyseur à base de TiO_2 ²⁻⁴. L'inconvénient dominant de ce procédé est l'élimination de la vapeur d'eau de l'effluent de queue du procédé Claus, car cette vapeur est responsable de la désactivation du catalyseur. Dans le cas du procédé **Superclaus**, l'effluent de queue peut être traité sans étape de déshydratation sur un catalyseur Fe_2O_3/SiO_2 . Toutefois, le procédé Superclaus ne permet pas de traiter des concentrations de sulfure d'hydrogène supérieures à 2 vol% car ce procédé nécessite de travailler avec un excès d'oxygène (10 fois la quantité stoechiométrique) pour surmonter la désactivation causée par la présence de vapeur d'eau⁵.

6.2. Les catalyseurs Superclaus.

Nous allons essentiellement nous focaliser sur la comparaison du catalyseur à base de carbure de silicium avec ses homologues à base d'alumine et de silice. Les catalyseurs développés par l'équipe coréenne⁵⁻¹¹ (oxyde de titane, oxyde de vanadium...) et d'autres auteurs¹² ne seront pas traités car nous n'avons aucune donnée concernant leur stabilité en fonction du temps sous flux qui est pourtant un des paramètres clefs du procédé. Le catalyseur à base de carbure de silicium sera comparé à un catalyseur à base d'alumine

² R. Kettner, N. Liermann, Oil and Gas J. 11 (1983) 63.

³ R; Kettner, T. Lubcke, N. Liermann, EP 78 (1982) 990.

⁴ T. Chopin, J.L. Hebrard, E. Quemere, EP 422 (1990) 999.

⁵ S.W. Chun, J.Y. Jang, D.W. Park, H.C. Woo, J.S. Chung, Appl. Catal. B : Environmental 16 (1998) 235.

⁶ D.W. Park, B.G. Kim, M-I Kim, I. Kim, H-C. Woo, Cat. Today 93-95 (2004) 235.

⁷ J.S. Chung, S.C. Paik, H.S. Kim, D.S. Lee, I.S. Nam, Cat. Today 35 (1997) 37.

⁸ M.Y. Shin, C.M. Nam, D.W. Park, J.S. Chung, Appl. Catal. A:General 211 (2001) 213.

⁹ K-T Li, Z-H Chi, Appl. Catal. B : Environmental 31 (2001) 173.

¹⁰ M.Y. Shin, D.W. Park, J.S. Chung, Appl. Catal. B : Environmental 30 (2001) 409.

¹¹ K-T Li, C-S Yen, N-S Shyu, Appl. Catal. A:General 156 (1997) 117.

(préparé et testé au laboratoire) et à deux catalyseurs commerciaux dont les données sont extraites des deux thèses issues de l'Université Technologique d'Utrecht^{13,14}. Ces deux catalyseurs sont constitués respectivement (par chronologie) :

- D'une couche d'oxyde de fer (4% de Fe_2O_3) stabilisée avec 1% d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) sur de l'alumine alpha à basse surface spécifique (6 m^2/g).
- D'une fine dispersion homogène d'oxyde de fer (4%) dopée avec du Cr ou P sur de la silice (200 m^2/g).

6.3. Rappel sur le carbure de silicium.

L'un des avantages les plus remarquables du carbure de silicium, comme support en catalyse hétérogène, est son **inertie chimique**. En effet, nous avons vu que Berben¹⁰ a fait un dépôt de sa phase active sous forme d'une couche recouvrant toute la surface de son alumine à faible surface spécifique. On peut se demander quel est le rôle du support qui dans ce cas n'apporte aucun avantage par rapport à l'utilisation d'oxyde de fer massique. Le rôle de la couche de fer, hormis de former la phase active, est d'avoir la responsabilité de constituer une couche de passivation, pour d'une part éviter la sulfatation du support et d'autre part éviter aux sites basiques de l'alumine de favoriser la réaction de rétro-Claus qui engendre la formation d' H_2S et de SO_2 par la réaction du soufre avec de l'eau. Grâce au carbure de silicium, on s'affranchit des réactions parasites réactifs/produits et support. **L'absence de micropores** est un atout de taille pour la réaction ciblée car cela nous affranchit en partie des problèmes de sélectivité liés aux limitations cinétiques par diffusion interne. **La modularité de la surface spécifique et de la distribution macroporeuse** nous permet de bien cibler le type de support en fonction de la réaction visée. **L'excellente tenue mécanique** du SiC permet d'éviter les contraintes liées au chargement et déchargement du catalyseur dans les réacteurs industriels (les catalyseurs à faible tenue mécanique forment des fines obstruant le passage des réactifs/produits au travers du lit catalytique). Enfin, l'un des atouts majeurs du carbure de silicium est son excellente **conduction thermique**, prévenant la formation de points chauds à la surface du solide. Ces derniers favorisent en outre le frittage de la phase active.

¹² A.A. Davidov, V. I. Marshneva, M.L. Shepotko, Appl. Catal. A:General 244 (2003) 93.

¹³ P.H. Berben, Selective oxidation of hydrogen sulphide to sulphur on alumina supported catalyst, PhD Dissertation, University of Utrecht, The Netherlands (1992).

¹⁴ P.J. Van Den Brink, The selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur on supported iron-based catalysts, PhD Dissertation, University of Utrecht, The Netherlands (1992).

6.4. Influence des paramètres réactionnels sur l'activité catalytique.

Nous avons vu que la conversion de l' H_2S n'est pas le seul facteur déterminant quant à l'élaboration d'un catalyseur pour la réaction d'oxydation sélective du sulfure d'hydrogène. Une très grande partie des catalyseurs supportés ou massiques étudiés pour cette réaction présentent en général une forte conversion (qui doit rester stable sous flux), et c'est la sélectivité qui limite en général le rendement. En effet, en augmentant la température de réaction, on augmente tout naturellement la conversion de l' H_2S , mais on augmente également la vitesse de formation du dioxyde de soufre d'où une perte non négligeable en rendement final en soufre de l'unité. Dans ce paragraphe, nous verrons les comportements catalytiques de divers catalyseurs, conversion et sélectivité en soufre, en fonction de la température de réaction en mode isotherme et pour chaque type de supports.

6.4.1. Evolution de l'activité catalytique en fonction de la température

6.4.1.1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

L'alumine est probablement avec la silice l'un des supports de catalyseur les plus répandus dans le procédé d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre. Dans cette étude, nous comparerons l'activité catalytique d'un catalyseur préparé au laboratoire à partir de gamma alumine (AKZO, 200 m^2/g) sur laquelle 3% de fer sous sa forme oxyde est déposée par imprégnation du volume poreux (eau/glycérol ; 80/02, v :v). Les résultats obtenus dans la littérature sur un catalyseur à base d'oxyde de fer stabilisé avec de l'oxyde de chrome supporté sur une alumine basse surface sont également reportés pour comparaison.

Les résultats obtenus pour le catalyseur Superclaus de 1^{ère} génération sont reportés dans le *tableau 6.1* et sont obtenus pour des concentrations en réactifs : 1% H_2S , 4% O_2 , 30% H_2O et pour une vitesse spatiale horaire de 1200 h^{-1} .

	Température	Conversion	Sélectivité	Rendement
Catalyseur Superclaus de 1^{ère} génération	200	17	97	16
	220	37	96	34
	240	54	95	51
	260	70	95	67
	280	93	93	86
	300	99	79	78

Tableau 6.1. Conversion, sélectivité, rendement du catalyseur Superclaus de 1^{ère} génération en fonction de la température pour des concentrations en réactifs : 1% H₂S, 4% O₂, 30% H₂O et pour une vitesse spatiale horaire de 1200 h⁻¹. Il est important de souligner l'étroitesse de la fenêtre de travail en température du catalyseur.

Nous avons effectué un test sur de l'alumine gamma chargée à 3% en fer (sous forme Fe₂O₃) mais dans des conditions plus drastiques à savoir : 1% H₂S, 2.5% O₂, 30% H₂O et pour une vitesse spatiale horaire de 3000 h⁻¹ pendant plus de 200 heures sous flux. La figure 6.2 illustre l'activité catalytique de ce catalyseur en fonction du temps à diverses températures de réaction.

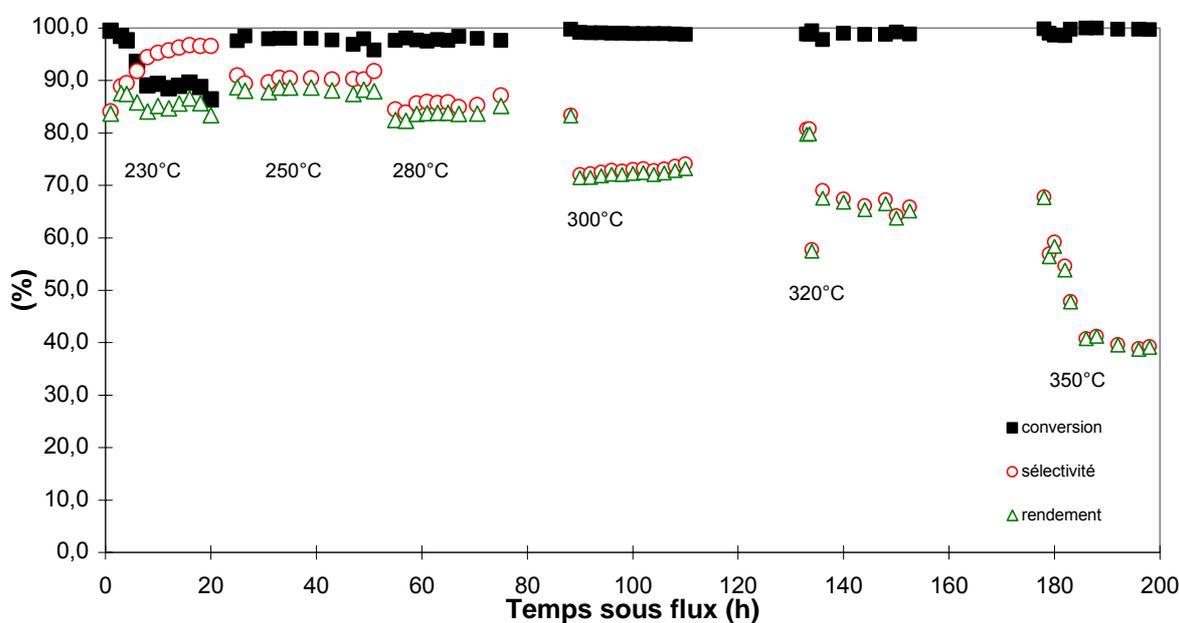


Figure 6.2. Activité catalytique du catalyseur Fe₂O₃ (3 wt.%) supporté sur de la γ -Al₂O₃ préparé au laboratoire en fonction de la température de réaction.

Il est à souligner que lors de ce test, aucune stabilité catalytique n'est recherchée à part d'observer l'évolution de la sélectivité du catalyseur en fonction de la température de la réaction en mode isotherme. Le *tableau 6.2* reporte les données de la conversion, de la sélectivité et du rendement.

Le catalyseur Superclaus de 1^{ère} génération n'excède pas les 86% de rendement à 280°C, à 1200 h⁻¹ et surtout avec 4% d'O₂ dans le flux. La sélectivité en soufre observée sur ce catalyseur reste relativement stable en fonction de la température jusqu'à 300 °C. Le meilleur rendement du catalyseur est situé autour d'une fenêtre relativement étroite vers 280 °C. En dessous de cette température, la conversion n'est pas assez élevée alors qu'au-dessus de cette température la sélectivité chute rapidement.

	Température	Conversion	Sélectivité	Rendement
Catalyseur supporté sur de la γ-alumine	230	91.8	93.3	85.4
	250	97.7	88	86
	280	99	74.8	74.1
	300	98.9	65.4	64.7
	320	99	59.6	59.1
	350	99.8	41.3	41.2

Tableau 6.2. Conversion, sélectivité et rendement en soufre du catalyseur Fe₂O₃ (3 wt.%) supporté sur de la γ -alumine préparé au laboratoire en fonction de la température.

Ce catalyseur semble plus actif que le catalyseur Superclaus de 1^{ère} génération mais nous n'avons pu établir sa stabilité. La sélectivité de ce catalyseur est nettement moins bonne que le catalyseur Superclaus de 1^{ère} génération. Néanmoins, nous pouvons avancer qu'un rendement maximum est observé à 250°C avec 88% de sélectivité. Elle décroît fortement avec l'augmentation de la température et perd 12 points avec une augmentation de 20°C et 45 points avec 100°C de plus.

6.4.1.2. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Les deux prochains exemples sont issus du brevet déposé par P.J. van den Brink et font l'objet de la deuxième génération de catalyseur Superclaus¹⁶. La préparation des deux matériaux catalytiques, notés FeCr/SiO_2 et FeP/SiO_2 , est décrite ci-dessous :

Le support est synthétisé de la manière suivante : de la silice (DEGUSSA OX-50, BET : 42 m²/g) est mélangée avec de l'eau et de l'HEC (Hydroxy-éthylène cellulose) pour extrusion. Les extrudés sont séchés à 100°C puis calcinés à 700°C, et l'on obtient un solide avec une surface BET de 45,5 m²/g.

- FeCr/SiO_2 : est obtenu par imprégnation des extrudés de SiO_2 par une solution aqueuse d'EDTA (Éthylène diamine tétraacétique acide) dans laquelle est dissout du nitrate de chrome et NH_3FeEDTA , 1.5 H₂O ; s'en suivent les étapes d'étuvage et de calcination. On obtient un solide contenant 4% d'oxyde de fer et 1% d'oxyde de chrome ayant une surface BET de 45 m²/g.
- FeP/SiO_2 : est obtenu de la même manière en imprégnant les extrudés de silice avec une solution aqueuse de NH_3FeEDTA , 1.5H₂O et de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (di ammonium hydrogène phosphate) suivi d'un étuvage et d'une calcination. La surface BET du solide obtenu est de 40 m²/g, et il contient 5% d'oxyde de fer avec un rapport molaire fer/ phosphore de 1:9.

Les résultats de l'activité catalytique des catalyseurs FeCr/SiO_2 et FeP/SiO_2 en fonction de la température de réaction sont consignés dans les *tableaux* 6.3 et 6.4 respectivement.

	Température	Conversion	Sélectivité	Rendement
Catalyseur Superclaus de 2^{ème} génération : FeCr/SiO_2	200	35	96	34
	220	73	96	70
	240	93	94	87
	260	99	93	92
	280	100	80	80
	300	100	64	64

Tableau 6.3. Conversion, sélectivité, rendement du catalyseur Superclaus de 2^{ème} génération FeCr/SiO_2 en fonction de la température.

¹⁶ P.J. van den Brink, J.W. Gueus, U.S. Patent 5286697 (1994).

	Température	Conversion	Sélectivité	Rendement
Catalyseur Superclaus de 2^{ème} génération : FeP/SiO₂	200	36	98	35
	220	60	97	58
	240	85	96	82
	260	99	95	94
	280	100	82	82
	300	100	62	62

Tableau 6.4. Conversion, sélectivité, rendement du catalyseur Superclaus de 2^{ème} génération FeP/SiO₂ en fonction de la température.

Les solides catalytiques sont testés dans les conditions suivantes : 1% H₂S, 4% O₂, 30% H₂O et pour une vitesse spatiale horaire de 1200 h⁻¹, dans ce cas O₂/H₂S = 8.

Pour ces deux catalyseurs, il faut travailler à une température au-delà de 240°C pour obtenir une bonne conversion, l'optimum de rendement est observé à 260°C où l'on atteint 92% pour le catalyseur stabilisé avec de l'oxyde de chrome et 94% pour le catalyseur stabilisé avec du phosphore. On observe un comportement absolument similaire pour ces deux catalyseurs tant au niveau de la conversion que de la sélectivité. Au dessus de 260°C, on constate une chute de la sélectivité pour atteindre 64% et 62%, respectivement pour FeCr et FeP/SiO₂. Ce comportement est tout de même relativement différent de celui du catalyseur supporté sur de la α -alumine. Il semble donc qu'il existe deux réactivités de surface différentes selon le catalyseur employé pour la réaction d'oxydation sélective de l'H₂S.

Van den Brink a étudié toute une série de catalyseurs de fer supportés sur de la silice avec différentes surfaces BET (allant 20 à 270 m²/g) et il a remarqué des comportements très voisins. Par ailleurs, il a effectué un « screening » de catalyseurs de fer supportés sur des oxydes tels que Al₂O₃, MgO, TiO₂ et ZrO₂. Le catalyseur supporté sur de l'oxyde de manganèse a une très faible activité catalytique alors que celui supporté sur de l'oxyde de titane présente l'une des meilleures performances après celui supporté sur silice. Ce catalyseur présente un optimum à 280°C, la conversion est de 98% et la sélectivité de 90%, en augmentant la température, la sélectivité chute d'une manière drastique pour atteindre 47% vers 320°C.

En conclusion partielle, nous pouvons affirmer que les catalyseurs supportés sur des supports classiques, tels que l'alumine ou la silice, présentent des conversions et sélectivités en soufre assez similaires et les deux sont étroitement liées à la température de réaction. La marge optimisée observée sur ces catalyseurs est étroite et une augmentation de quelques

dizaines de degrés entraîne une chute drastique de la sélectivité. Ceci implique un contrôle extrêmement fin des conditions opérationnelles afin de maintenir la température du catalyseur dans une fourchette réduite, faute de quoi l' H_2S entrant n'est pas totalement converti (basse température) ou une partie de l' H_2S converti est directement transformée en SO_2 (haute température).

6.4.1.3. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiC}$

Le catalyseur testé est celui exposé dans le chapitre 5 représentant la version finale et optimisée: Fe_2O_3 -3%/2/5 ; 24 m^2/g . Le test est réalisé avec 1% H_2S , 2.5% O_2 , 30% H_2O et pour une vitesse spatiale horaire de 3000 h^{-1} . Les résultats obtenus sont consignés dans le *Tableau 6.5*.

	Température	Conversion	Sélectivité	Rendement
Fe_2O_3-3%/SiC- 2/5 ; 24m^2/g	230	98	96	94
	250	100	95	95
	270	100	91.5	91.5
	290	100	82.3	82.3
	300	100	81	81

Tableau 6.5. Conversion, sélectivité, rendement du catalyseur Fe_2O_3 -3%/SiC, 2/5 ; 24 m^2/g en fonction de la température du réacteur.

Le catalyseur supporté sur carbure de silicium ne présente pas le même type d'activité que celui supporté sur de l'alumine ou de la silice. En effet, il est déjà très actif à moins de 250°C (94% de rendement). Mais le plus surprenant est que, même en augmentant la température au de là de 270°C, la chute en sélectivité n'est pas si drastique (elle atteint 81% à 300°C).

La *figure 6.3* compare le rendement et la sélectivité du meilleur catalyseur Superclaus avec ceux du catalyseur supporté sur SiC en fonction de la température.

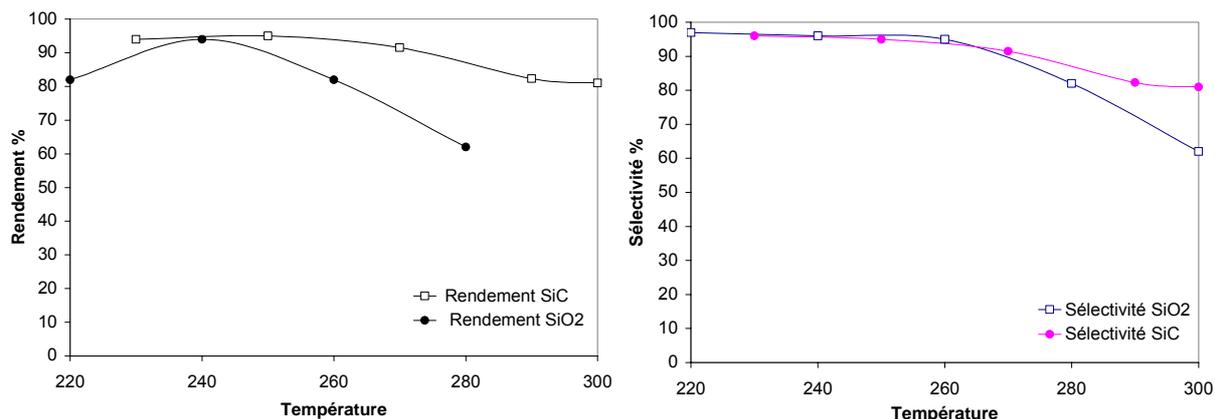


Figure 6.3. Evolution du rendement et de la sélectivité du catalyseur Superclaus et supporté sur carbure de silicium en fonction de la température.

La sélectivité du catalyseur à base de silice est quasi similaire jusqu'à 270°C. En revanche, au-delà de cette température limite, elle chute pour atteindre 62% à 300°C. Sa conversion est optimale à 260°C, ainsi la courbe du rendement catalytique en fonction de la température a l'allure d'une gaussienne centrée à 260°C. La plage d'utilisation du catalyseur à base de silice est de 250 à 270°C pour un rendement supérieur à 85%. L'allure de la courbe de sélectivité (qui est équivalente au rendement car la conversion est quasi-totale) pour le catalyseur supporté sur carbure de silicium n'est absolument pas identique à celle de son homologue à base de silice. En effet, le catalyseur à base de SiC est déjà fortement actif à 230°C et la conversion devient totale au-delà de 250°C. Ainsi, le rendement catalytique ne dépend que de la sélectivité et les deux courbes tendent à se confondre. La plage d'utilisation du catalyseur à base de carbure de silicium est nettement plus grande : de 230 à 280°C, le rendement en soufre est supérieur à 85% ; et jusqu'à 270°C, le rendement est supérieur à 91%. Cette activité est absolument unique et est probablement liée à une propriété intrinsèque du carbure de silicium.

Le catalyseur à base de silice fonctionne d'une manière optimale avec un rapport $O_2/H_2S = 8$, ce qui peut expliquer la chute rapide de sélectivité à haute température car la présence d'un excès d'oxygène favorise l'oxydation du soufre formé. Le catalyseur à base de carbure de silicium, quant à lui, est opérationnel pour un rapport $O_2/H_2S = 2,5$. Steijns et coll. ont montré que la vitesse d'oxydation du soufre en dioxyde de soufre est faible comparée à la vitesse d'oxydation de H_2S en S, notamment à des températures inférieures à 200°C¹⁷. En effet, l'énergie d'activation pour l'oxydation du soufre ($125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est plus importante que celle de l'oxydation de l' H_2S ($40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Pour des températures proches de 300°C et supérieures, les vitesses de réactions d'oxydation de S et de H_2S sont quasiment

¹⁷ M. Steijns, F. Derks, A. Verloop, P. Mars, J. Catal. 42 (1976) 87.

égale. Shin et coll⁸ pensent qu'aux températures élevées (300°C), la réaction de Claus se produit faisant réagir le dioxyde de soufre formé par l'oxydation du soufre avec l' H_2S n'ayant pas réagi pour former du soufre et de l'eau. D'après l'auteur et Steijns¹⁷, la réaction d'oxydation sélective (irréversible) de H_2S par l'oxygène est prédominante à basse température jusqu'à 260°C, limitant la formation de SO_2 . Au-delà de 260°C, la réaction de Claus prend le pas sur la réaction d'oxydation du soufre, consommant de cette manière le dioxyde de soufre, ce qui explique la bonne sélectivité du catalyseur à haute température. Lors d'une étude sur le mécanisme réactionnel, nous avons observé que du sulfure d'hydrogène est oxydé sur un catalyseur activé à base de carbure de silicium sans oxygène dans le flux. Nous avons essayé de déterminer l'ordre de la réaction lorsque les réactifs sont pulsés ensemble et lorsqu'ils sont pulsés de manière alternée. La configuration du pilote ne nous a pas permis de pousser notre étude, néanmoins nous pouvons, d'après nos résultats avancer l'hypothèse d'un mécanisme de Mars-Van Krevelen ou mécanisme « red-ox »¹⁷ accompagné d'un mécanisme concerté (Langmuir-Hinshelwood ou Rideal-Eley), comme le proposent Boreskov¹⁸ et Shin⁸. Rappelons que pour un mécanisme de type Mars-Van Krevelen, l'oxydation du réactif est réalisée par l'oxygène de réseau de la phase active alors que l'oxygène dans le flux réactionnel permet la ré-oxydation de la phase active (mécanisme en deux étapes). Nous avons vu que la phase stabilisée sous flux est une phase $\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_3 \cdot x\text{SO}_3$ ($x < 2$), plus active sous flux que son homologue oxyde Fe_2O_3 . En effet, cette phase présente d'avantages de sites oxydants, ce qui explique un meilleur comportement catalytique, en particulier si on considère qu'un mécanisme de type Mars-Van Krevelen a lieu. Cela est corroboré par un titrage des sites hydroxydes du catalyseur, titrage réalisé au laboratoire de physico-chimie des hydrocarbures dirigé par J. Sommer par B. Louis¹⁹. Cette méthode consiste en un échange H/D entre les molécules $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ et les groupes OH et nous a permis de mettre en évidence l'augmentation des sites OH de l'oxysulfure de fer par rapport à l'oxyde de fer :

- SiC (support seul) : 0.188 mmol OH/g
- Catalyseur frais : 0.247 mmol. OH/g
- Catalyseur activé : 0.295 mmol OH/g

La phase active sous flux (oxysulfure) qui n'est pas un intermédiaire comme pour son homologue sur silice (et alumine), est plus oxydante que la phase Fe_2O_3 et ce pour un

⁸ M.Y. Shin, C.M. Nam, D.W. Park, J.S. Chung, Appl. Catal. A:General 211 (2001) 213.

¹⁷ C.N. Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2nd ed., McGraw-Hill, New York (1991).

¹⁸ G.K. Boreskov, Heterogen. Catal. Nauka, (1986).

rapport $O_2/H_2S \leq 5$. La bonne conversion peut être attribuée à cette meilleure contribution oxydante (plus d'oxygènes labiles de surface) de la phase. Par ailleurs, à haute température la conversion est maintenue élevée et constante par le fait que la vitesse de ré-oxydation de la phase (par l'oxygène du flux) est plus rapide que la vitesse de réduction de la phase par l' H_2S . La bonne sélectivité à haute température peut provenir du fait que le dioxyde de soufre, formé par la réaction d'oxydation du soufre, est consommé par la réaction de Claus alors que sur silice, la réaction de rétro-Claus pourrait prédominer.

6.4.2. Influence de la concentration d' H_2S

Nous avons vu que l'un des points faibles du catalyseur Superclaus est son impossibilité à opérer dans des effluents contenant plus de 1.5% d' H_2S . Contrairement au catalyseur utilisé dans le procédé MODOP, le catalyseur Superclaus atteint son optimum pour des faibles concentrations d' H_2S . Dans le chapitre 5, le catalyseur le plus actif (Fe_2O_3 -3%/2/5 ; 24 m²/g) permet de convertir de fortes concentrations d' H_2S . Le *tableau 6.6* résume l'activité du catalyseur en fonction de la concentration d' H_2S à traiter.

Concentration d' H_2S	Conversion	Sélectivité	Rendement
1% (à 230°C)	98	96	94
2% (à 230°C)	97	96	93
2.7% (à 250°C)	97	93	90

Tableau 6.6. Evolution de la conversion, sélectivité et rendement en fonction de la concentration d' H_2S à traiter.

Le test a été réalisé avec un rapport d' O_2/H_2S égal à 5, à des températures allant de 230 à 250°C. Comme nous pouvons le constater, le rendement global en soufre demeure extrêmement élevé et ce malgré la forte concentration de l' H_2S dans le flux réactionnel qui engendre un dégagement de chaleur non négligeable dans le lit catalytique.

Le catalyseur supporté sur carbure de silicium reste actif et extrêmement sélectif et ce, pour des concentrations élevées en H_2S . Cette surprenante activité est attribuée aux particularités physico-chimiques du carbure de silicium qui répartit probablement mieux la chaleur intra-grain et homogénéise la température du lit catalytique. Il ne faut pas oublier que la réaction d'oxydation est très exothermique et que pour chaque pourcent d' H_2S oxydé, on observe une augmentation de 60°C dans un réacteur conventionnel. Dans le paragraphe

¹⁹ B. Louis, S. Walspurger, J. Sommer, Catal. Letters, 93 (2004) 81.

précédent, nous avons montré que la sélectivité du catalyseur supporté sur carbure de silicium reste efficace malgré une température élevée. Cela explique la bonne sélectivité lorsque l'on traite des flux contenant plus de 2% d' H_2S car la température de réaction n'a qu'un faible effet comparé aux catalyseurs à base de silice ou d'alumine, où une faible élévation de la température de réaction entraîne une chute significative en sélectivité en soufre. Ainsi, le catalyseur à base de β -SiC permet de traiter de fortes concentrations d' H_2S sans pour autant faire chuter la sélectivité. **Cette propriété pourrait permettre, dans certains cas, d'envisager un procédé fonctionnant avec un seul réacteur Claus au lieu de deux et un réacteur d'oxydation directe, ce qui représenterait un gain en investissement non négligeable par rapport aux procédés actuels.**

6.4.3. Influence du rapport O_2/H_2S .

Le rapport O_2/H_2S est un point faible du catalyseur Superclaus. En effet un rapport élevé est nécessaire pour maintenir une bonne conversion du sulfure d'hydrogène (les résultats mentionnés pour les catalyseurs à base d'alumine et de silice ont été obtenus pour un rapport O_2/H_2S de 8). Ceci pourrait s'expliquer par la nature différente des sites actifs sur alumine ou silice qui ne permet pas une bonne adsorption de l'oxygène. Nous avons vu que la réaction d'oxydation de l' H_2S passait probablement par un mécanisme de type Mars-Van Krevelen, dans lequel l'oxygène de la phase active oxyde le réactif tandis que l'oxygène présent dans le flux réactionnel ré-oxyde la phase active. En travaillant à des températures inférieures à $260^\circ C$, l'oxygène excédentaire risque d'oxyder le soufre, formant du dioxyde de soufre et affectant ainsi la sélectivité. L'influence du rapport O_2/H_2S sur la conversion et la sélectivité du catalyseur a été abondamment étudiée dans la littérature. Il est connu que des catalyseurs supportés sur TiO_2 ou des oxydes de vanadium massique sont actifs lorsque l'oxygène présent dans le flux est en quantité stoechiométrique⁵⁻¹⁰. Lorsque la quantité d'oxygène devient trop importante dans le flux, l'oxydation de l' H_2S devient totale et la sélectivité devient nulle (par exemple V_2O_5 est trop oxydant par rapport à VO_x). Si la phase n'est pas dans un état suffisamment oxydé, la conversion sera moins bonne. Autrement dit, l'équilibre O_2/H_2S est subtil et extrêmement sensible pour réaliser la réaction d'oxydoréduction ciblée. D'un point de vue plus appliqué, l'étude du rapport d' O_2/H_2S peut

⁵ S.W. Chun, J.Y. Jang, D.W. Park, H.C. Woo, J.S. Chung, Appl. Catal. B : Environmental 16 (1998) 235.

⁶ D.W. Park, B.G. Kim, M-I Kim, I. Kim, H-C. Woo, Cat. Today 93-95 (2004) 235.

⁷ J.S. Chung, S.C. Paik, H.S. Kim, D.S. Lee, I.S. Nam, Cat. Today 35 (1997) 37.

⁸ M.Y. Shin, C.M. Nam, D.W. Park, J.S. Chung, Appl. Catal. A:General 211 (2001) 213.

⁹ K-T Li, Z-H Chi, Appl. Catal. B : Environmental 31 (2001) 173.

¹⁰ M.Y. Shin, D.W. Park, J.S. Chung, Appl. Catal. B : Environmental 30 (2001) 409.

nous permettre de vérifier la stabilité du catalyseur lorsque des variations d'approvisionnement en oxygène ou d' H_2S surviennent dans une unité industrielle.

Le *tableau 6.7* montre la conversion, la sélectivité et le rendement en fonction du rapport $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$, à 230°C pour une concentration constante d' H_2S et à vitesse spatiale horaire de 2000 h^{-1} .

Rapport $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$	Conversion	Sélectivité	Rendement
5	100	92	92
4	100	93	93
3	99.8	93.5	93.7
2	99	95	94

Tableau 6.7. Evolution de la conversion, de la sélectivité et du rendement en soufre en fonction du rapport $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$.

La *figure 6.4* présente le résultat du test catalytique en fonction du temps et permet d'estimer la stabilité du catalyseur sous flux.

Le test a été conduit avec une concentration de 1% d' H_2S et des concentrations variables d'oxygène à une température de réaction de 230°C . Jusqu'à 200 heures, la vitesse spatiale horaire est maintenue à 2000 h^{-1} puis est augmentée à 3000 h^{-1} . La concentration d'oxygène a été diminuée progressivement dans le flux puis augmentée pour être à nouveau diminuée (le rapport $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ a été varié de 5 à 2). Le catalyseur reste extrêmement actif et même pour de faibles concentrations en oxygène (lorsque le rapport est de 2, la concentration en O_2 dans le flux est égale à 1%). C'est lorsque la vitesse spatiale horaire est augmentée à 3000 h^{-1} pour un rapport $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} = 2$ qu'une baisse en conversion est observée. Une augmentation du rapport $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} = 5$ permet de recouvrer une activité totale. En d'autres termes, lorsque la vitesse de passage des réactifs est trop importante, une trop faible concentration d'oxygène ne permet plus d'oxyder totalement la phase réduite et le sulfure d'hydrogène. De manière générale, en diminuant la quantité d'oxygène dans le flux, la sélectivité s'en voit améliorée car la quantité d'oxygène en excès est plus faible et la réaction secondaire s'en voit par conséquent fortement affectée.

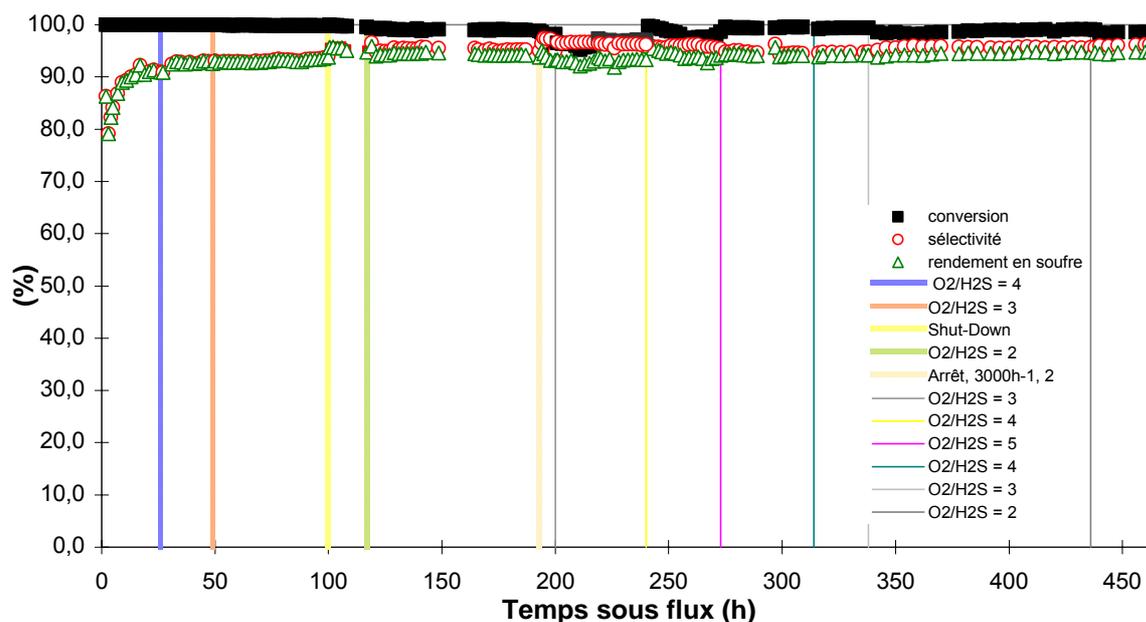


Figure 6.4. Evolution de la conversion, de la sélectivité et du rendement en soufre en fonction du temps à différents rapports O_2/H_2S . La température de réaction est fixée à $230^\circ C$ en mode isotherme.

6.4.4. Sélectivité du catalyseur flux sec/flux humide.

La présence d'eau dans le flux réactif joue un rôle non négligeable sur les processus de transformation qui ont lieu durant le test et a probablement une influence sur les performances du catalyseur. Il est connu que la conversion de l' H_2S est affaiblie par la présence d'eau dans le flux à cause des problèmes d'adsorption compétitive entre les réactifs et des molécules d'eau. Seul le catalyseur Superclaus permet de travailler avec un flux contenant 30% de vapeur d'eau (issue de la réaction Claus). Nous avons vu dans le paragraphe 6.2 que les catalyseurs destinés au procédé MODOP se désactivent fortement en présence de vapeur d'eau. Une unité de séparation en amont du réacteur d'oxydation sélective est nécessaire. Le catalyseur à base de carbure de silicium est, tout comme le catalyseur à base d'alumine/silice, performant en présence d'eau dans le flux réactionnel. Dans cette section, nous comparerons les performances du catalyseur supporté sur carbure de silicium avec celles de son homologue supporté sur alumine

6.4.4.1. Performance du catalyseur supporté sur alumine.

Le catalyseur à base d'alumine a été préparé de la même manière que celui préparé sur SiC (cf. 6.4.1.1.). La γ -alumine Akzo a une surface spécifique de plus de $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Le

test a été conduit à une température de 230°C et à une vitesse spatiale horaire de 2000h⁻¹. Le test n'est pas réalisé à plus haute vitesse spatiale car les performances du catalyseur ne permettent pas d'atteindre de telles vitesses.

Dans un premier temps, les réactifs sont distribués sur le lit catalytique sans vapeur d'eau. Après stabilisation, 30% de vapeur d'eau est ajouté dans le flux réactionnel puis on repasse en flux sec 20 heures après. La *figure 6.5* représente l'évolution de l'activité catalytique selon ce protocole, le *tableau 6.8* montre les valeurs de la conversion, de la sélectivité et du rendement lors de ces trois phases.

Phase	Conversion	Sélectivité	Rendement
Flux sec	99.3	58.1	57.7
Flux humide	66.7	71.1	51.2
Flux sec	92.6	78.3	72.2

Tableau 6.8. Conversion, sélectivité et rendement en fonction de la présence ou non de 30% de vapeur d'eau dans le flux réactionnel. Le passage flux sec/flux humide sur alumine entraîne une sulfatation des sites actifs alors que le passage flux humide/flux sec entraîne un frittage.

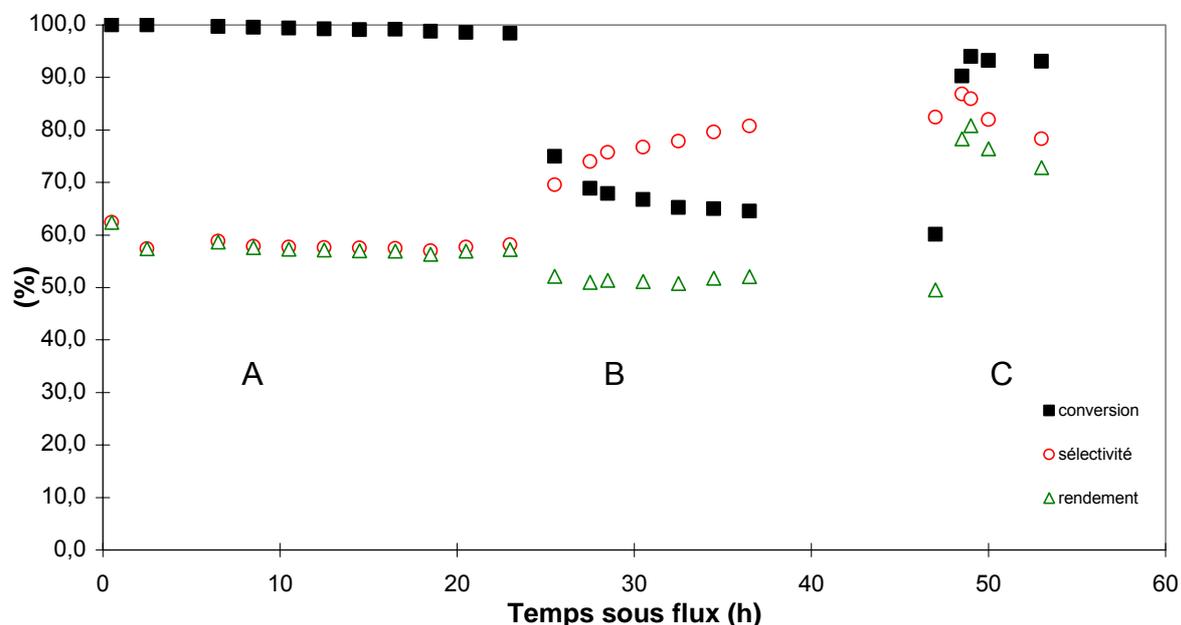


Figure 6.5. Evolution de la conversion, de la sélectivité, du rendement du catalyseur supporté sur alumine en fonction de la présence ou non de 30% de vapeur d'eau dans le flux réactionnel. (A) Flux sec, (B) Flux humide contenant 30 % de vapeur d'eau, (C) Flux sec.

Lors de la première phase sans eau, la conversion est quasi-totale alors que la sélectivité en soufre n'est que de 58%. Le fait qu'il n'y ait pas d'évolution de la sélectivité en soufre, montre qu'il n'y a apparemment pas de transformation de phase sur un support à base d'alumine. En d'autres termes, la phase oxyde présente sur le catalyseur est la phase active du catalyseur dans ces conditions réactionnelles. La mauvaise sélectivité peut-être attribuée soit à la nature du support (mauvais conducteur thermique et forte réactivité chimique), soit à la phase oxyde trop active favorisant les réactions secondaires. Dans le premier cas, la mauvaise conductivité thermique de l'alumine peut provoquer localement des points chauds à la surface du catalyseur et ainsi générer une oxydation totale du soufre par l'oxygène. En effet, lorsque l'on travaille en flux humide, la vapeur d'eau, non fluide caloporteur, permet d'échanger la chaleur avec le solide catalytique. L'absence de vapeur d'eau dans le flux réactionnel favorise également l'adsorption des réactifs sur les sites actifs, d'où une plus forte réactivité et une plus faible sélectivité.

Lorsque l'on ajoute 30% de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel, on observe une chute brutale de la conversion et une augmentation significative de la sélectivité en soufre. La chute de conversion s'explique par la compétition d'adsorption entre l' H_2S et l' H_2O sur les sites actifs. Lorsque l'on repasse en flux sec, on supprime l'adsorption compétitive et l'on regagne une conversion supérieure à 90%. Néanmoins, la désactivation due à la vapeur d'eau est en partie irréversible car l'on ne retrouve plus les valeurs initiales de conversion ; le gain en sélectivité est attribué à la sulfatation de la phase oxyde de fer, devenant par ce fait moins oxydante. La Désactivation pourrait provenir à un début de sulfatation de l'alumine qui entraîne un frittage du support, donc une moins bonne dispersion de la phase active.

6.4.4.2. Performance du catalyseur supporté sur SiC.

Le test réalisé sur le carbure de silicium a été accompli à une vitesse spatiale horaire de $4000h^{-1}$ permettant ainsi d'atteindre plus rapidement des valeurs stationnaires. Nous avons de la même manière suivi une phase sans vapeur d'eau jusqu'à la stabilisation du catalyseur puis ajouté 30% de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel. Les résultats du test sont consignés dans *le tableau 6.9*.

Phase	Conversion	Sélectivité	Rendement
Flux sec	99.5	88	87.5
Flux humide	76	98	74.5

Tableau 6.9. Influence de la vapeur d'eau sur la conversion, la sélectivité et le rendement du catalyseur à base de SiC.

La *figure 6.6* représente l'activité catalytique en fonction de la présence ou non de 30% de vapeur d'eau dans le flux.

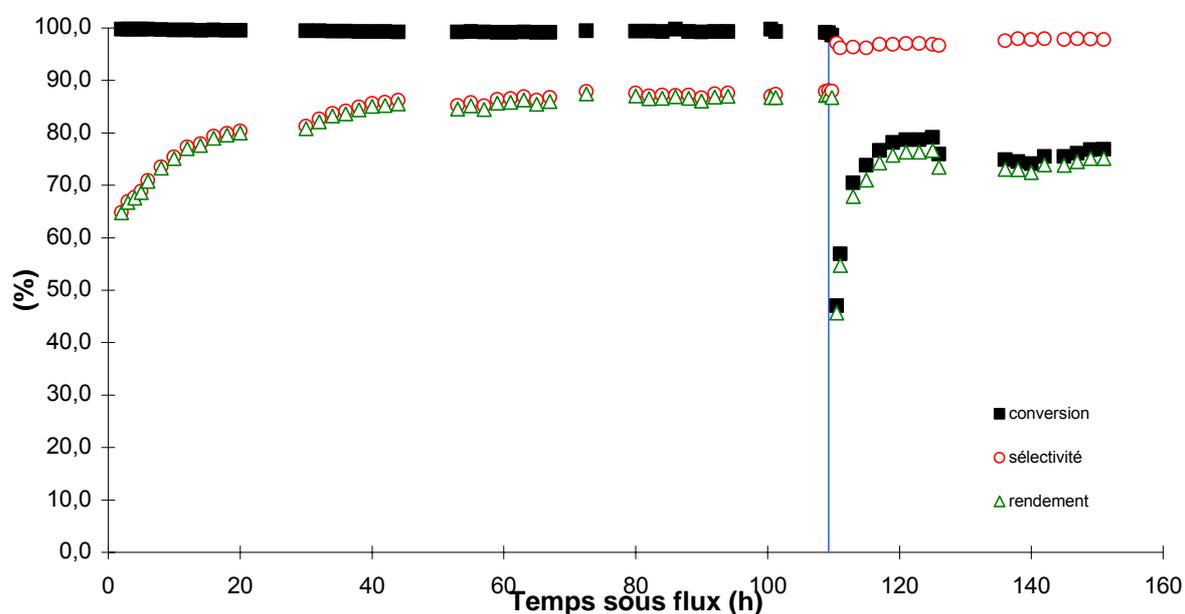


Figure 6.6. Activité catalytique en fonction de la présence ou non de 30% de vapeur d'eau dans le flux. La période de test réalisée en absence de vapeur d'eau semble avoir induit un frittage excessif des sites actifs d'où la forte chute en conversion observée lorsque la vapeur d'eau est introduite dans le flux réactionnel.

Contrairement au catalyseur supporté sur alumine, le catalyseur à base de carbure de silicium subit une transformation de phase au cours du temps. En effet lors de la première étape du test (sans eau), la conversion est totale dès les premières heures alors que la sélectivité augmente progressivement pour se stabiliser après une quarantaine d'heures. L'évolution de la sélectivité en soufre observée est typique de l'existence d'une modification de la nature de la phase active au cours du temps, probablement par une incorporation lente d'atomes de soufre dans le réseau de la phase oxyde de fer de départ. La phase active se

modifie sous flux et permet d'atteindre une sélectivité de 88%, soit meilleure de plus de 30 points comparée au catalyseur supporté sur alumine. L'absence d'interaction entre l'oxyde de fer et le support, à l'inverse de ce qui se passe avec l'alumine, a probablement permis une transformation plus aisée de la phase active.

Après addition de 30% de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel, la conversion chute drastiquement pour atteindre 76% soit 10 points de mieux que pour le catalyseur à base d'alumine. Le comportement le plus surprenant est celui de la sélectivité qui atteint 98%. On obtient de ce fait un rendement de 75%, presque 25 points de mieux que son homologue à base d'alumine. Cette différence de comportement catalytique provient de la stabilité de l'oxysulfure de fer sur SiC. Cette phase est plus active et plus stable avec ou sans vapeur d'eau dans le mélange réactionnel. L'hypothèse suivante pourrait être avancée pour expliquer le comportement catalytique observé en fonction de la présence de vapeur d'eau ou non dans le flux réactionnel. En absence de vapeur d'eau, le nombre de réactions entre l' H_2S et l'oxygène est plus élevé par site actif, à cause de l'absence de phénomènes d'adsorption compétitive. Cela engendre un flux de chaleur plus important sur les sites actifs et pourrait provoquer un frittage plus rapide de ces derniers. Lorsque la vapeur d'eau est introduite la chute de conversion s'explique par une diminution de disponibilité des sites actifs causée par l'adsorption compétitive de l'eau.

Le comportement catalytique est similaire lorsque l'on débute un test en présence d'eau puis lorsqu'on passe en flux sec. L'activité en fonction des phases est consignée dans le *tableau 6.10*.

Phases	Conversion	Sélectivité	Rendement
Flux humide	98.5	94.5	93
Flux sec	99.5	83.8	83.1
Flux humide	85	97	82.5

Tableau 6.10. Conversion, sélectivité et rendement en soufre en fonction des phases de présence et d'arrêt de vapeur d'eau. Le passage sous flux sec a entraîné une perte non négligeable de la conversion qui pourrait être attribuée à un frittage rapide des particules de la phase active.

La *figure 6.7* reporte le résultat du test sur plus de 170 heures. Durant les premières 70 heures, le flux réactionnel contient 30% de vapeur d'eau. On assiste à une transformation de la phase oxyde de fer en oxysulfure de fer. Après stabilisation, la vapeur d'eau est

supprimée du flux réactionnel. On assiste à un gain de conversion et à une diminution de près de 10 points de la sélectivité (suppression des phénomènes d'adsorption compétitive). Ces valeurs sont relativement proches de celles du test précédant, hormis la sélectivité qui perd quatre points (88% pour la première phase sans eau du test antérieur). Après ré-introduction de la vapeur d'eau (123 heures), la conversion chute brutalement pour atteindre 85% alors que la sélectivité augmente pour atteindre 97%.

Ces expériences ont permis de mettre en évidence différents types de transformation de la phase active, en fonction de la présence ou non de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel. En absence de vapeur d'eau, le nombre de molécules de réactif réagissant par site actif est extrêmement élevé, entraînant un frittage plus important de la phase active par rapport à celui ayant lieu en présence de vapeur d'eau. Cependant, ce phénomène de frittage sec pourrait être en partie ou même totalement supprimé en réalisant un test sur une longue période en présence de vapeur d'eau, i.e. 76% de conversion observé après une période d'activation sous flux sec contre 85% après une période d'activation sous flux humide suivie d'une période de test sous flux sec. Dans tous les cas, les performances catalytiques observées sur un catalyseur à base de SiC sont toujours meilleures que celles observées sur son homologue à base d'alumine.

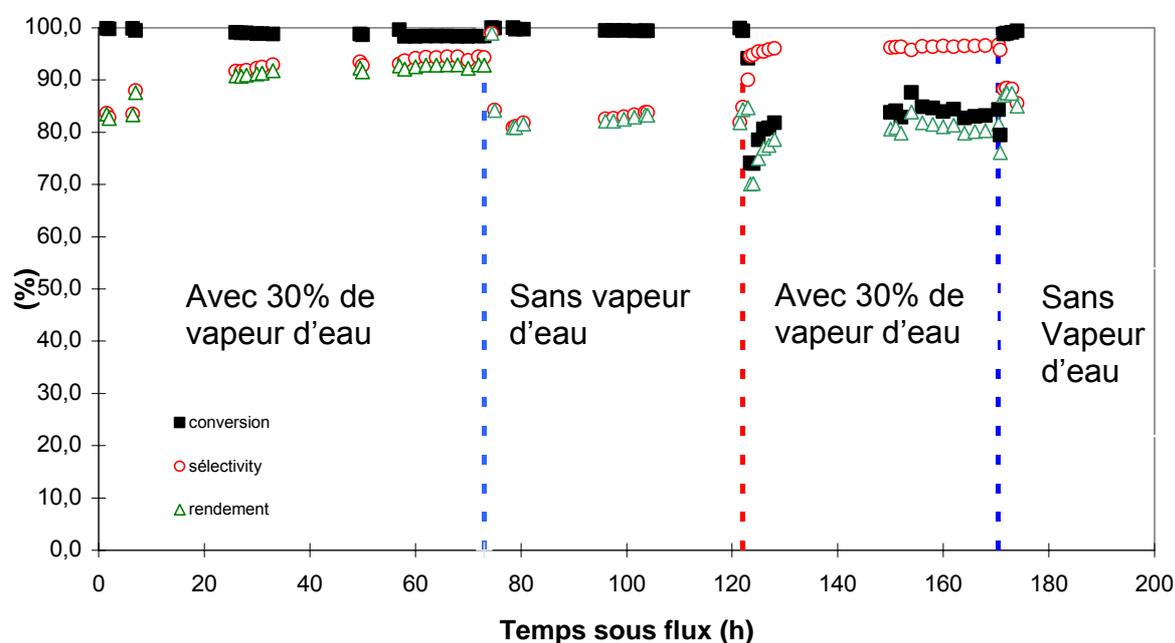


Figure 6.7. Evolution de la conversion, de la sélectivité et du rendement en fonction du temps et de la présence ou non de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel.

Conclusion

Cette étude a permis de démontrer l'excellente résistance du catalyseur à base de carbure de silicium pour la réaction d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre élémentaire dans des situations extrêmes.

En effet, la nature particulière de la phase active combinée à celle du support céramique permettent d'opérer dans une large gamme de températures allant de 230 à 280°C sans perte significative en sélectivité, contrairement aux catalyseurs traditionnels à base d'alumine ou de silice.

Par ailleurs, à l'inverse du catalyseur commercial, il reste actif, sélectif et stable en présence d'une forte concentration d' H_2S (jusqu'à 2,7 %). Le catalyseur Superclaus ne peut traiter des concentrations supérieures à 2% d' H_2S car ceci nécessite une concentration en oxygène trop élevée pour compenser la perte d'activité causée par la vapeur d'eau⁸. La possibilité de convertir des concentrations élevées en H_2S pourrait s'expliquer par le fait que la température de réaction ne joue qu'un rôle mineur dans le maintien de la sélectivité sur ce type de catalyseur supporté sur SiC. De ce fait, l'élévation de la température dans le lit catalytique lorsque la concentration en H_2S est élevée n'engendre qu'une faible chute en sélectivité, contrairement aux catalyseurs traditionnels pour lesquels la température engendrée par la conversion d'une large quantité d' H_2S entraîne une chute significative en sélectivité. Cet avantage est extrêmement important pour un développement futur du catalyseur car il permet d'opérer avec une configuration de deux réacteurs au lieu de trois dans l'unité Claus impliquant une réduction du coût d'intervention.

Le catalyseur à base de SiC permet également de travailler avec des rapports $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ proches de la stoechiométrie sans qu'il y ait de perte prononcée en conversion. La combinaison de la forte concentration en H_2S à traiter et le faible rapport $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ permet de convertir des quantités importantes d' H_2S avec des sélectivités élevées, donc a priori de diminuer la taille des réacteurs (meilleur rendement spécifique).

La vapeur d'eau a une influence non négligeable sur les performances catalytiques du catalyseur. Cette influence varie cependant en fonction de la nature du support. Il semblerait qu'une période d'activation en absence d'eau entraîne un frittage excessif de la phase active provoquant une perte en activité lorsque la vapeur d'eau est introduite ou ré-introduite dans le mélange réactionnel. Néanmoins, il semblerait qu'après une longue période d'activation sous flux humide, le phénomène de frittage induit en absence de vapeur d'eau soit moins marquant. Ceci est probablement dû à une stabilisation des particules de la

⁸ M.Y. Shin, C.M. Nam, D.W. Park, J.S. Chung, Appl. Catal. A:General 211 (2001) 213.

phase active durant la période d'activation sous flux humide, les rendant ainsi moins sensibles lorsque la vapeur d'eau est retirée du flux réactionnel.

7

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse avait pour sujet l'étude et l'optimisation du catalyseur supporté sur β -SiC pour l'oxydation sélective de l' H_2S en soufre élémentaire en mode continu ($T \geq 230^\circ\text{C}$). Il a permis d'aboutir aux conclusions que l'on se propose de résumer ci-dessous. Il est bien entendu que les conclusions décrites ne sont pas exhaustives et que d'autres études restent encore à mener. Ces études seront proposées sous formes de perspectives.

Mise en évidence du rôle de la macroporosité du support.

Des études préalables avaient permis de dévoiler l'énorme potentiel du carbure de silicium comme support de catalyseur pour la réaction d'oxydation sélective du sulfure d'hydrogène. Au cours de cette étude, nous avons confirmé l'intérêt d'avoir une macroporosité ouverte avec un diamètre de macropore supérieur ou égal à $0.1 \mu\text{m}$. Le catalyseur préparé à partir de ce support permet un rendement de plus de 10 points de plus par rapport à un support ayant des macropores de diamètre moins important. En effet, la macroporosité du support facilite la diffusion des réactifs vers les sites actifs, évitant les problèmes de diffusion qui influent de manière importante sur l'activité catalytique. De la même manière, les produits de réactions, produits condensables, sont évacués sans contrainte en dehors des sites catalytiques permettant de maintenir l'accès des sites actifs aux réactifs et évitant ainsi leur blocage par encapsulation par le soufre formé. Il est primordial de limiter le temps de séjour du soufre ainsi que celui de l'oxygène en excès dans le flux afin d'éviter la réaction secondaire de formation du dioxyde de soufre. Les paramètres de synthèse du β -SiC ont été modifiés (au Centre Technique de Sicat) pour obtenir des extrudés présentant un diamètre de macropores de plus de $0.1 \mu\text{m}$. Ce support permet de préparer un catalyseur actif et sélectif sous flux réactionnel. Pour une vitesse spatiale de 2000 h^{-1} et une température de 230°C , une conversion quasi totale est observée et une sélectivité en soufre de 90% est atteinte.

Perspectives

Des travaux non publiés dans cette thèse ont montré qu'un carbure de silicium présentant une plus large taille de pores est actif et sélectif (plus de 94 % à 4000 h⁻¹) sous flux. Les pores ont été générés par combustion de microfibrilles de carbone, ajoutées lors de l'extrusion du solide précurseur. Par cette technique on peut générer toute une gamme de pores (méso et macro). Il serait intéressant d'étudier plus en détail ce mode de synthèse pour contrôler parfaitement la distribution poreuse. Ces supports pourraient représenter une nouvelle génération de catalyseurs à base de carbure de silicium pour la réaction de désulfuration ultime.

Optimisation du mode de dépôt de la phase active

En vue d'un développement et d'une industrialisation future, le mode de dépôt de la phase active a été optimisé. Le nouveau support a une distribution mésoporeuse plus ouverte (diamètre des pores plus grands). Ce matériau nous a permis de nous affranchir d'une technique d'imprégnation lourde, coûteuse et difficilement extrapolable à plus grande échelle. La phase active n'a plus besoin d'être localisée à l'extérieur des mésopores pour accroître la sélectivité en soufre, comme c'était le cas lors des études précédentes^{1,2}. Le précurseur de phase active utilisé précédemment (acétylacétonate de fer) a été remplacé par du nitrate de fer moins coûteux et plus facile à manipuler. Le solvant, en l'occurrence du benzène, dangereux et inflammable, a été supprimé du procédé et remplacé par de l'eau. L'augmentation de la viscosité du solvant par addition de glycérol nous a permis de préparer un catalyseur sur lequel la phase active est parfaitement localisée et extrêmement bien dispersée (avec une taille de particules de 2 - 7 nm). Nous avons donc mis au point un support dont la porosité permet de réaliser une imprégnation du volume poreux d'une solution aqueuse de glycérol dans laquelle est dissoute le précurseur de la phase active. Le catalyseur ainsi préparé permet d'atteindre des rendements de 95% à des vitesses spatiales horaires de 2000 h⁻¹ et à une température de réaction de 230°C (conversion totale et

¹ N. Keller, *Nouveaux matériaux catalytiques supportés sur carbure de silicium pour la réaction d'oxydation sélective de l'H₂S en soufre élémentaire*, PhD Dissertation, University of Strasbourg, France, **1999**.

² J-M. Nhut, *Réaction d'oxydation sélective de l'hydrogène sulfuré (H₂S) en soufre élémentaire*, PhD Dissertation, University of Strasbourg, France, **2003**.

sélectivité de 95%). Néanmoins, sous flux, la stabilité n'est pas optimale et l'on constate une désactivation lente sous flux.

Perspectives

L'étape de préparation du catalyseur est arrivée à maturation et peu de modifications sont à envisager. Des lots de catalyseurs seront préparés par un fabricant de catalyseur et testés au Laboratoire Matériaux Procédés pour la Catalyse (LMSPC). Ces différents tests réalisés permettront de valider la reproductibilité de la préparation.

Etude de la désactivation et palliatifs

Toute une série d'analyses nous a permis d'identifier les causes de la désactivation du catalyseur sous flux. Une étude par diffraction des rayons X ainsi que des observations d'échantillons au microscope électronique à transmission ont révélé la coalescence des particules de Fe_2O_3 sous flux, entraînant une perte de sites actifs au cours du temps. Le frittage de la phase active est inéluctable mais peut être compensé par des modifications de paramètres réactionnels ainsi que par des modifications apportées sur le catalyseur. L'augmentation de la charge en fer (de 1 à 3%) accroît le nombre de sites actifs après coalescence à partir de l'hypothèse envisageant une taille des particules coalescées identique quelque soit la charge initiale de la phase active. Les résultats obtenus confirment l'hypothèse avancée. Néanmoins, la désactivation est toujours présente et nécessite d'autres modifications afin de trouver un catalyseur stable.

Une élévation de la température de réaction atténuée de manière significative la désactivation sans affecter pour autant la sélectivité en soufre et permet de recouvrer un rendement élevé et stable. La dernière optimisation est réalisée en changeant le support SiC de faible surface spécifique par un nouveau support identique mais présentant une surface spécifique plus élevée, ($24 \text{ m}^2/\text{g}$ contre $11 \text{ m}^2/\text{g}$). La plus grande surface spécifique permet de mieux disperser la phase active et de séparer physiquement les particules pour éviter leur coalescence. Nous avons pu également dresser le profil thermique du lit catalytique en fonction du temps sous flux. Le catalyseur préparé sur ce type de support permet d'atteindre des rendements de 95% à une vitesse spatiale de 4000 h^{-1} . **C'est de loin le catalyseur connu le plus actif à l'heure actuelle, dans ce type de procédé.** Un test en micropilote

industriel a corroboré les résultats du laboratoire sur plus de 2600 heures de test. Nous avons également pu dresser le profil thermique du lit catalytique en fonction du temps sous flux. Cette donnée nous a permis de mieux comprendre le phénomène de désactivation ainsi que la température de « régime » du catalyseur. Les catalyseurs commerciaux ne présentent pas de meilleurs résultats et doivent essentiellement leur stabilité à l'ajout de promoteurs (potentiellement nocifs comme le chrome).

Perspectives

Une simulation de la réaction est en cours de réalisation. Effectuée par le Dr. David Edouard (LMSPC), elle nous permettra de confirmer ou d'infirmer les hypothèses émises en comparant directement les résultats du test (réel) avec ceux obtenus par le calcul. Des mesures de conductivité thermique du catalyseur frais et du catalyseur usagé sont également en cours. Ces données nous permettront de savoir si un dépôt de soufre a lieu sur le catalyseur et s'il peut induire un effet isolant.

Suprématie du catalyseur supporté sur β -SiC

Dans cette étude, nous avons mis en évidence les excellentes conversion, sélectivité et stabilité du catalyseur à base de β -SiC dans des conditions réactionnelles sévères. En le confrontant à des catalyseurs de référence dans des conditions limites, nous avons pu démontrer que le catalyseur supporté sur carbure de silicium présente des perspectives de développement industriel extrêmement intéressantes, permettant de traiter des concentrations plus importantes d' H_2S , sans perte de sélectivité.

La plage de température dans laquelle le catalyseur présente une forte activité est nettement plus importante que celle de ses concurrents (230 - 280°C). La sélectivité en soufre demeure stable dans cette gamme de température alors que celle des catalyseurs traditionnels subit des chutes sévères. Il semblerait que le SiC permette de former une phase active (oxysulfure de fer) plus sélective que celle obtenue sur les supports traditionnels. En effet, pour les catalyseurs de référence, la sélectivité est fortement dépendante de la température de réaction, et chute de manière drastique lorsque la température dépasse 260°C. L'accent a également été mis sur l'exceptionnelle aptitude du catalyseur à opérer dans des mélanges réactionnels pauvres en oxygène. Cette série de

tests nous a conforté dans l'idée d'un mécanisme de type Mars van Krevelen. Le catalyseur permet également de traiter des concentrations élevées d'H₂S (jusqu'à 2.7%) sans qu'il n'y ait apparition de modifications notables dans l'activité et la sélectivité en soufre. La forte conductibilité thermique du support semble avoir joué son rôle, en dispersant rapidement la chaleur formée sur les sites actifs vers l'ensemble du solide, réduisant ainsi la formation des points chauds. Les résultats obtenus en présence de fortes concentrations d'H₂S sont extrêmement intéressants au point de vue d'un futur développement industriel du catalyseur. En effet, en augmentant la concentration d'H₂S à traiter à l'entrée du réacteur SuperClaus, on pourrait supprimer un réacteur Claus en amont, et réduire ainsi le coût opérationnel et l'encombrement.

Les travaux futurs pourraient porter sur l'aptitude catalytique du catalyseur à base de β -SiC pour la réaction de Claus. Dans le cas où il serait actif, on pourrait imaginer un procédé de traitement des effluents gazeux, basé sur un même et unique catalyseur. Cela aurait pour conséquence d'abaisser le prix de revient (dû à un plus gros volume de production). Nos partenaires industriels envisagent, dans un futur proche, la commercialisation du catalyseur à base de carbure de silicium pour la réaction d'oxydation de l'H₂S en S. A cet effet, un test dans une unité de démonstration sera probablement réalisé courant 2006 par nos partenaires industriels.

8

Annexe Liste des travaux

Liste des travaux

Brevets :

1. Matériaux céramiques à base de carbure de silicium pour utilisation dans des milieux agressifs.
C. Pham-Huu, P. Nguyen, C. Pham, M.J. Ledoux, FR0304749, (2005).
2. Matériaux céramiques à base de carbure de silicium pour utilisation dans des milieux agressifs.
C. Pham-Huu, P. Nguyen, C. Pham, M.J. Ledoux, FR2857008, (2005).
3. Matériaux céramiques à base de carbure de silicium pour utilisation dans des milieux agressifs.
C. Pham-Huu, P. Nguyen, C. Pham, M.J. Ledoux, demande de dépôt mondial, WO2004094339 (2005).
4. Matériaux à base de nanofibres et nanotubes enchevêtrés, leur préparation et utilisations.
M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, D. Begin, P. Nguyen, J. Amadou, J-P. Tessonnier, French Patent Application, 0501105 (2005).
5. Traitement de milieu aqueux comprenant des espèces hydrophobes par des matériaux nanostructurés à base de carbone.
M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, D. Begin, G. Ulrich, R. Ziessel, P. Nguyen, J. Amadou, J-P. Tessonnier, R. Vieira, French Patent Application, 0501107, (2005).
6. Synthèse directe des composites à base de métaux de transition en inclusion dans une mousse de carbone ou de β -SiC pour des applications en catalyse.
C. Pham-Huu, P. Nguyen, E. Vanhaecke, M. Lacroix, T. Dintzer, D. Bégin, J. Amadou, M-J. Ledoux, C. Pham. Demande de brevet français.

Communication:

1. Production of free standing multiwalled nanotubes with macroscopic shaping; application to water depollution.
J. Amadou, P. Nguyen, J.P. Tessonnier, T. Dintzer, D. Bégin, M.J. Ledoux and C. Pham-Huu, CESEP 05 Orléans, France (2005).

Publications :

1. A facile route to multi-fonctionalization of methyl gallate : pivotal synthons for mesomorphic material.
P. Nguyen, L. Douce, R. Ziessel, Tet. Let. 43 (2002) 5441.
2. Selective oxidation of a primary alcohol function in oligopyridine frameworks.
R. Ziessel, P. Nguyen, L. Douce, M. Cesario, C. Estournes, Organic letters Vol. 6, N° 17 (2004) 2865.
3. Carbon nanotubes as nanosized reactor for the selective oxidation of H₂S into elemental sulfur
J-M. Nhut, P. Nguyen, C. Pham-Huu, N. Keller, M.J. Ledoux, Catal. Today, 91-92 (2004) 91.
4. An easy entry into Schiff base molecules bearing a pendant primary alcohol function for hydrogen bonding.
R. Ziessel and P. Nguyen, Synthesis, 2 (2005) 223.
5. C₂H₆ as an active carbon source for a large scale synthesis of carbon nanotubes by chemical vapour deposition.
G. Gulino, R. Vieira, J. Amadou, P. Nguyen, M. Ledoux, S. Galvagno, G. Centi, C. Pham-Huu, Appl. catal., A Gen. 279 (2005) 89.
6. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes with controlled macroscopic shapes.
J. Amadou, P. Nguyen, J.P. Tessonnier, D. Bégin, E. Vanhaecke, M.J. Ledoux and C. Pham-Huu, Carbon (submitted) (2005).

Posters :

1. Multiwalled carbon nanotubes as nanosized catalytic reactors used in selective oxidation of H₂S.
J-M. Nhut, P. Nguyen, N. Keller, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, Europacat VI, EFCATS, 7th European Workshop in selective oxidation, ISO 2003, Innsbruck, Austria **2003**.
2. Carbon nanotubes as nanosized catalytic reactors for selective oxidation of H₂S into elemental sulphur.
P. Nguyen, J.M. Nhut, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, 13th International Congress on Catalysis, Paris, France **2004**.
3. Supermolecule nano-structured by polymerization in mesomorphic columnar phase.
P. Nguyen, B. Donnio, L. Douce, D. Guillon, C. Mathis, R. Ziessel., Mesomorphic Journées programme matériaux du C.N.R.S. 28-30 janvier 2004 Toulouse. **2004**.
4. Self assembled carbon nanotubes and their applications.
J. Amadou, P. Nguyen, D. Begin, M.J Ledoux and C. Pham-Huu, Nanotube 2005, Göteborg, Sweden, **2005**.
5. SBA-15 as nanosized catalytic reactors for selective oxidation of H₂S into elemental sulfur
P. Nguyen, Z. El Berrichi, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, Europacat VII, Sofia, Bulgaria **2005**.
6. Supported carbon nanofibers as an efficiency fine particulates.
E.Vanhaecke, P. Nguyen, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, Europacat VII, Sofia, Bulgaria **2005**.

Résumé

Optimisation du catalyseur supporté sur β -SiC pour la réaction d'oxydation directe de l' H_2S en soufre élémentaire, du laboratoire à l'industrie.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont mis en évidence l'excellent comportement catalytique du catalyseur à base de fer supporté sur carbure de silicium (cubique face centrée) pour la réaction d'oxydation sélective de l' H_2S par l'oxygène en soufre élémentaire à une température supérieure ou égale à 230°C. La distribution macroporeuse du SiC a été dans un premier temps optimisée. En effet la macroporosité joue un rôle primordial sur l'activité et la sélectivité du catalyseur permettant une meilleure accessibilité des sites actifs et une meilleure évacuation des produits de réactions. Cette nouvelle structure macroporeuse permet de préparer le catalyseur par imprégnation du volume poreux et non plus par imprégnation bi-phasique, plus difficile et plus coûteuse. Cette technique d'imprégnation, plus simple à extrapoler, a permis de diminuer le cahier des charges du catalyseur. La cause de la désactivation catalytique a été identifiée comme étant le frittage de la phase active. Diverses solutions ont été développées pour la limiter. Dans un premier temps, la charge de la phase active a été triplée permettant d'obtenir un plus grand nombre de particules après frittage. L'augmentation de la température de réaction à 250°C permet d'accroître la réactivité des sites actifs et donc de recouvrir l'activité du catalyseur avant frittage. Enfin, une nouvelle génération de carbure de silicium à plus haute surface spécifique permet d'accroître la dispersion de la phase active et donc de minimiser l'effet du frittage. L'activité et la sélectivité du catalyseur supporté sur SiC ont été comparées avec celles des catalyseurs commerciaux. Il en ressort de cette étude que le SiC, qui possède une excellente conductibilité thermique, permet de travailler dans des conditions plus drastiques (en concentration d' H_2S et en température) sans perte de sélectivité. Actuellement, le catalyseur supporté sur SiC présente les meilleurs résultats pour cette réaction.

Mots clés: hydrogène sulfuré, oxydation, carbure de silicium, imprégnation, désactivation catalytique, frittage, Superclaus,

Abstract

Optimisation of the β -SiC based catalyst for the selective oxidation of H_2S into elemental sulphur, from the laboratory to industry.

The results obtained during this work showed the excellent catalytic behaviour of the silicon carbide based catalyst for the selective oxidation of H_2S by oxygen into elemental sulphur at a temperature equal or above 230°C. The macroporous distribution of the support was firstly optimized. In fact, the macroporous network has an essential role for the catalytic activity and selectivity and allows a better accessibility to the active sites and a better evacuation of the reaction products. This macroporous distribution enhancement permits also to replace the biphasic impregnation by the incipient wetness impregnation. This new impregnation technique can be easier extrapolated and diminishes the cost of the catalyst. The sintering of the active phase is the main causes of the catalyst deactivation. To minimize the effect of sintering, the iron loading was increased from 1 to 3% allowing to obtain a higher number of active sites after sintering, of. The reaction temperature was also increased to 250°C to enhance the reactivity of the active sites without loss of selectivity. The catalytic activity of the catalyst before sintering was recovered. Finally, a new generation of silicon carbide with a higher specific surface permitted to increase the dispersion of the active phase in order to prevent the coalescence of the particles. The catalytic activity and selectivity of the silicon carbide based catalyst was compared to two commercial catalysts (supported on silica and alumina). This study reveals that the high thermal conductivity of the silicon carbide allows working in more drastic conditions (higher H_2S concentration, and higher temperature) without a selectivity loss leading to a high sulphur yield. The SiC supported catalyst is currently the most efficient catalyst known for this reaction.

Keywords: sulphur recovery, hydrogen sulphide, oxidation, silicon carbide, impregnation, catalytic deactivation, sintering, Superclaus.