



Communication / Preliminary communication

Oxydation catalytique du dihydrogène sulfuré par les oxydes Cr–Fe–Zn

Benguellah Benoît Loura ^{a,*}, Tofik Gazanov Alhazov ^b,
Olga Fioletova ^b, Niéla Serguievna Amirgouliane ^b

^a Département de chimie, faculté des sciences, université de Ngaoundéré, BP 454, Ngaoundéré, Cameroun

^b Département de chimie physique, Académie du pétrole et du gaz, 20, av. Lenine, 370601 Bakou, Azerbaïdjan

Reçu le 4 novembre 2003 ; accepté après révision le 24 novembre 2003

Résumé

Cette étude porte sur l'oxydation catalytique de H₂S par la méthode de Claus, avec une concentration molaire initiale de 12% dans le mélange gazeux. En plus de l'oxydation de H₂S par l'oxygène, l'oxydation de H₂S par SO₂ est également abordée. Les résultats obtenus montrent une possibilité de remplacer l'étape thermique du procédé de Claus par une étape catalytique en vue de la transformation de ce gaz acide en soufre élémentaire et d'élargir le domaine d'utilisation de ce procédé. *Pour citer cet article : B.B. Loura et al., C. R. Chimie 7 (2004).*

© 2003 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Oxidation of hydrogen sulphide on chrome–iron–zinc oxide catalyst. The present study was undertaken to investigate the catalytic oxidation of hydrogen sulphide (H₂S) using the Claus experimental method, with an initial molar concentration of 12% in the gas mixture. H₂S oxidation by SO₂ was also investigated. Results indicate the possibility of replacing the Claus thermal phase by a catalytic one in order to transform this acid gas into elemental sulphur and to extend the field of utilization of this process. *To cite this article: B.B. Loura et al., C. R. Chimie 7 (2004).*

© 2003 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots clés : Sulfure de dihydrogène ; Oxydation thermique ; Oxydation catalytique ; Réaction de Claus

Keywords: Hydrogen sulphide; Thermal oxidation; Catalytic oxidation; Claus method

1. Introduction

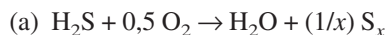
Le soufre est généralement obtenu à partir de H₂S par la méthode de Claus qui, malgré son ancienneté, a

montré des performances remarquables. La modification actuelle de cette méthode concerne les étapes suivantes :

- (1) l'étape thermique, qui consiste en l'oxydation de H₂S à l'état gazeux (sans catalyseur) en présence d'une quantité d'air qui permet facilement

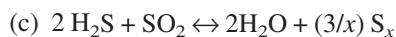
* Auteur correspondant.

de transformer une partie de H₂S en soufre élémentaire et en SO₂ par les réactions suivantes :

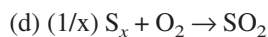


(une combustion stable de H₂S en phase gazeuse reste une des exigences de cette étape) ;

- (2) l'étape qui fait suite à la précédente (rapport H₂S/SO₂ = 2), au cours de laquelle intervient la réaction catalytique impliquant le SO₂ formé qui n'a pas réagi durant la première phase :



Par ailleurs, on observe des réactions telles que :

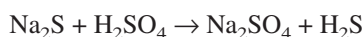


Pour H₂S > 20 mol% dans le gaz acide [1], la stabilité de la combustion de H₂S est assurée en utilisant les chauffages traditionnels avec des chalumeaux ordinaires à gaz [2]. Pour H₂S < 15 mol%, la réalisation de la combustion de H₂S avec l'air devient impossible. La transformation des gaz acides « pauvres » demande une modernisation du procédé de Claus. L'une des possibilités de transformation de tels gaz est le remplacement de l'étape thermique par l'oxydation catalytique. Cette variante peut être utilisée pour la transformation de tout gaz acide, même en présence d'une très faible concentration en H₂S. Les difficultés majeures rencontrées dans la réalisation d'une telle transformation résident dans le choix d'un catalyseur de haut pouvoir de conversion de H₂S en soufre et jouissant d'une grande stabilité dans des conditions de réaction fortement exothermiques. Les critères fondamentaux du choix d'un tel catalyseur sont l'activité, la stabilité et le meilleur coût. Le diamètre de ses pores doit être de telle sorte que la réaction ne soit pas limitée [3]. Il doit enfin posséder une stabilité mécanique [4,5]. Les premiers catalyseurs de procédé de Claus étaient d'abord les bauxites naturelles [6,7]. Leur faible stabilité mécanique et leur composition variable ont favorisé la mise en place des catalyseurs plus efficaces. Parmi les catalyseurs d'oxydation partielle de H₂S, les systèmes à composition multiple tels que les systèmes composés d'oxydes de fer, de chrome, de zinc [8] occupent une place de choix et se distinguent par une plus grande stabilité et une bonne activité dans le

procédé de Claus. Ils possèdent en outre une grande résistance mécanique. Ils sont enfin de préparation simple.

2. Matériel et méthodes

H₂S est obtenu à l'aide de la réaction :



Les réactions d'oxydation de H₂S par SO₂, O₂ et l'oxydation du soufre élémentaire avec la vapeur d'eau sont étudiées au laboratoire avec des réacteurs en quartz (20 mm de diamètre et 180 mm de longueur). L'analyse de la matière première et les produits de réaction est réalisée avec un chromatographe de marque LXM-8MD, muni d'un détecteur de conductibilité calorifique. Deux colonnes chromatographiques ont été utilisées pour l'analyse. La première (3 mm de diamètre et 2 m de long) servant à l'analyse de H₂S et de SO₂ est remplie de silicagel, de marque ASKG (fraction 0,25–0,50 mm). La deuxième colonne (3 mm de diamètre et 1 m de long) utilisée pour l'analyse de l'oxygène est, en revanche, remplie de zéolites CaA (fraction 0,25–0,50 mm). Le gaz vecteur est l'hydrogène. Les colonnes thermostatées à 70 °C ont chacune un débit de 1,5 l h⁻¹. La température du catharomètre est de 100 °C. La sensibilité de l'analyse en composés sulfurés est de 0,01 mol%. La méthode de synthèse du catalyseur est celle décrite par Chadrin et al. [9]. Pour l'analyse radiographique aux rayons X du catalyseur, la source de lumière est un tube à anode en cuivre (λ_{Kα} = 1,54 Å). L'appareil est muni d'un filtre en nickel (1 mm d'épaisseur). L'analyse par spectroscopie infrarouge du catalyseur est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UR-20 dans le domaine 450–1400 cm⁻¹ et 1600–3800 cm⁻¹.

3. Résultats

3.1. Étude physico-chimique du catalyseur

L'étude est réalisée à l'aide d'un catalyseur contenant des oxydes métalliques (Cr–Fe–Zn), dont la composition en% massique est : Fe₂O₃ = 24,85 ; ZnO = 26,5 ; Cr₂O₃ = 48,5 ; Co₂O₃ = 0,15 ; SiO₂ = 0,5.

Dans son état initial, le catalyseur utilisé se présente comme un système composé de structures spinelles

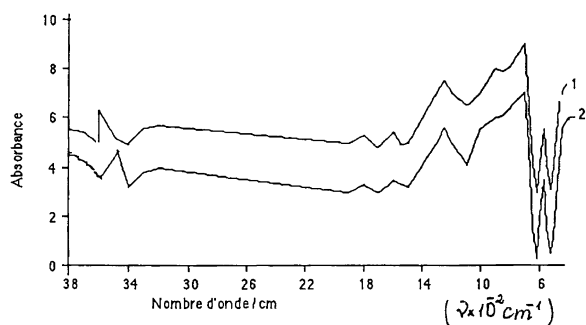


Fig. 1. Spectre infrarouge du catalyseur avant (1) et après (2) son utilisation.

ZnCr₂O₄ et FeCr₂O₄ et d'un petit nombre d'oxydes ferriques et chromiques non liés. La surface spécifique du catalyseur est égale à 36 m² g⁻¹. L'analyse aux rayons X et celle par spectroscopie infrarouge (Fig. 1) suggèrent que la structure du catalyseur n'a pas changé durant son séjour dans le réacteur.

3.2. Influence de la concentration de l'oxygène

Les résultats sont obtenus avec H₂S = 6 mol%, une vitesse volumique du gaz réactionnel de 6000 h⁻¹, des températures comprises entre 250 et 600 °C. SO₂ se forme avec toutes les concentrations d'oxygène choisies et, pour une concentration en O₂ inférieure à la stœchiométrie dans la réaction d'oxydation de H₂S en soufre (jusqu'à 3 mol%), la conversion de H₂S ne dépasse pas 86% à 600 °C. Mais elle est de 62 à 76% pour une température plus basse (Fig. 2). L'augmentation de la concentration en O₂ dans le mélange gazeux entraîne une augmentation de la vitesse de conversion de H₂S et, pour une concentration en oxygène de 7 mol%, la conversion de H₂S est proche de 100%. Le rendement en SO₂ augmente de 18 à 82% entre les températures de 250 et 600 °C respectivement.

Les valeurs de la composition du gaz à la sortie du réacteur sont consignées dans le Tableau 1. L'interaction complète de l'oxygène a lieu à 600 °C et pour une concentration initiale de O₂ ne dépassant pas 4,2 mol% (rapport O₂/H₂S = 0,7). Pour une température < 60 °C et un rapport O₂/H₂S > 0,7, la concentration de O₂ est élevée dans le gaz à la sortie du réacteur. Ces résultats sont dus à l'insuffisance du temps de séjour du gaz réactionnel dans la zone catalytique et, avec l'augmentation du temps de contact, une réaction complète de O₂ est obtenue avec le reste de composé gazeux.

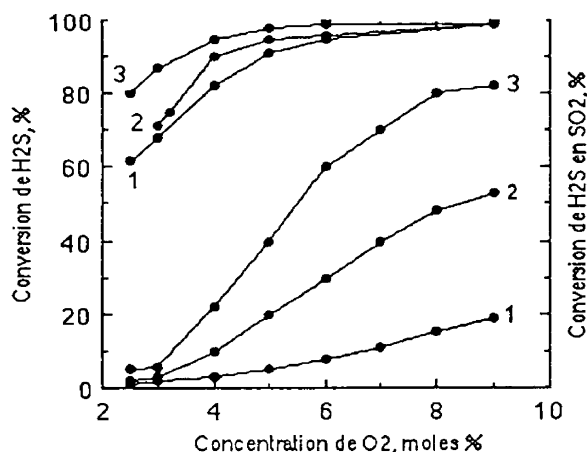


Fig. 2. Conversion de H₂S (à gauche) et conversion de H₂S en SO₂ (à droite) en fonction de la concentration initiale de O₂. H₂S = 6 mol% ; vitesse volumique = 6000 h⁻¹ ; courbe 1 = 250 °C ; courbe 2 = 450 °C ; courbe 3 = 600 °C.

3.3. Influence de la concentration de H₂S

L'influence de la concentration de H₂S sur son oxydation est étudiée entre 250 et 600 °C. Le mélange gazeux réactionnel est composé pour un rapport O₂/H₂S = 0,7. Le rendement de H₂S en SO₂ en fonction de la concentration initiale de H₂S peut varier de 3 à 12 mol% pour une vitesse volumique de flux gazeux de 6000 h⁻¹ (Fig. 3). L'augmentation de la concentration en H₂S sur l'intervalle de température choisi provoque la diminution de la conversion de H₂S. Elle s'observe notamment pour H₂S > 6 mol%. Pour des concentrations de 3 à 6 mol%, la diminution de la conversion de H₂S ne dépasse 4% et ne dépend guère de la température du procédé. Le taux de conversion de H₂S en SO₂ diminue également avec l'augmentation de la température. Une température de 600 °C et des concentrations de H₂S de 3 à 12 mol% provoquent une baisse de la transformation de H₂S en SO₂ de 25 à 14% ; cette diminution est de 15 à 8% à 450 °C.

Le taux de conversion de O₂ en fonction de la concentration en H₂S dans le mélange gazeux est estimé à partir de la concentration restante des composés ayant réagi. La baisse de la conversion de H₂S et l'augmentation de sa concentration entraînent la diminution de la conversion de O₂. L'oxygène réagit complètement à 600 °C pour des concentrations en H₂S de 3 à 6 mol%. L'oxydation de H₂S par l'oxygène donnant des produits tels que le soufre, le dioxyde de

Tableau 1

Influence de la concentration initiale de O₂ sur la composition du gaz à la sortie du réacteur. Concentration initiale H₂S = 6 mol%. Vitesse volumique = 6000 h⁻¹

Concentration de O ₂ (mol%)	Concentration du gaz à la sortie du réacteur (mol%) en fonction de la concentration en O ₂ et de la température								
	250			450			600		
	H ₂ S	SO ₂	O ₂	H ₂ S	SO ₂	O ₂	H ₂ S	SO ₂	O ₂
2,7	2,22	0,15	0,43	1,68	0,24	0,30	1,20	0,30	0,00
3,0	1,89	0,18	0,76	1,44	0,27	0,45	0,78	0,39	0,00
4,2	0,92	0,31	1,35	0,65	0,67	0,86	0,30	1,35	0,00
6,0	0,29	0,56	2,59	0,14	1,82	1,25	0,00	3,60	0,60
9,0	0,04	1,16	4,86	0,02	3,20	2,81	0,00	4,99	1,52

soufre et l'eau, il est impossible de négliger les réactions de H₂S avec SO₂, du soufre avec la vapeur d'eau et du soufre avec l'oxygène dans le système.

3.4. Réaction d'oxydation de H₂S par SO₂

La composition (en mol%) du mélange gazeux utilisé est la suivante : H₂S = 3,0 ; SO₂ = 1,5 ; He = 95,5. La vitesse d'alimentation du gaz réaction est de 3000 à 9000 h⁻¹. La température du procédé est comprise entre 250 et 600 °C. Les résultats montrant l'influence de la température de l'oxydation catalytique de H₂S par SO₂ sont donnés dans le Tableau 2. L'oxydation de H₂S par SO₂ avec différentes vitesses volumiques est présentée dans le Tableau 3. Avec l'augmentation des

vitesse volumiques de 3000 à 9000 h⁻¹, il existe une légère diminution de la conversion de (H₂S + SO₂) de 3% à 450 °C.

3.5. Réaction du soufre avec la vapeur d'eau

L'alimentation d'une solution de soufre en fusion par une quantité de vapeur d'eau a été réalisée sous flux d'hélium. La vitesse volumique du gaz et la température de l'expérience sont de 3000 à 9000 h⁻¹, 250 à 600 °C respectivement. La vitesse de la réaction est estimée en fonction de la concentration en H₂S et SO₂ dans le gaz à la sortie du réacteur. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4. L'augmentation de la température et du temps de contact provoque l'augmentation du rendement de la réaction du soufre avec la vapeur d'eau. Cependant, les concentrations de H₂S

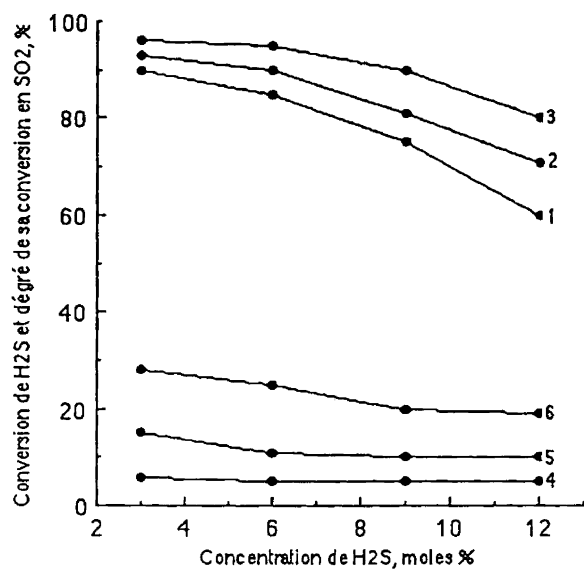


Fig. 3. Conversion de H₂S (1, 2, 3) et conversion en SO₂ (4, 5, 6) en fonction de la concentration en H₂S (mol%). Vitesse volumique = 6000 h⁻¹ ; O₂/H₂S = 0,7 ; température (°C) : courbes 1 et 4 = 250 °C ; courbes 2 et 5 = 450 °C et courbes 3 et 6 = 600 °C.

Tableau 2

Influence de la température sur l'oxydation de H₂S par SO₂. Concentration (mol%) : H₂S = 3 ; SO₂ = 1,5 ; He = 95,5. Vitesse volumique = 3000 h⁻¹

Température, °C	Concentration restante (mol%)		Somme de conversion (SO ₂ + H ₂ S) (%)
	H ₂ S	SO ₂	
250	0,68	0,35	77,10
450	0,51	0,28	82,00
600	0,83	0,46	71,10

Tableau 3

Influence de la vitesse volumique sur l'oxydation de H₂S par SO₂. Concentration, (mol%) : H₂S = 3 ; SO₂ = 1,5 ; He = 95,5. Température = 450 °C

Vitesse volumique (h ⁻¹)	Concentration restante, mole%		Somme de conversion (SO ₂ + H ₂ S) (%)
	H ₂ S	SO ₂	
3000	0,51	0,28	82,00
6000	0,57	0,30	80,50
9000	0,60	0,32	79,30

Tableau 4

Influence des conditions du processus sur le rendement de la réaction du soufre avec la vapeur d'eau ; $S_8 = 6,3 \text{ mol\%}$; vapeur d'eau = 5 mol\%

Température (°C)	Composition du gaz à la sortie du réacteur (mol%) en fonction de la vitesse volumique (h^{-1})					
	3000		6000		9000	
	H ₂ S	SO ₂	H ₂ S	SO ₂	H ₂ S	SO ₂
250	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	traces
450	0,10	0,05	0,09	0,04	0,03	0,02
600	0,27	0,14	0,09	0,05	0,07	0,04

et SO₂ ne sont pas élevées et ne dépassent guère 0,27 et 0,14 mol%, respectivement.

3.6. Réaction du soufre avec l'oxygène

La réaction d'oxydation du soufre par l'oxygène est réalisée dans les mêmes conditions que celle du soufre avec la vapeur d'eau, à la différence près que cette dernière est remplacée par l'oxygène. La vitesse de la réaction est mesurée en fonction de la concentration en SO₂ à la sortie du réacteur (Tableau 5).

Comme dans la réaction précédente, le rendement de la réaction du soufre avec l'oxygène augmente avec la température et le temps de contact. Pour une vitesse volumique de 3000 h^{-1} , la concentration de H₂S et de SO₂ ne dépasse guère 0,22 mol%.

4. Discussion et conclusion

L'un des problèmes rencontrés dans l'utilisation du catalyseur à base d'oxydes métalliques (Cr–Fe–Zn) durant l'étape thermique du procédé de Claus est celui du choix de l'intervalle de température. Le catalyseur choisi pour cette étude présente une activité dès 200 °C. La limite supérieure de température définit la thermostabilité du catalyseur employé. Une calcina-

Tableau 5

Influence des conditions du processus sur le rendement en SO₂ provenant de l'oxydation du soufre par O₂ ; $S_8 = 6,3 \text{ mol\%}$; O₂ = 7 mol\%

Température (°C)	Concentration de SO ₂ à la sortie du réacteur (mole%) avec une vitesse volumique (h^{-1})		
	3000	6000	9000
	250	0,08	0,06
450	0,10	0,09	0,06
600	0,22	0,20	0,17

Tableau 6

Influence de la température de calcination du catalyseur sur son activité dans l'oxydation de H₂S. Durée = 10 h ; concentration H₂S = 6 mol\% ; vitesse volumique = 6000 h^{-1} ; O₂/H₂S = 0,70 ; température = 600 °C

Température de calcination (°C)	650	700	800	900	1000
Conversion de H ₂ S (%)	95	94	95	80	60

tion de 10 h entre 650 et 800 °C ne provoque pas de changement visible de l'activité catalytique (Tableau 6).

En portant la température de calcination à 900 °C, la conversion de H₂S diminue de 15%. Le temps nécessaire pour la désactivation de 1% du catalyseur a été calculé pour des températures de 600, 700 et 800 °C d'après les données de la littérature [10] et en fixant le coefficient de température de désactivation du catalyseur à 1,3. Les résultats suggèrent qu'avec une élévation de température dans le réacteur adiabatique à 600 °C, le catalyseur conserve ses propriétés pendant trois ans. Une courte durée de l'augmentation de la température de 700 à 800 °C ne provoque pas de changement notable du taux de conversion de H₂S. L'élévation de température du mélange gazeux dans le réacteur adiabatique dépend de la quantité de H₂S utilisée et de la sélectivité de son oxydation en soufre élémentaire ou en SO₂. Cette élévation de température dépend très peu du nombre d'atomes de la molécule du soufre formée (S_x). SO₃ n'est pas formé au cours de l'expérience ; malgré l'augmentation de H₂S dans le mélange gazeux, le rendement de SO₂ diminue (Fig. 3). La température à l'entrée du réacteur adiabatique étant égale à 200 °C, l'élévation de température normale à l'intérieur ne doit pas dépasser 400 °C, bien qu'une brève élévation de température soit de 500 °C. La température et la concentration de l'oxygène dans le mélange gazeux sont les facteurs importants pour régulariser les produits d'oxydation et la conversion de H₂S. Pour un rapport O₂/H₂S > 1, la conversion de H₂S est proche de 100%. Cette conversion est indépendante de la température de l'expérience et, dans ce cas, le rendement en SO₂ augmente (Fig. 3).

La Fig. 4 peut servir de base pour le choix de la concentration de O₂ nécessaire pour l'oxydation de H₂S de 3 à 12 mol%. Pour H₂S de 3 à 6 moles%, l'élévation de température définie dans le réacteur se limite à une sélectivité en soufre de 70 à 75%. Par

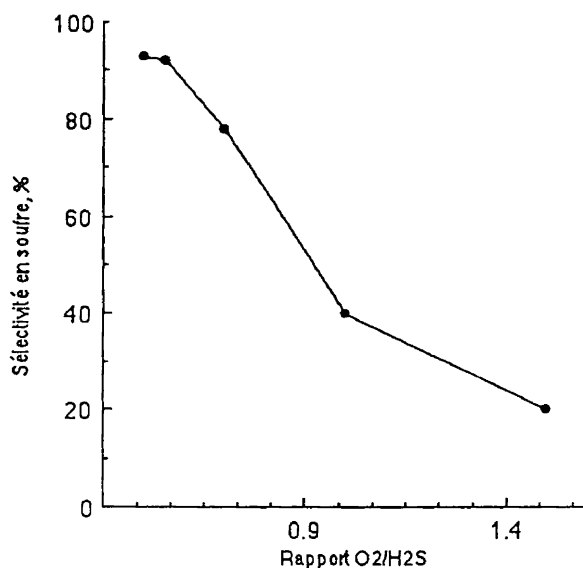


Fig. 4. Sélectivité de l'oxydation de H₂S en soufre en fonction de la concentration de l'oxygène. H₂S = 6 mol% ; vitesse volumique = 6000 h⁻¹ ; température = 600 °C.

conséquent, le rapport O₂/H₂S ne devrait pas dépasser 0,7 et 0,75. Pour H₂S > 6 mol%, l'élévation de température dans le réacteur de 400 à 500 °C est atteinte lorsque la sélectivité en soufre est supérieure à 90%. Le rapport O₂/H₂S devrait être inférieur à 0,55.

En effet, ce n'est qu'en diminuant la concentration de l'oxygène qu'on peut obtenir une meilleure sélectivité en soufre (Tableau 7). Le changement de température dans le réacteur ne dépasse pas 400 °C pour une conversion de H₂S de 46 à 49%. Les résultats obtenus justifient l'utilisation du catalyseur à base d'oxydes métalliques (Cr-Fe-Zn) dans la première étape du procédé de Claus. Il permet de réaliser l'oxydation de H₂S avec une haute sélectivité et d'obtenir un rendement en soufre élémentaire d'un niveau élevé.

Tableau 7

Influence de la concentration de O₂ sur la sélectivité de l'oxydation de H₂S en soufre élémentaire. ΔC caractérise la différence de concentration initiale de H₂S dans le mélange gazeux. Concentration initiale de H₂S = 12 mol%. Vitesse volumique = 6000 h⁻¹. Température = 600 °C

Concentration O ₂ (mol%)	O ₂ /H ₂ S	ΔC (mol%)	Sélectivité en soufre (%)
5,4	0,45	5,50	90,2
6,0	0,50	5,90	88,7
6,6	0,55	6,75	86,0
8,4	0,70	8,90	80,0

Références

- [1] H. Paskall, The Claus Sulphur Recovery Process, 1982, n° 160, p. 38.
- [2] B.B. Loura, O. Fioletova, Catalytic oxidation of propylene on bismuth molybdate catalysts, J. Sci. Res. at State Universities (Izvestia Vouzov), Chemistry and Chemical Technology Series 45 (2002) 94.
- [3] S. Mota, J.-C. Volta, G. Vorbeck, J.-A. Dalmon, Cinétique chimique et catalyse, J. Catal. 193 (2000) 319–328.
- [4] B.B. Loura, F. Olga, Oxydation catalytique du sulfure de dihydrogène, J. Chim. Phys. 93 (1996) 1364–1375.
- [5] B.B. Loura, T.G. Alhazov, N.S. Amirgouliane, Oxydation catalytique du butane en anhydride maléique, J. Cameroon Acad. Sci. 2 (3) (2002) 151–201.
- [6] Brevet français n° 1213976, Rhône-Poulenc, 23/02/1986.
- [7] Brevet US n° 4444741, Catalyst and Oxidation Process of Hydrogen Sulfide, 24/04/84.
- [8] P.A. Tesner, M.S. Nemirovski, D. Motilh, Cinétique de la réaction de Claus à 800–1200 °C, Cinétique et catalyse 30 (5) (1989) 1015.
- [9] L.P. Chadrin, R.A. Bouyanov, L.M. Kefeli, Cinétique chimique et catalyse 8 (2) (1997) 410.
- [10] B.B. Loura, O. Fiolétova, J. Izvestia Vouzov, série Chimie et Technologie chimique 5 (2001) 69.