

Interaction catalytique du dihydrogène sulfuré avec le dioxyde de soufre

B.B. LOURA^{1*}, M.J. KETCHA², M. HAROUNA², T.G. ALHAZOV³, O. FIOLETOVA³, N.S. AMIRGOULIANE³.

1*- Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Ngaoundéré, BP 454, Ngaoundéré, Cameroun.

2- Laboratoire de Thermodynamique et Cinétique Chimique, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé 1, BP 812, Yaoundé, Cameroun.

3- Département de Chimie physique, Académie du Pétrole et du Gaz, 20, av. Azadlig, 1010 Bakou, Azerbaïdjan.

RÉSUMÉ

La présente étude est le traitement catalytique des effluents gazeux sulfurés. L'interaction catalytique de H₂S avec SO₂ est étudiée entre 220 et 290 °C sur un catalyseur d'oxyde d'aluminium. Une voie d'élimination du phénomène de l'empoisonnement du catalyseur en présence de l'oxygène et l'optimisation dudit catalyseur a été proposée. L'évaluation de l'influence des additifs tels que les alcalins et les alcalino-terreux a été abordée. Les résultats obtenus montrent une possibilité d'éviter la sulfatation du catalyseur par l'utilisation d'un protecteur de couche solide et obtenir un taux de conversion de H₂S et SO₂ en soufre élémentaire d'un niveau élevé pour l'épuration catalytique des gaz sulfurés.

Mots clés: Additifs, sulfatation, protecteur de couche, catalyseur, méthode de Claus.

ABSTRACT

The present study was undertaken to investigate the catalytic treatment of sulphurated gaseous effluents. The catalytic interaction of H₂S with SO₂ was studied under a temperature range of 220°C and 290° C with an aluminium oxide catalyst. A means of eliminating the catalyst-poisoning phenomenon in the presence of oxygen and optimising the said catalyst was proposed. An assessment of the influence of additives like alkalis and alkaline earth metals was equally done. The results indicate the possibility of avoiding sulphuration of the catalyst by using a solid layer protector to obtain a high conversion rate of H₂S and SO₂ into elementary sulphur for the catalytic purification of sulphurated gases.

Key words: Additives, sulphurisation, layer protector, catalyst, Claus method.

a*- Correspondance et tiré-à-part
E-mail: benloura@yahoo.fr ou lourabenoit@yahoo.fr

1-INTRODUCTION

La protection de l'environnement est l'une des plus importantes préoccupations de l'heure. La désulfuration du gaz naturel, les opérations d'hydrodésulfuration de produits organiques et notamment de produits pétroliers, les grillages de minerais soufrés, la métallurgie et la sidérurgie entraînent une pollution considérable de l'environnement en produisant des quantités d'effluents gazeux et toxiques tels que H_2S . Pour le transport des gaz sulfurés par canalisation, les raisons écologiques évidentes ont conduit à abaisser les teneurs en H_2S à des valeurs inférieures à 200 ppm en volume (Bekirov,1997; Haggin,1987). Pour diminuer la concentration de H_2S dans les rejets gazeux, plusieurs méthodes sont utilisées. La plus simple d'entre elles est l'interaction catalytique de H_2S avec SO_2 . Le résultat de la réalisation de cette réaction donne un élément non toxique qui est le soufre élémentaire.

La plupart des installations de Claus continuent à utiliser les catalyseurs à base d'oxyde d'aluminium bien que, ces derniers temps, de nouveaux catalyseurs d'oxyde de titane soient apparus (Gasanova et al.,1998 ; Bertinchamps et al., 2005).

La principale insuffisance du catalyseur à base d'oxydes d'aluminium dans le procédé Claus est sa sensibilité en présence de l'oxygène qui entraîne facilement son empoisonnement (Lazariev et al., 1997; Saad et Lavalley 1986).

L'étude de l'interaction de H_2S avec le SO_2 est réalisée avec un catalyseur à base d'oxyde d'aluminium. Les informations concernant ses propriétés et ses particularités sont des étapes importantes tant pour la modernisation du procédé que pour le perfectionnement dudit catalyseur.

Les objectifs de la présente étude sont l'épuration catalytique des gaz sulfurés, la recherche de voie d'élimination du phénomène de l'empoisonnement du catalyseur en présence de l'oxygène, et l'optimisation dudit catalyseur. L'étude des additifs tels que les alcalins et les alcalino-terreux a été également abordée pour évaluer l'influence de ces éléments sur l'activité du catalyseur d'oxyde d'aluminium.

Les premiers catalyseurs du procédé Claus étaient d'abord les bauxites naturelles (Preud'homme et al.,1982; Gamson et Elkins,1953 ; Loura et

al.,2004).

Leur faible stabilité mécanique et leur composition variable ont favorisé la mise en place des catalyseurs à base d'oxydes d'aluminium. Le catalyseur à base d'oxydes d'aluminium existe sous plusieurs variétés. En France, il y a les marques DR, CR, CRS-21 (firme Rhône-Poulenc), aux USA : SP et S (firme Alcoa), au Japon : CRS-2 et CRS-7 (firme CCI), en Russie : A-1 (Académie de Pétrole et de Gaz de Moscou). Ces catalyseurs donnent un taux de conversion de H_2S en soufre élémentaire élevé (Saad et Lavalley,1986; Haggin,1987; Brevet N° 1213976 (France), Rhône-Poulenc du 23/02/86). En présence de l'oxygène ils perdent rapidement leur activité dans la réaction de Claus et cette perte d'activité est irréversible. La baisse de l'activité des catalyseurs d'oxydes d'aluminium en présence de l'oxygène a favorisé l'apparition d'un autre catalyseur de troisième génération composé d'oxydes de titane. En utilisant la forme d'anatase de TiO_2 on peut conduire avec une grande vitesse l'interaction catalytique de H_2S avec SO_2 pour aboutir au soufre élémentaire (Tesner et al.,1990). Le catalyseur d'oxydes de titane peut réaliser l'interaction de H_2S avec SO_2 en présence de O_2 . Il est préparé par la firme Rhône-Poulenc et existe sous la marque CRS-31. Ce catalyseur est très actif dans la réaction de Claus. Mais il perd facilement son activité dans les réactions d'hydrolyse de COS et CS_2 et il n'a pas une longue expérience comme le catalyseur d'oxydes d'aluminium. Durant 10 mois d'exploitation dans un appareil industriel son activité devient plus faible que celle d'oxydes d'aluminium après 35 mois d'exploitation (Loura et Olga, 1996). Le catalyseur CRS-31 a un coût très élevé. En attendant l'avènement d'autres catalyseurs plus actifs et plus stables en présence de l'oxygène, le catalyseur à base d'oxydes d'aluminium continuera à être utilisé dans la plupart des procédés Claus. Malgré cette popularité les informations concernant ses propriétés et ses particularités restent limitées (Okamoto et al.,1996 ; Loura et Fiolétova, 2001). Pour cette raison nous avons essayé d'étudier les propriétés adsorbantes et l'activité catalytique du catalyseur d'oxydes d'aluminium afin de donner un intérêt précis à l'étude d'interaction de H_2S et SO_2 en présence de O_2 .

Dans les installations actuelles de Claus, la présence d'oxygène dans le réacteur catalytique est pratiquement inévitable. La voie possible pour éviter la sulfatation du catalyseur est l'utilisation

Tableaux 1: Activité du catalyseur à base d'oxyde d'aluminium AM additionné d'oxyde de sodium (Na₂O). Vitesse volumique = 12000cm³h⁻¹; température:220-290°C; concentrations initiales, moles %: H₂S = 4; SO₂ = 2; N=94 (azote) .

Quantité d'additifs, %	Taux de conversion de H ₂ S, % à la température, °C		
	220	250	290
0	97	95	91
0,5	95	93	90
1	95	95	90
2	96	95	90
3	96	95	90
4	96	95	90
5	96	95	90

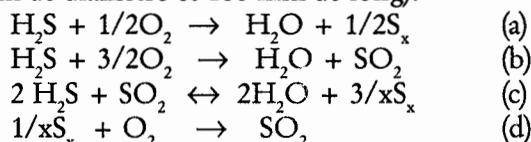
Tableau 2: Taux de conversion de H₂S, % avec le catalyseur à base d'oxyde d'aluminium AM additionné d'oxyde de magnésium (MgO). Vitesse volumique = 12000 cm³h⁻¹; température: 220-290 °C; concentrations initiales, moles %: H₂S = 4; SO₂ = 2; N = 94 (azote).

Quantité d'additifs, %	Taux de conversion de H ₂ S, % à la température, °C		
	220	250	290
0	97	95	91
0,1	88	89	88
1,0	76	83	83
10	67	65	72

du protecteur de couche (Miessérov et al.,1999). Le catalyseur d'oxyde d'aluminium modifié à 40 % en masse d'oxyde de fer (Fe₂O₃), peut être choisi comme protecteur de couche. Ce catalyseur permet de maintenir un taux de conversion de H₂S et SO₂ en soufre élémentaire élevé pour l'épuration catalytique des gaz sulfurés.

2- MATÉRIELS ET MÉTHODES

H₂S est obtenu à l'aide de la réaction: Na₂S + H₂SO₄ → Na₂SO₄ + H₂S. Les réactions d'interaction catalytique de H₂S avec SO₂ et O₂ sont étudiées au laboratoire avec un réacteur en verre (5 mm de diamètre et 180 mm de long).



Le réacteur est chargé de 0,1 cm³ de catalyseur. La dimension des granules varie entre 0,5 et 1,0 mm. L'analyse de la matière première et des produits des réactions est faite avec un chromatographe de marque «CHROM-5» muni d'un détecteur de conductibilité calorifique. L'intensité du courant dans le détecteur est de 80 mA. Deux colonnes chromatographiques ont été utilisées pour l'analyse. La première (2 m de long et 3 mm de diamètre) servant à l'analyse de H₂S et SO₂ est remplie de

silicagel de marque ASKG (fraction 0,25-0,50 mm). La deuxième colonne (1 m de long et 3 mm de diamètre) utilisée pour l'analyse de l'oxygène est par contre remplie de zéolites CaX (fraction 0,25-0,50 mm). Le gaz vecteur est l'hélium. Les colonnes thermostatées à 60°C ont chacune un débit de 1 litre/heure. La température du catharomètre est de 100 °C. La sensibilité de l'analyse en composés sulfurés est de 0,01 mole %.

3- RÉSULTATS

L'étude est réalisée à l'aide d'un catalyseur à base d'oxyde d'aluminium AM dont la composition en % massique est: Al₂O₃ = 68,5, Fe₂O₃ = 0,25 et SO₄²⁻ = 2,35. Autres éléments qui entrent dans la composition du catalyseur en % massique sont l'hydroxyde de potassium (KOH) = 4,5, le bicarbonate de sodium (Na₂CO₃) = 14,5, le nitrate de magnésium (MgNO₃) = 7,4, Co₂O₃ = 0,5 et SiO₂ = 0,45. Le catalyseur obtenu présente une surface spécifique de 200 m².g⁻¹ et un volume poreux de 0,6 cm³.g⁻¹. Il est préparé sous forme de granules de 4 à 5 mm de diamètre et de 6 à 7 mm de hauteur. Ce catalyseur est synthétisé selon la méthode décrite par Adjamov et al.(Adjamov et al.,1994).

Tableau 3: Influence de la vapeur d'eau sur le taux de conversion de H_2S . Vitesse volumique = $12000 \text{ cm}^3\text{h}^{-1}$; concentration, mole %: $H_2S = 4$; $SO_2 = 2$; $N = 94$ (azote).

Température, °C	Al_2O_3		$Al_2O_3 + 5\% K^+$		$Al_2O_3 + 5\% Na^+$		$Al_2O_3 + 0,1\% Mg^{2+}$	
	1	2	1	2	1	2	1	2
220	97	89	97	85	96	90	67	41
250	95	83	95	85	95	83	65	30
290	91	73	90	75	90	60	72	33

Remarque: 1- sans H_2O ; 2- avec 10 % H_2O .

3.1. Influence des additifs d'alcalins et d'alcalino-terreux

Les oxydes Na_2O et MgO ont été utilisés comme additifs. Le résultat montre que l'oxyde d'aluminium est plus sensible avec MgO qu'avec Na_2O . Pour cette raison l'étude de l'influence de MgO a été plus approfondie que celle de Na_2O . Les tableaux 1 et 2 présentent l'activité du catalyseur d'oxyde d'aluminium avec les additifs d'oxydes de magnésium et de sodium.

Comme on peut le constater, l'introduction du sodium à une quantité de 5 % n'influence pas pratiquement sur l'activité du catalyseur d'oxyde d'aluminium à des températures de 220 à 290 °C.

L'addition du magnésium à l'oxyde d'aluminium devrait diminuer son activité catalytique dans la réaction (Datta Arunabha et Ronald, 1985). En additionnant à l'oxyde d'aluminium 1 % MgO , le

taux de conversion de H_2S diminue de 21 % à 220 °C et de 12 % à 250 °C. Cette diminution est de 8 % à 290 °C.

On peut dire que l'addition des métaux alcalins et alcalino-terreux dans la composition du catalyseur à base d'oxyde d'aluminium entraîne la diminution de l'acidité. Plus l'addition de la base est élevée plus l'acidité diminue.

3.2. Influence de la vapeur d'eau

Le mélange gazeux envoyé dans le réacteur contient, à part H_2S et SO_2 , de l'eau sous forme de vapeur. Le tableau 3 donne l'influence de la vapeur d'eau sur le taux de conversion de H_2S avec les catalyseurs d'oxyde d'aluminium sans additif et additionné des alcalins (potassium et sodium) et alcalino-terreux (magnésium).

En présence de la vapeur d'eau le taux de conver-

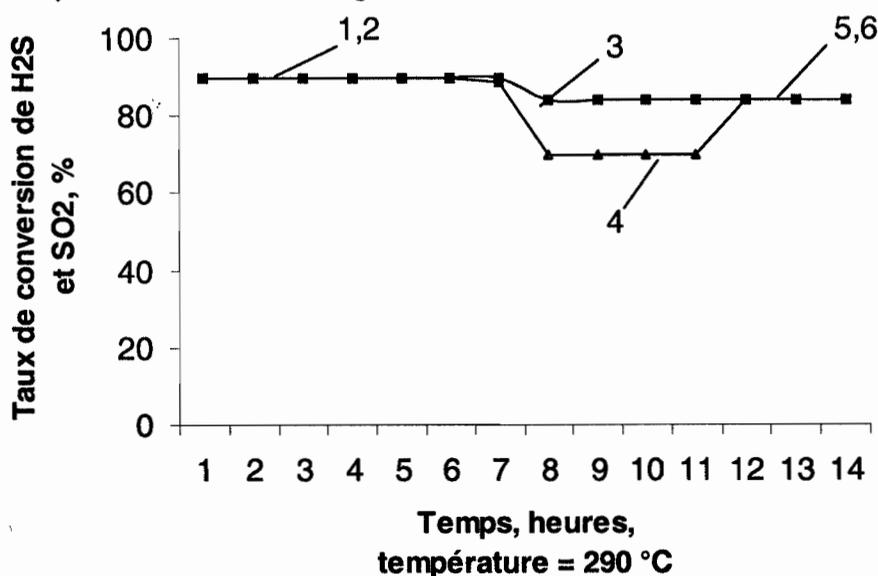


Figure 1: Influence de l'oxygène sur le taux de conversion de H_2S et SO_2 avec le catalyseur d'oxyde d'aluminium sans additif à $t = 290$ °C.

Courbes 1 et 2: Taux de conversion de H_2S et SO_2 respectivement avant l'introduction de l'oxygène; Courbes 3 et 4: Taux de conversion de H_2S et SO_2 respectivement après l'introduction de l'oxygène; Courbes 5 et 6: Taux de conversion de H_2S et SO_2 après l'interruption de l'oxygène.

Tableau 4: Taux de conversion de H₂S, mole % dans la réaction de Claus avec le catalyseur à base d'oxyde d'aluminium AM additionné de H₂SO₄ et Al₂(SO₄)₃. Vitesse volumique = 12000 cm³h⁻¹; température: 220-290 °C; concentrations initiales, moles %: H₂S = 4; SO₂ = 2; N = 94 (azote).

Quantité d'additifs, %	Température, °C		
	220	250	290
0	97	95	91
H ₂ SO ₄			
1	97	95	91
2	96	95	90
5	80	80	80
10	65	76	75
Al ₂ (SO ₄) ₃			
1	96	95	91
3	78	83	80
10	66	66	69

sion de H₂S diminue dans l'intervalle de températures choisies. Cette influence est très significative avec le catalyseur Al₂O₃ + 0,1% Mg²⁺. En comparant l'activité du catalyseur binaire et le catalyseur Al₂O₃ sans additif, en présence de la vapeur ou sans la vapeur d'eau, on peut dire que le plus faible résultat est obtenu avec le catalyseur additionné de magnésium. Avec le catalyseur Al₂O₃ additionné des alcalins le taux de conversion de H₂S pratiquement ne change pas. C'est seulement à 290 °C et avec l'échantillon contenant du sodium, le taux de conversion diminue presque de 30 %.

3.3. Influence de l'oxygène

L'influence de l'oxygène a été étudiée avec le catalyseur d'oxyde d'aluminium AM et à t = 290 °C et une vitesse volumique de 12000 cm³h⁻¹. Le mélange gazeux est composé de 4 % H₂S, 2% SO₂ et 0,5 % O₂. La figure 1 donne le résultat obtenu. Comme on peut le constater, avant l'introduction de l'oxygène (courbes 1 et 2), le catalyseur conserve son activité et le taux de conversion de H₂S et SO₂ est de 90 %.

Avec l'introduction de l'oxygène on observe une baisse sensible des taux de conversion de H₂S et SO₂. En présence de O₂, le taux de conversion de SO₂ est de 70 % et celui de H₂S est de 84 %. Ceci est dû au fait qu'une partie de H₂S s'oxyde en présence de O₂. Après l'interruption de O₂ le taux de conversion de H₂S reste sans changement et le taux de conversion de SO₂ augmente et devient égale au taux de conversion de H₂S. Le résultat obtenu témoigne de l'empoisonnement irréversible du catalyseur à base d'oxyde d'aluminium en présence de O₂. Ce phénomène est lié à la formation du sulfate à la

surface du catalyseur et donne un processus appelé "sulfatation". La sulfatation du catalyseur se déroule à la suite de la réaction de SO₃ avec l'oxyde d'aluminium. A son tour SO₃ peut se former à la suite de l'interaction de H₂S avec SO₂. D'autre part l'empoisonnement du catalyseur peut être le dépôt du soufre élémentaire sur la surface du catalyseur. Pour étudier la nature de la réaction d'empoisonnement par O₂, deux séries d'expériences ont été réalisées: dans la première, l'oxyde d'aluminium a été utilisé et traité avec des solutions de H₂SO₄ et Al₂(SO₄)₃ pour obtenir une concentration telle que la composition de l'ion-sulfate dans les catalyseurs préparés est de 1-8 et 1-10 % respectivement. Dans la deuxième série d'expérience un mélange sulfaté contenant du SO₂, de la vapeur d'eau et de l'oxygène est utilisé. La préparation a été réalisée à t = 250 °C et à une vitesse volumique de 12000 cm³h⁻¹. Pour expérimenter les catalyseurs préparés, deux groupes d'oxydes d'aluminium ont été formés: le premier groupe est composé d'additifs d'ions sodium tandis que le deuxième groupe est formé d'additifs H₂SO₄ et Al₂(SO₄)₃. Les conditions d'expérience sont standards c'est-à-dire avec une vitesse volumique de 12000 cm³h⁻¹, une température de 220 à 290 °C et à une concentration de H₂S = 4 mole % et SO₂ = 2 mole %. Les tableaux 4, 5 et 6 donnent les résultats obtenus.

Le résultat du tableau 4 indique que l'introduction jusqu'à 2 % d'ions sulfates traités avec l'acide sulfurique n'influence pas sur l'activité du catalyseur. L'augmentation ultérieure de la concentration d'ions SO₄²⁻ entraîne la diminution du taux de conversion de H₂S surtout que cette influence est visible à 220 °C. L'influence du sulfate d'aluminium est percep-

Tableau 5: Activité de l'oxyde d'aluminium AM additionné d'ions sodium après sulfatation. Vitesse volumique = 12000 cm³h⁻¹; température = 250 °C. Concentrations initiales, moles %: H₂S = 4; SO₂ = 2; N = 94 (azote).

Durée de sulfatation, heure	AM + 1% Na ⁺		AM + 5% Na ⁺	
	H ₂ S,%	SO ₂ ,%	H ₂ S,%	SO ₂ ,%
0	95	95	95	95
1	92	84	79	77
2	81	69	68	68
4	81	69	58	58

Tableau 6: Conversion de H₂S et SO₂, (%) après sulfatation d'oxyde d'aluminium AM d'ions SO₄²⁻. Vitesse volumique = 12000 cm³h⁻¹; température = 250 °C. Concentrations initiales, moles %: H₂S = 4; SO₂ = 2; N = 94 (azote).

Durée de sulfatation, heure	AM + 1% SO ₄ ²⁻ [Al ₂ (SO ₄) ₃]		AM + 1% SO ₄ ²⁻ (H ₂ SO ₄)	
	H ₂ S	SO ₂	H ₂ S	SO ₂
0	95	95	95	95
1	89	79	85	84
2	89	69	80	71
4	89	69	79	69

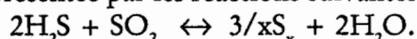
tible quand sa concentration dans le catalyseur est supérieure à 1 %.

Le tableau 5 présente le résultat de l'influence de sulfatation sur le catalyseur d'oxyde d'aluminium additionné du sodium.

On constate que la sulfatation entraîne la diminution de l'activité des catalyseurs d'oxyde d'aluminium. Si la diminution de la conversion de SO₂ est pratiquement égale pour les deux catalyseurs tandis que le taux de conversion de H₂S est plus élevé avec le catalyseur AM + 1% SO₄²⁻ [Al₂(SO₄)₃] qu'avec le catalyseur AM + 1% SO₄²⁻ (H₂SO₄). Avec l'augmentation du temps de traitement du mélange sulfaté, la conversion de H₂S reste plus élevée que celle de l'oxyde d'aluminium sans additif.

4.DISCUSSION ET CONCLUSION

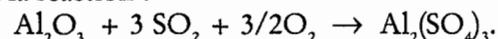
En présence de l'oxygène dans le mélange gazeux le catalyseur d'oxyde d'aluminium se désactive dans la réaction de Claus et aboutit au phénomène de sulfatation. Jusqu'à ces derniers temps des informations précises au sujet de la sulfatation, son mécanisme de désactivation sont limitées. La désactivation ou l'empoisonnement du catalyseur est dû en général à l'accumulation des sulfates à la surface du catalyseur. La formation des sulfates peut être présentée par les réactions suivantes:



En présence de l'oxygène dans le mélange gazeux, il y a possibilité de formation de SO₃ par la réaction:



Le tri-oxyde de soufre formé réagit avec Al₂O₃ pour donner le sulfate qui entraîne la diminution de l'activité du catalyseur dans la réaction de Claus. La formation du sulfate d'aluminium peut se présenter selon la réaction :



Le taux de sulfatation dépend de la température, de la concentration de H₂S, de SO₂, de SO₃ et de l'oxygène. La sulfatation augmente en diminuant la concentration de H₂S et en augmentant les concentrations de SO₂, SO₃ et de O₂. Dans les conditions normales l'empoisonnement du catalyseur se passe beaucoup plus lentement. Pour étudier son mécanisme, la méthode de Lazariév et *al.* (Lazariév et *al.*,1997) a été utilisé pour accélérer artificiellement le processus de sulfatation. Cette méthode consiste à préparer un catalyseur frais contenant un mélange de 2 % SO₂ + 10 % H₂O + 17 % O₂. Avec une telle préparation, l'activité du catalyseur diminue pendant 4 heures. Ce résultat est identique à celui obtenu après l'empoisonnement par la méthode de Miessérov et *al.* (Miessérov et *al.*,1999)

, tableau 7. Et cette méthode est généralement

Tableau 7: Taux de conversion de H₂S et SO₂,(%) avec le catalyseur d'oxyde d'aluminium sulfaté. Température = 250 °C; vitesse volumique = 12000 cm³h⁻¹; concentrations initiales, moles %: H₂S = 4; SO₂ = 2; N = 94 (azote); temps de traitement = 4 heures.

Catalyseurs	SO ₂ + O ₂		SO ₂ + O ₂ + H ₂ O	
	H ₂ S	SO ₂	H ₂ S	SO ₂
Al ₂ O ₃	77	75	81	71
Al ₂ O ₃ +1%Na ⁺	79	77	81	69
Al ₂ O ₃ +1%SO ₄ ²⁻ [Al ₂ (SO ₄) ₃]	82	82	89	69

Tableau 8: Activité des catalyseurs à base d'oxyde d'aluminium AM avant et après sulfatation (SO₂+H₂O+O₂). Vitesse volumique = 12000 cm³h⁻¹; température = 250°C; concentrations initiales, moles %: H₂S = 4; SO₂ = 2; N = 94 (azote).

Catalyseurs	Avant sulfatation		Après sulfatation	
	H ₂ S,%	SO ₂ ,%	H ₂ S,%	SO ₂ ,%
Al ₂ O ₃	95	94	82	71
Al ₂ O ₃ +1%Na ⁺	95	95	81	69
Al ₂ O ₃ +5% Na ⁺	95	95	58	58
Al ₂ O ₃ +1%SO ₄ ²⁻ [Al ₂ (SO ₄) ₃]	95	95	89	69
Al ₂ O ₃ +1%SO ₄ ²⁻ [H ₂ SO ₄]	95	95	89	69

admise.

Après un traitement avec un mélange sulfaté artificiel, tous les catalyseurs perdent leur activité (tableau 8). Comme on peut le constater, le catalyseur possédant un additif de 5% Na⁺ a la plus grande perte d'activité. L'introduction d'ions sodium dans le catalyseur n'influence pas sur le début de l'activité du catalyseur d'oxyde d'aluminium. Par contre le sodium influence sur l'adsorption de SO₂. Si SO₂ faiblement adsorbé réagit avec H₂S alors SO₂ fortement adsorbé sous l'influence de Na⁺ peut se transformer en SO₃ en présence de O₂ et le tri-oxyde de soufre formé (SO₃) participe à la sulfatation de Al₂O₃.

La formation du sulfate est la cause possible de la désactivation du catalyseur d'oxyde d'aluminium entraînant ainsi le changement des propriétés adsorbantes de Al₂O₃. Ainsi, l'addition des ions Na⁺ et SO₄²⁻ au catalyseur d'oxyde d'aluminium est dangereuse non seulement parce qu'ils diminuent son activité mais aussi parce qu'ils accélèrent le processus de sulfatation. D'autres causes possibles de désactivation du catalyseur peuvent être l'accumulation du soufre dans ses pores. Etant donné que les catalyseurs de première et deuxième génération sont sensibles en présence de O₂ alors la solution possible de ce problème peut être l'utilisation de nouveaux catalyseurs résistant à

l'oxygène tels que le catalyseur de la troisième génération composé d'oxydes de titane. Mais ce catalyseur CRS-31 perd facilement son activité dans les réactions d'hydrolyse de COS et CS₂ (Bekirov, 1997 ; Logan et McElroy, 1990). A l'insuffisance du catalyseur CRS-31 s'ajoute aussi son coût élevé. Le catalyseur CRS-31 n'a pas une longue expérience comme le catalyseur d'oxyde d'aluminium. Durant 10 mois d'exploitation dans un appareil industriel son activité devient plus mauvaise que l'activité d'oxyde d'aluminium après 35 mois d'exploitation (Tesner et al.,1990).

Dans les installations actuelles de Claus, la présence d'oxygène dans le réacteur catalytique est pratiquement inévitable. La voie possible pour éviter la sulfatation du catalyseur est l'utilisation du protecteur de couche. Le catalyseur d'oxyde d'aluminium modifié à 40 % en masse d'oxyde de fer (Fe₂O₃), peut être choisi comme protecteur de couche. Ce catalyseur est synthétisé selon la même méthode décrite par Adjamov et al. (Adjamov et al.,1994).

La courbe 1 illustre les taux de conversion de H₂S et SO₂ respectivement avant l'introduction de l'oxygène. En présence de O₂ dans le mélange gazeux les taux de conversion de SO₂ et H₂S diminuent de 70 % et 84 % respectivement (courbes 2 et 3). L'utilisation du protecteur de couche (courbe 4)

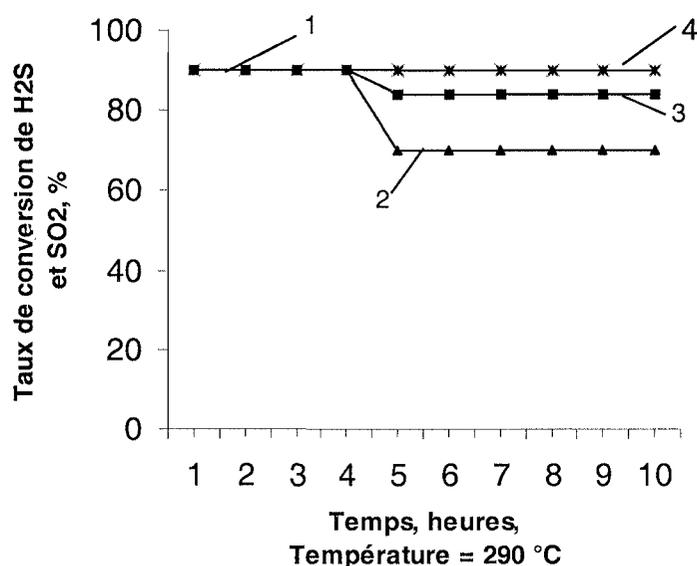


Figure 2: Influence du protecteur de couche sur le taux de conversion de H_2S et SO_2 à $t=290^\circ C$.
 Courbe 1: Taux de conversion de H_2S et SO_2 respectivement avant l'introduction de l'oxygène; Courbe 2: Taux de conversion de SO_2 après l'introduction de l'oxygène; Courbe 3: Taux de conversion de H_2S après l'introduction de l'oxygène; Courbe 4: Taux de conversion de H_2S et SO_2 respectivement avec le protecteur de couche.

permet de maintenir les taux de conversion de H_2S et SO_2 à 90 % et $t = 290^\circ C$, même en présence de l'oxygène dans le mélange gazeux.

Le mérite du catalyseur d'oxyde d'aluminium modifié à 40 % en masse d'oxyde de fer (Fe_2O_3) est qu'il possède une grande activité dans la réaction Claus en présence de l'oxygène. Il est possible que l'addition des ions de fer dans la composition du catalyseur à base d'oxyde d'aluminium régularise non seulement la surface d'acidité du catalyseur mais aussi entraîne la formation de nouveaux centres actifs pour l'élimination de H_2S et présente en même temps une bonne résistance à la sulfatation en présence de O_2 . Ce catalyseur d'oxyde d'aluminium modifié d'oxyde de fer permet de diminuer la sensibilité à la sulfatation.

Ainsi, le catalyseur d'oxyde d'aluminium modifié en oxyde de fer et à une température de $290^\circ C$, peut réaliser l'interaction au dihydrogène sulfuré avec le dioxyde de soufre et il permet de maintenir un taux de conversion de H_2S et SO_2 en soufre élémentaire élevé pour l'épuration catalytique des gaz sulfurés. L'activité du catalyseur d'oxyde d'aluminium utilisé pour cette étude, à part sa dureté, dépend des propriétés acido-basiques que l'on peut régler en ajoutant des additifs précis.

Généralement, ce procédé utilise de gros appareils

avec une grande quantité de catalyseur dans le réacteur et de petites vitesses volumiques. L'emploi du catalyseur avec du protecteur de couche contribue non seulement à maintenir les taux de conversion de H_2S et SO_2 à un niveau élevé mais aussi à utiliser de grandes vitesses volumiques, des appareils de petites dimensions dont à réduire les dépenses d'installation, d'exploitation et d'expériences pour l'épuration catalytique des gaz sulfurés.

5. RÉFÉRENCES

- Adjamov K.Y., Alhazov T.G., Gazan-Zade G.Z. (1994) J.Cinétique chimique et catalyse, 15, 1335-1343.
- Bekirov T.M. (1997) Traitement primaire des gaz naturels. Chimie industrielle, p. 256-266.
- Bertinchamps F., Treinen M., Blangenois N., Mariage E., Gaigneaux E.M. (2005) Positive effect of NO_x on the performances of VO_x/TiO_2 based catalysts in the total oxidation abatement of chlorobenzene. Journal of Catalysis 230, 493-498.
- Brevet N° 1213976 (France), Rhône-Poulenc du 23/02/86.
- Datta Arunabha C., Ronald G. (1985) ETDR study of sequential adsorption of SO_2 and H_2S on

alumina catalyst. *J. Phys. Chem.* **89** (3) 454-457.

Gamson G.W., Elkins R.H. (1953) *Chem. Eng. Prog.* **49**, 196-203.

Gasanova N.A., Lisofski A.E., Alhazov T.G., Adjamov K.Y. (1998) Structure and stability of sulphated alumina and titania, *J. Catal.* **99**,104 -119.

Haggin J. (1987) New catalytic process desulphurisation tail gas from Claus plants. *Chem. and Eng. News*, **65** (19) 29-30.

Lazariev V.I., Onopko T.V., Motilh O.N. (1997) Etude de sulfatation des catalyseurs du procédé de Claus. *J.Chim.Appl.*, **60** (7) 1465-1469.

Logan J. A., Mcelroy M.B. (1990) Oxidation of CS₂ and COS. Sources for atmospheric SO₂. *Nature*, **281**, 185-188.

Loura B.B., Alhazov T.G., Fioletova O., Amirgouliane N.S. (2004) Oxydation catalytique du dihydrogène sulfuré, *Comptes Rendus de l'Académie-Chimie* **7**, 45-50.

Loura B.B., Fioletova O. (2001) *J. Izvestia Vouzov, série Chimie et Technologie chimique* **5**, 50-69.

Loura B.B., Olga F. (1996) Oxydation catalytique du sulfure de dihydrogène. *J.Chim.Phys.***93**, 1364-1375.

Miesserov K.G.,Kazankaya A.S. Pecheline V.A. (1999) Catalyst and Claus Process. *Sulphur* **175**, 34 - 55.

Okamoto Y., Oh-Hara M., Maerawa A. (1996) H₂S adsorption on Al₂O₃, modified Al₂O₃ and M_oO₃/ Al₂O₃. *J. Phys. Chem.*, **90**, 2396-2407.

Preud'homme J.,Lamotte J., Lavalley J.C. (1982) *Bull. Soc. Chim. France*, p.443-456.

Saad A.B., Lavalley J.C. (1986) Dosage, Structure, Formation et effet d'empoisonnement des ions sulfates sur l'oxyde d'aluminium. *Catal. et environn. Techn. Phys. Chim. Appl. Catal.* 7th Symp., 21-26 Sept 129-133.

Tesner P.A., Nemiroski M.S., Motilh D.N. (1990) *Cinétique chimique et catalyse* **5**, 1232-1240.

Received:16/02/2005

Accepted: 08/04/2006