



Communication / Preliminary communication

Adsorption catalytique du dihydrogène sulfuré et du dioxyde de soufre sur les oxydes d'aluminium

Benguellah Benoît Loura ^{a,*}, Mbadcam Joseph Ketcha ^b, Harouna Massai ^b,
Tofik Gazanov Alhazov ^c, Olga Fioletova ^c,
Niéla Serguievna Amirgouliane ^c, Mikael Vassilievitch Kluev ^d

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

^b Département de chimie inorganique, faculté des sciences, université Yaoundé-1, BP 812, Yaoundé, Cameroun

^c Département de chimie physique, Académie du pétrole et du gaz, 20, avenue Lénine, 370601 Bakou, Azerbaïdjan

^d Département de chimie organique, faculté des sciences, université d'État d'Ivanovo, Russie

Reçu le 18 novembre 2004 ; accepté après révision le 10 mai 2005

Disponible sur internet le 14 juillet 2005

Résumé

L'adsorption catalytique stable et instable de H₂S et SO₂ par un catalyseur d'oxyde d'aluminium est étudiée à une température de 220 °C. L'évaluation de l'influence des additifs tels que les ions sodium et sulfate a été abordée. Les quantités de l'adsorption instable de H₂S et SO₂ sont identiques ; en revanche, la quantité de l'adsorption stable de SO₂ dépasse celle de H₂S. L'introduction de 1 % d'ions sodium dans le catalyseur d'oxydes d'aluminium diminue l'adsorption de H₂S et SO₂, mais n'influence pas le début de l'activité du catalyseur. L'addition de 1 % d'ions sulfate sous forme de Al₂(SO₄)₃ et H₂SO₄ dans le catalyseur n'influence, ni l'adsorption de H₂S et SO₂, ni l'activité catalytique du catalyseur d'oxydes d'aluminium. L'introduction de 10 % d'ions sulfate entraîne la diminution de l'adsorption de H₂S et de SO₂ ainsi que de l'activité catalytique de Al₂O₃. La sulfatation du catalyseur d'oxyde d'aluminium additionné de sodium entraîne une variation non significative de l'adsorption stable et instable de H₂S. *Pour citer cet article : B.B. Loura et al., C. R. Chimie 8 (2005).*

© 2005 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Catalytic adsorption of hydrogen sulphide and sulphur dioxide by aluminium oxides. The stable and unstable adsorption of hydrogen sulphide and sulphur dioxide by an aluminium oxide was studied at a temperature of 220 °C. Assessment of the influence of additives such as sodium ions and sulphate ions was also carried out. The unstable-adsorption quantities of H₂S and SO₂ were identical, whereas the stable-adsorption quantity of SO₂ was more than that of H₂S. The introduction of 1% of sodium ions into the aluminium oxide catalyst reduced the adsorption of H₂S and SO₂, but did not have any effect on the beginning of activity of the catalyst. The addition of 1% of sulphate ions in the forms of Al₂(SO₄)₃ and H₂SO₄ in the catalyst did not have any effect on either the adsorption of H₂S and SO₂ or the catalytic activity of the aluminium oxide catalyst. The introduction of 10%

* Auteur correspondant.

Adresses e-mail : benloura@yahoo.fr (B.B. Loura), lourabenoit@yahoo.fr (B.B. Loura).

of sulphate ions induced a drop in the adsorption of H₂S and SO₂ and in the catalytic activity of Al₂O₃. The sulphurisation of the aluminium oxides catalyst with a sodium additive caused a negligible variation of the stable and unstable adsorption of H₂S. **To cite this article:** B.B. Loura et al., C. R. Chimie 8 (2005).

© 2005 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots clés : Adsorption ; Sulfatation ; Additif ; Impulsion ; Catalyseur

Keywords: Adsorption; Sulphurisation; Additives; Impulse; Catalyst

1. Introduction

Actuellement, l'une des principales sources d'obtention du soufre élémentaire est le gaz naturel contenant des composés sulfurés. Le dihydrogène sulfuré (H₂S) se trouve également dans les gaz de raffinage du pétrole, le gaz contenant du SO₂, le gaz de métallurgie et dans le gaz de différentes centrales électriques à production simultanée d'énergie électrique et thermique, où la concentration de SO₂ peut atteindre 15 %. Les principales méthodes utilisées pour l'épuration du gaz contenant H₂S et SO₂ sont la sorption et le moyen catalytique. Dans le cas de l'utilisation du catalyseur, surtout le catalyseur solide, l'adsorption de H₂S et SO₂ constitue l'une des étapes importantes du processus.

L'adsorption de H₂S et SO₂ est réalisée avec un catalyseur d'oxydes d'aluminium. L'étude de l'influence d'additifs tels que les ions sodium et les ions sulfate a été abordée.

Les premiers catalyseurs du procédé de Claus étaient d'abord les bauxites naturelles [1–3]. Leur faible stabilité mécanique et leur composition variable ont favorisé la mise en place de catalyseurs à base d'oxydes d'aluminium. Le catalyseur 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 du pétrole et du gaz de Moscou). Ces catalyseurs donnent un taux de conversion de H₂S élevé [4–6]. La baisse de l'activité des catalyseurs d'oxyde d'aluminium a favorisé l'apparition d'un autre catalyseur de troisième génération, composé d'oxydes de titane [7]. 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 CS₂ et il n'a pas une longue expérience comme catalyseur d'oxydes d'aluminium

[8,9]. Durant dix mois d'exploitation dans un appareil industriel, son activité devient plus mauvaise que celle d'oxydes d'aluminium après 35 mois d'exploitation [10]. Le catalyseur CRS-31 a un coût très élevé. En attendant l'avènement d'autres catalyseurs plus actifs et plus stables en présence d'oxygène, le catalyseur d'oxydes d'aluminium continuera à être utilisé dans la plupart des procédés de Claus. Malgré sa popularité, les informations concernant les propriétés et les particularités de ce catalyseur restent limitées [11–14]. Pour cette raison, nous avons essayé d'étudier les propriétés adsorbantes et l'activité catalytique dudit catalyseur, afin de donner un intérêt précis à l'étude de l'adsorption de H₂S et SO₂.

2. Matériels et méthodes

H₂S est obtenu à l'aide de la réaction : $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$. L'adsorption catalytique de H₂S et SO₂ est étudiée au laboratoire avec un réacteur en verre (5 mm de diamètre et 180 mm de long). Le réacteur est chargé de 0,1 à 0,2 cm³ de catalyseur. La dimension des granules varie entre 0,5 et 1,0 mm. L'analyse de la matière 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 en revanche 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 l/h. La température du catarhomètre est de 100 °C. La sen-

sibilité de l'analyse en composés sulfurés est de 0,01 mol %.

3. Résultats

L'étude est réalisée à l'aide d'un catalyseur d'oxyde d'aluminium dont la composition en % massique est : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 48,5$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,05$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,2$ et $\text{SO}_4^{2-} = 1,1$. Le catalyseur obtenu présente une surface spécifique de $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et un volume poreux de $0,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 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. [15].

L'adsorption de H_2S et SO_2 a été réalisée sous un régime d'impulsion à une température de $220 \text{ }^\circ\text{C}$ et a été appréciée par la quantité de H_2S et SO_2 obtenue à la sortie de mailles du catalyseur. Les résultats obtenus sont consignés dans le [Tableau 1](#).

Ce tableau montre que la plus grande quantité de H_2S adsorbée l'est au cours des deux premières impulsions et se compose de 0,092 et $0,081 \text{ mol/m}^2$. À partir de la troisième impulsion, la quantité de H_2S adsorbée est constante et égale à $0,075 \text{ mol/m}^2$. Dans les trois premières impulsions, la quantité de SO_2 adsorbée est importante et se compose de $0,22 \text{ mol/m}^2$. Dans la quatrième impulsion, la quantité de SO_2 adsorbée diminue jusqu'à atteindre $0,14 \text{ mol/m}^2$. Dès la cinquième impulsion, la quantité de SO_2 adsorbée est constante et est de $0,076 \text{ mol/m}^2$. La valeur constante de la quantité de H_2S adsorbée est due au fait que, pendant l'intervalle de temps entre les impulsions, H_2S se désorbe et libère la place où il était adsorbé. À l'impulsion suivante, à la place libérée, H_2S est de nouveau adsorbé. Au vu des résultats obtenus, on peut dire que, dans les deux premières impulsions, il y a l'adsorption stable (irréversible) de H_2S et que dans les impulsions suivantes il y a l'adsorption instable (réversible) de H_2S . L'adsorption de SO_2 varie d'impulsion en impulsion, mais la quan-

tité de SO_2 adsorbée dans les premières impulsions est plus élevée que la quantité de H_2S . Ainsi, au cours des trois premières impulsions, toute la quantité de SO_2 introduite dans le flux d'hélium est adsorbée. À la quatrième impulsion, l'adsorption de SO_2 est partielle. Dès la cinquième impulsion, la quantité de SO_2 adsorbée est pratiquement constante. L'adsorption réversible de SO_2 débute à la cinquième impulsion ; en même temps les quantités instables de H_2S et SO_2 adsorbées sont pratiquement identiques.

Le [Tableau 2](#) donne les résultats de l'adsorption de H_2S et SO_2 par le catalyseur d'oxydes d'aluminium après une sulfatation préliminaire de 4 h. La sulfatation est réalisée en faisant passer à travers le catalyseur un mélange gazeux composé de 2 % SO_2 + 10 % H_2O + air. Comme dans le cas du catalyseur d'oxydes d'aluminium pur, l'adsorption stable de H_2S intervient lors des deux premières impulsions. Dès la troisième impulsion, l'adsorption de H_2S devient instable. Mais les quantités de H_2S adsorbées sur les catalyseurs Al_2O_3 pur et sulfaté sont voisines. En revanche, le caractère de l'adsorption de SO_2 varie fortement, surtout dans les quatre premières impulsions. Pendant ce temps, la quantité de SO_2 est de $0,049 \text{ mol/m}^2$.

La quantité de l'adsorption instable de SO_2 diminue. Avec le catalyseur d'oxyde d'aluminium sans additif, elle est de $0,076 \text{ mol/m}^2$, mais avec le catalyseur sulfaté, cette quantité est égale à $0,034 \text{ mol/m}^2$. Les données obtenues montrent que la sulfatation artificielle du catalyseur d'oxyde d'aluminium affaiblit l'adsorption de SO_2 . Les [Tableaux 3 et 4](#) donnent les résultats de l'adsorption de H_2S et de SO_2 par le catalyseur d'oxydes d'aluminium additionné de différentes quantités d'ions sodium. L'introduction dans l'oxyde d'aluminium de 5 % d'ions sodium (5 % Na^+) entraîne quelques variations, tant pour l'adsorption stable que pour l'adsorption instable. La quantité de l'adsorption instable de H_2S à la quatrième impulsion varie de $0,075$ à $0,04 \text{ mol/m}^2$ ([Tableau 3](#)). En introdui-

Tableau 1

Quantité de H_2S et SO_2 (mol/m^2) adsorbée par le catalyseur Al_2O_3 sans additif (pur). Vitesse volumique = 12000 h^{-1} ; concentrations initiales, moles % : $\text{H}_2\text{S} = 4$; $\text{SO}_2 = 2$ et $\text{N} = 94$. Température = $220 \text{ }^\circ\text{C}$

Numéro de l'impulsion	1	2	3	4	5	6	7
H_2S	0,092	0,081	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075
SO_2	0,22	0,22	0,22	0,14	0,076	0,076	0,076

Tableau 2

Quantité de H_2S et SO_2 (mol/m^2) adsorbée par le catalyseur d'oxyde d'aluminium sulfaté. Vitesse volumique = 12000 h^{-1} ; concentrations initiales, mol % : $\text{H}_2\text{S} = 4$, $\text{SO}_2 = 2$ et $\text{N} = 94$. Température = $220 \text{ }^\circ\text{C}$

Numéro de l'impulsion	1	2	3	4	5	6
H_2S	0,11	0,11	0,083	0,083	0,083	0,083
SO_2	0,073	0,064	0,049	0,049	0,034	0,034

Tableau 3

Quantité de H₂S (mol/m²) adsorbée par le catalyseur d'oxyde d'aluminium additionné d'ions sodium. Vitesse volumique = 12 000 h⁻¹ ; Température = 220 °C

Catalyseurs	1	2	3	4	5	6	7
Al ₂ O ₃ (pur)	0,092	0,081	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075
Al ₂ O ₃ + 1 % Na ⁺	0,059	0,043	0,043	0,04	0,04	0,04	0,04
Al ₂ O ₃ + 5 % Na ⁺	0,066	0,053	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

Tableau 4

Quantité de SO₂ (mol/m²) adsorbée avec le catalyseur d'oxyde d'aluminium additionné d'ions sodium. Vitesse volumique = 12 000 h⁻¹ ; Température = 220 °C

Catalyseur	1	2	3	4	5	6	7
Al ₂ O ₃ (pur)	0,22	0,22	0,22	0,14	0,076	0,076	0,076
Al ₂ O ₃ + 1 % Na ⁺	0,15	0,15	0,15	0,12	0,76	0,046	0,046
Al ₂ O ₃ + 5 % Na ⁺	0,18	0,084	0,084	0,084	0,073	0,073	0,073

sant 1 % Na⁺ dans le catalyseur, la quantité de SO₂ adsorbée à la quatrième impulsion diminue de 0,14 à 0,12 mol/m² (Tableau 4).

L'augmentation de 5 % de la concentration des ions sodium dans le catalyseur modifie complètement le résultat. À la quatrième impulsion, la quantité de l'adsorption stable de SO₂ diminue de 0,14 à 0,084 mol/m². En revanche, dès la cinquième impulsion, la quantité d'adsorption instable de SO₂ passe de 0,076 à 0,073 mol/m². La sulfatation du catalyseur d'oxydes d'aluminium additionné de sodium entraîne une variation non significative de l'adsorption stable et instable de H₂S (Tableau 5).

Avec le catalyseur d'oxyde d'aluminium pur, l'adsorption stable (irréversible) survient au cours des quatre premières impulsions, alors qu'avec le catalyseur sulfaté, elle se passe dans les deux premières impulsions et la quantité de SO₂ dans la deuxième impulsion diminue de 0,22 à 0,059 mol/m². L'adsorption instable (réversible) de SO₂ diminue également de 0,076 à 0,036 mol/m². Les échantillons contenant une grande quantité d'ions sodium sont sulfatés rapidement et perdent facilement leur activité, bien qu'au début, le cata-

Tableau 6

Quantité de H₂S (mol/m²) adsorbée par les échantillons de catalyseurs d'oxyde d'aluminium sulfaté. Vitesse volumique = 12 000 h⁻¹ ; Température = 220 °C

Échantillons de catalyseurs	1	2	3	4	5	6	7
Al ₂ O ₃ (pur)	0,092	0,081	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075
Al ₂ O ₃ + 1 % SO ₄ ²⁻	0,14	0,10	0,083	0,081	0,081	0,081	0,081
Al ₂ O ₃ + 1 % SO ₄ ²⁻ (après sulfatation)	0,044	0,044	0,031	0,017	0,017	0,017	0,017
Al ₂ O ₃ + 10 % SO ₄ ²⁻	0,049	0,037	0,024	0,022	0,020	0,020	0,020

Tableau 5

Quantité de H₂S et SO₂ adsorbée par le catalyseur d'oxyde d'aluminium additionné de 1 % Na⁺ après sulfatation artificielle. Vitesse volumique = 12 000 h⁻¹ ; concentrations initiales, mol % : H₂S = 4, SO₂ = 2 et N = 94. Température = 220 °C

Numéro de l'impulsion	1	2	3	4	5	6	7
H ₂ S	0,072	0,054	0,054	0,049	0,049	0,049	0,049
SO ₂	0,083	0,059	0,036	0,036	0,036	0,036	0,036

lyseur sans additif et celui contenant le sodium sont pratiquement identiques. La sulfatation artificielle influence très fortement l'adsorption de H₂S par le catalyseur d'oxydes d'aluminium additionné du sulfate d'aluminium (Tableau 6).

La capacité d'adsorption de l'oxyde d'aluminium dépend fortement de la quantité d'ions sulfate dans le catalyseur. En introduisant 1 % Al₂(SO₄)₃, les adsorptions stable et instable augmentent. À la deuxième impulsion, la quantité de l'adsorption stable de H₂S augmente de 0,081 à 0,10 mol/m² et celle de la quantité instable de 0,075 à 0,081 mol/m² (quatrième impulsion). La sulfatation artificielle de l'oxyde d'aluminium contenant 1 % SO₄²⁻ provoque une grande influence sur l'adsorption de H₂S. Avec la première impulsion, la quantité de l'adsorption stable de H₂S diminue de 0,092 à 0,044 mol/m² et celle de l'adsorption instable de 0,075 à 0,017 mol/m² (quatrième impulsion). La diminution du taux d'adsorption de H₂S est observée, non seulement avec l'échantillon fraîchement sulfaté, mais aussi avec le catalyseur Al₂O₃ pur. L'introduction de 10 % de SO₄²⁻ dans l'oxyde d'aluminium diminue brusquement sa capacité d'adsorption par rapport à H₂S. Les quantités d'adsorption stable et instable de H₂S diminuent presque à environ deux à trois fois.

Un résultat intéressant est obtenu en étudiant l'influence de la sulfatation du catalyseur en fonction de son caractère d'adsorption (Tableau 7).

L'introduction de 1 % de SO₄²⁻ n'influence pas l'adsorption stable de SO₂, mais en revanche aug-

Tableau 7

Quantité de SO₂ (mol/m²) adsorbée par les échantillons de catalyseurs d'oxydes d'aluminium sulfatés. Vitesse volumique = 12 000 h⁻¹ ; Température = 220 °C

Échantillons de catalyseurs	1	2	3	4	5	6	7
Al ₂ O ₃	0,22	0,22	0,22	0,14	0,075	0,076	0,076
Al ₂ O ₃ + 1 % SO ₄ ²⁻	0,22	0,22	0,22	0,14	0,12	0,10	0,10
Al ₂ O ₃ + 1 % SO ₄ ²⁻ (après sulfatation)	0,06	0,052	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045
Al ₂ O ₃ + 10 % SO ₄ ²⁻	0,013	0,009	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007

mente quelque peu la quantité de l'adsorption instable de SO₂. Après sulfatation artificielle de cet échantillon, les adsorptions stable et instable de SO₂ diminuent de 0,22 à 0,06 mol/m² pour l'adsorption stable (première impulsion) et de 0,076 à 0,045 mol/m² pour l'adsorption instable (sixième impulsion). L'augmentation de 1 à 10 % de la concentration d'ions sulfate dans le catalyseur entraîne une diminution brusque de la capacité d'adsorption de l'oxyde d'aluminium. Dès la troisième impulsion, où existe l'adsorption instable de SO₂, la quantité de SO₂ adsorbée diminue de 0,22 à 0,007 mol/m² avec Al₂O₃ pur et additionné de 1 % de SO₄²⁻.

La comparaison de la capacité d'adsorption des échantillons de catalyseurs frais (purs) avec les échan-

tillons sulfatés artificiellement montre que l'adsorption stable de H₂S par l'échantillon d'oxyde d'aluminium sulfaté est supérieure à celle de l'oxyde d'aluminium pur. En revanche, l'adsorption stable de SO₂ par l'échantillon sulfaté diminue (Fig. 1).

Les Figs. 2 et 3 montrent l'adsorption de H₂S et SO₂ par les échantillons de catalyseurs d'oxydes d'aluminium purs et additionnés d'ions sodium et d'ions sulfate après sulfatation artificielle.

Comme on peut le constater, l'adsorption de H₂S par ces catalyseurs, après sulfatation, diminue. Mais tous les échantillons d'oxydes d'aluminium, après sulfatation artificielle, possèdent la même capacité d'adsorption pour le dioxyde de soufre. La vitesse de la réaction d'adsorption est définie principalement par

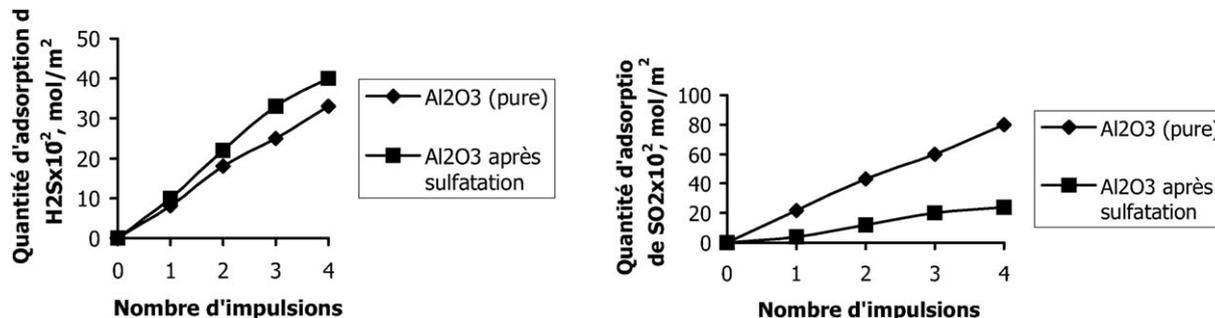


Fig. 1. Adsorption de H₂S et SO₂ par Al₂O₃ sans additif (pur) et après sulfatation à T = 220 °C.

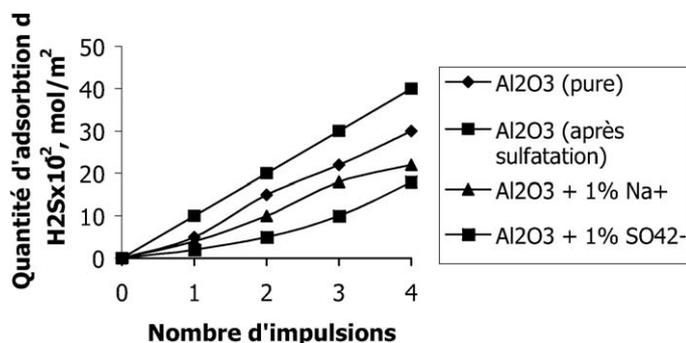


Fig. 2. Adsorption de H₂S par les échantillons de catalyseurs d'oxyde d'aluminium purs et additionnés d'ions sodium et sulfate après sulfatation artificielle.

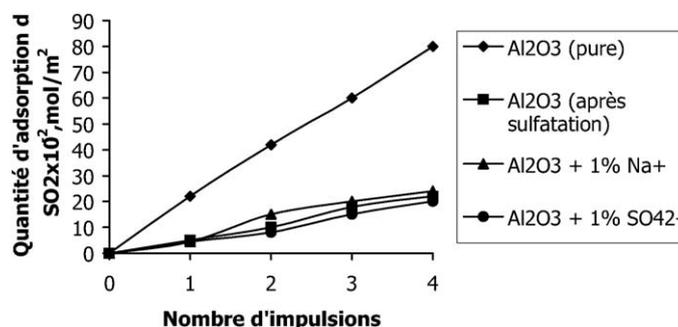


Fig. 3. Adsorption de SO_2 par les échantillons de catalyseurs d'oxyde d'aluminium purs et additionnés d'ions sodium et sulfate après sulfatation artificielle.

l'adsorption de SO_2 , bien que, dans le processus, les deux éléments H_2S et SO_2 se trouvent en même temps à la surface du catalyseur.

4. Discussion et conclusion

Bien que le procédé Claus soit largement utilisé dans les industries et décrit dans plusieurs publications scientifiques, la cinétique et le mécanisme de ce procédé restent encore faiblement étudiés et beaucoup de questions concernant la nature et le caractère de l'interaction de H_2S avec SO_2 demeurent partiellement résolues.

Les résultats de la présente étude montrent que la surface du catalyseur d'oxyde d'aluminium n'est pas homogène. La non-homogénéité de la surface du catalyseur en SO_2 est supérieure à la non-homogénéité en H_2S . La quantité de l'adsorption stable (irréversible) de H_2S dans les deux premières impulsions est de $0,081 \text{ mol/m}^2$ alors que la quantité de l'adsorption instable (réversible) de H_2S dans les dernières impulsions est de $0,075 \text{ mol/m}^2$.

La quantité de H_2S absorbée réversiblement est désorbée rapidement de la surface du catalyseur. La désorption se passe à la même température que l'adsorption. On peut supposer que la forme de H_2S adsorbée représente l'adsorption molaire de H_2S . Le résultat obtenu pour l'adsorption de H_2S est compatible avec les résultats de la littérature [16–18] correspondant à la chaleur d'adsorption de H_2S , qui varie de 160 à 100 kJ/mol. La quantité d'adsorption stable de SO_2 est plus grande que celle de H_2S . La quantité d'adsorption stable de SO_2 de la troisième impulsion est de $0,22 \text{ mol/m}^2$, alors que celle de l'adsorption stable de H_2S est de $0,075 \text{ mol/m}^2$ lors de la même impulsion.

Les valeurs de l'adsorption instable de H_2S et SO_2 sont sensiblement identiques et sont en accord avec la chaleur d'adsorption de H_2S et SO_2 par le catalyseur d'oxyde d'aluminium. Le résultat obtenu pour l'adsorption de SO_2 est en parfait accord avec les résultats de la littérature [19–21] correspondant à la chaleur d'adsorption de SO_2 , qui varie de 350 à 65 kJ/mol lorsque celle-ci est saturée. Les différentes valeurs de la chaleur d'adsorption sont dues sans doute aux différentes formes d'adsorption de SO_2 à la surface du catalyseur. La différence entre les valeurs concernant les adsorptions stable et instable de H_2S et SO_2 est en accord avec les différentes chaleurs d'adsorption. Pour le cas présent, la quantité de l'adsorption stable de SO_2 est plus grande que la quantité de l'adsorption stable de H_2S , car la surface du catalyseur d'oxyde d'aluminium adsorbe une grande quantité de SO_2 . L'adsorption instable de SO_2 est un dioxyde de soufre adsorbé sous forme moléculaire. L'élimination du SO_2 adsorbé de manière instable survient à 100°C par désorption rapide de la surface du catalyseur.

En comparant les propriétés d'adsorption catalytique du catalyseur d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) pur avec celles du catalyseur d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) augmenté de différents additifs, on peut dire que l'activité catalytique de Al_2O_3 ne varie pas. Il en résulte que toutes les formes de H_2S et SO_2 adsorbées ne prennent pas part à la catalyse. Une partie de ces formes adsorbées n'est pas active. Ceci témoigne de la non-homogénéité de la surface du catalyseur par rapport aux différentes formes d'adsorption de H_2S et SO_2 .

En considérant les données de la littérature et les résultats obtenus au terme de la présente étude, on peut dire qu'après la sulfatation artificielle l'activité catalytique du catalyseur d'oxyde d'aluminium diminue.

Les résultats obtenus permettent de conclure que la vitesse de la réaction d'adsorption est définie principalement par l'adsorption de SO_2 , bien que, dans le processus, H_2S et SO_2 se trouvent en même temps à la surface du catalyseur.

Les quantités de l'adsorption instable de H_2S et SO_2 sont pratiquement identiques. En revanche, la quantité de l'adsorption stable de SO_2 dépasse celle de H_2S . L'introduction de 1 % Na^+ dans le catalyseur diminue l'adsorption de H_2S et SO_2 , mais n'influe pas sur le début de l'activité du catalyseur dans la réaction de Claus.

L'addition de 1 % d'ions sulfate sous forme de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et H_2SO_4 dans le catalyseur n'influence, ni sur l'adsorption de H_2S et SO_2 , ni sur l'activité catalytique du catalyseur d'oxyde d'aluminium. L'introduction de 10 % d'ions sulfate entraîne la diminution de l'adsorption de H_2S et de SO_2 ainsi que de l'activité catalytique de Al_2O_3 dans la réaction de Claus.

Références

- [1] J. Preud'homme, J. Lamotte, J.-C. Lavalley, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1982) 443.
- [2] S. Mota, J.-C. Volta, G. Vorbeck, J.-A. Dalmon, *J. Catal.* 193 (2000) 319.
- [3] G.W. Gamson, R.H. Elkins, *Chem. Eng. Prog.* 49 (1953) 203.
- [4] B.B. Loura, T.G. Alhazov, O. Fioletova, N.S. Amirgouliane, *C. R. Chimie* 7 (2004) 45.
- [5] A.B. Saad, J.-C. Lavalley, Dosage, structure, formation et effet d'empoisonnement des ions sulfate sur l'oxyde d'aluminium, *Catalyse et Environnement*, 7^e Symp. Tech. Phys. Chim. Appl. Catal., 21–26 septembre 1986, pp. 129–133.
- [6] J. Haggin, *Chem. Eng. News* 65 (19) (1987) 29.
- [7] N.A. Gasanova, A.E. Lisofski, T.G. Alhazov, K.Y. Adjamov, *J. Catal.* 99 (1998) 104.
- [8] Brevet français n° 1213976, Rhône-Poulenc, 1986.
- [9] J.A. Logan, M.B. McElroy, *Nature* 281 (5728) (1990) 185.
- [10] P.A. Tesner, M.S. Nemiroski, N. Motilh, *Cinét. Chim. Catal.* 5 (1990) 1232.
- [11] Y. Okamoto, M. Oh-Hara, A. Maerawa, *J. Phys. Chem.* 90 (1996) 2396.
- [12] B.B. Loura, O.J. Fioletova, *Izvestia Vouzov, série Chimie et Technologie chimique* 5 (2001) 69.
- [13] K.G. Miessérov, A.S. Kazankaya, V.A. Pecheline, *Sulphur* 175 (1999) 34.
- [14] T.M. Bekirov, *Chimie industrielle* 256 (1997).
- [15] K.Y. Adjamov, T.G. Alhazov, G.Z.J. Gazan-Zadé, *Cinét. Chim. Catal.* 1343 (1994).
- [16] V.I. Lazarev, T.V. Onopko, O.N. Motilh, *J. Chim. Appl.* 60 (7) (1997) 1465.
- [17] J.-C. Lavalley, A.B. Mohammed Saad, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 980.
- [18] A. Datta, R.G. Cavell, R.W. Tower, Z.M. George, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 443.
- [19] C. Datta Arunabha, G. Ronald, *J. Phys. Chem.* 89 (3) (1985) 454.
- [20] H. Duclusand, J.-M. Millet, S. Borditch, *Appl. Catal.* 200 (2000) 89.
- [21] J.-C. Lavalley, J. Travert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun* 148 (1979).