



HAL
open science

Étude de la cinétique et du mécanisme de sulfuration de ZnO par H₂S

Laure Neveux

► **To cite this version:**

Laure Neveux. Étude de la cinétique et du mécanisme de sulfuration de ZnO par H₂S. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2011. Français. NNT : 2011EMSE0621 . tel-00785650

HAL Id: tel-00785650

<https://theses.hal.science/tel-00785650v1>

Submitted on 6 Feb 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2011EMSE0621

THÈSE

présentée par

Laure NEVEUX

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE ET DU MÉCANISME DE SULFURATION DE ZnO PAR H₂S

Soutenue à Saint-Étienne le 10 octobre 2011

Membres du jury

Président	Christophe GEANTET	Directeur de recherches au CNRS, IRCE Lyon,
Rapporteur	Pierre LEFORT	Villeurbanne
Rapporteur	Frédéric BERNARD	Professeur, Université de Limoges
	Alexandre NICOLAOS	Professeur, Université de Bourgogne, Dijon
		Docteur Ingénieur de recherche, AXENS, Rueil-Malmaison
Directeur de thèse :	Michèle PIJOLAT	Professeur, ENSM, Saint-Etienne
Co-directeur de thèse :	Loïc FAVERGEON	Docteur Enseignant Chercheur, ENSM, Saint-Etienne
Encadrant de thèse :	David CHICHE	Docteur Ingénieur de recherche, IFPEN, Solaize

Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
 A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
 G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
 J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
 E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I
 O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
 P. BURLAT Professeur – Centre G2I
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOLLISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	G2I
BOISSIER	Andras	MR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
BORBELY	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUCHER	Marie-Reine	PR 2	Génie Industriel	DF
BOUDAREL	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BOURGOIS	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
BURLAT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COLLOT	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
COURNIL	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DAUZERE-PERES	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DARRIEULAT	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DECHOMETS	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DESRAYAUD	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DELAFOSSE	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DOLGUI	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRAPIER	Julian	DR 0	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DRIVER	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FEILLET	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FOREST	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORMISYN	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FRACZKIEWICZ	Daniel	MR	Génie des Procédés	SPIN
GARCIA	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GIRARDOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GRAILLOT	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GROSSEAU	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUY	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
GUYONNET	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
INAL	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
KLÖCKER	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LAFOREST	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LERICHE	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LI	George Grégory	PR 1	Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MOLIMARD	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PERIER-CAMBY	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
PINOLI	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
STOLARZ	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
SZAFNICKI	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
THOMAS	Assia		Microélectronique	CMP
TRIA	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VALDIVIESO	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VAUTRIN	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
VRICELLE	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
WOLSKI	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS
XIE				

Glossaire :

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1 ^{ère} classe
PR 2	Professeur 2 ^{ème} classe
MA(MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

Dernière mise à jour le : 13 septembre 2010

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

Remerciements

J'aimerais remercier toutes les personnes qui ont rendu l'accomplissement de ce travail de thèse possible :

Michèle Pijolat, ma directrice de thèse, et Loïc Favergeon, mon co-directeur de thèse, pour avoir encadré ce travail de thèse et m'avoir apporté leurs compétences scientifiques. Ils ont toujours su trouver du temps pour m'aider dans ce travail notamment à l'aide de nombreux échanges de mails ou encore au cours de discussions scientifiques riches.

L'ensemble du personnel du département PRESSIC (Procédés et REactivité des Systèmes Solide-Gaz, Instrumentation et Capteurs) de l'Ecole des mines de Saint-Etienne et en particulier, Michel Soustelle, Véronique Peres, Eric Serris et Lydie Rouchon pour les nombreuses discussions scientifiques au cours des réunions d'équipe mensuelles.

Denis Guillaume, directeur de direction Catalyse et Séparation de l'IFP Energies nouvelles, et Alain Méthivier, chef du département Séparation, pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse au sein de son département.

David Chiche, mon encadrant IFP Energies nouvelles, pour avoir encadré mon travail, pour son intérêt constant, pour s'être investi dans ce travail de thèse, pour ses conseils et compétences scientifiques mais aussi rédactionnels.

Delphine Bazer-Bachi, ma co-encadrante de thèse IFP Energies nouvelles, pour m'avoir apportée une aide précieuse concernant la synthèse des solides ainsi que pour avoir suivi ma thèse.

Javier Perez-Pellitero pour s'être investi dans ce travail et avoir rendu la modélisation cinétique finale de la réaction possible.

Olivier Delpoux pour m'avoir permis de caractériser des solides par spectroscopie UV solide et m'avoir initié à la technique de résonance paramagnétique électronique (RPE).

Jean-Pierre Reyt pour m'avoir aidé lors de l'installation de la thermobalance et pour son support technique durant ces trois années de thèse.

Les personnes du service analyse de l'IFP Energies nouvelles, en particulier, Anne-Sophie Gay, Florent Moreau et Anne-Lise Taleb pour la microscopie électronique et Isabelle Clemençon pour la diffraction des rayons X.

Je tiens également à remercier les autres doctorants du département, Linh Ho Ngoc, Edder Garcia, Nabil El-Hadri, Laurent Gueudré, David Peralta et Vincent Girard ainsi que mes collègues, Perrine Desbois, Lomig Hamon, Marie-Olive Clarté, Claire Labadens, Kader

Lettat, Nicolas Piegay et Xavier Saupin pour leur soutien et amitié et l'ensemble des personnes du département Séparation pour m'avoir accueillie chaleureusement au sein de leur équipe.

Enfin, je remercie Pierre Lefort, Frédéric Bernard, Christophe Geantet, et Alexandre Nicolaos d'avoir accepté de faire partie de mon jury et d'examiner ces travaux de thèse.

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1. ETAT DE L'ART ET OBJECTIFS.....	7
1. CONTEXTE	11
1.1. Introduction.....	11
1.2. Procédés de fabrication de biocarburants de seconde génération	11
1.3. Techniques de désulfuration du gaz de synthèse	13
1.4. Comparaison des différents oxydes pour la désulfuration	14
2. DIFFÉRENTS MODÈLES DE RÉACTION GAZ-SOLIDE	16
2.1. Transformation chimique de grains non poreux.....	16
2.2. Transformation au sein d'un agglomérat poreux de grains	22
3. RÉACTION DE SULFURATION DE ZNO	25
3.1. Propriétés de l'oxyde de zinc.....	25
3.2. Propriétés des sulfures de zinc	26
3.2.1. Sphalérite.....	27
3.2.2. Wurtzite	27
3.2.3. Transformation de phase	28
3.3. Thermodynamique de la réaction de sulfuration du ZnO	30
3.4. Etudes de procédés et développement de masses de captation.....	32
3.5. Etudes cinétiques	33
3.6. Influence des pressions partielles des gaz intervenant lors de la réaction.....	36
3.7. Influence de la taille des particules	37
3.8. Mécanisme de sulfuration de ZnO	37
4. BILAN DE L'ÉTAT DE L'ART.....	40
5. OBJECTIFS ET MÉTHODOLOGIE.....	41
RÉFÉRENCES	42

CHAPITRE 2. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA SULFURATION DE ZNO.....	49
1. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES SOLIDES ÉTUDIÉS	53
1.1. Préparation des solides	53
1.2. Caractérisation des solides	54
2. OBTENTION DES COURBES CINÉTIQUES DE SULFURATION	57
2.1. Thermogravimétrie	57
2.2. Test du cas limite de germination ou de croissance.....	61
2.3. Test d'affinité.....	64
2.4. Influence de la pression partielle des gaz	67
2.4.1. Influence de la pression partielle de H ₂ S	68
2.4.2. Influence de la pression partielle de H ₂ O	70
2.5. Influence de la température.....	72
2.6. Correction des courbes de vitesses expérimentales	75
3. CARACTÉRISATIONS DES SOLIDES SULFURÉS	82
3.1. Caractérisations par microscopie électronique	82
3.2. Interprétation des caractérisations par microscopie électronique.....	88
3.3. Etude de la surface spécifique et de la porosité	90
3.4. Etude des phases cristallines présentes.....	92
3.4.1. Diffraction des rayons X.....	92
3.4.2. Diffraction des électrons.....	96
3.4.3. Spectroscopie UV solide	97
3.4.4. Synthèse des résultats	100
4. CONCLUSION.....	101
RÉFÉRENCES	103

CHAPITRE 3. MODELISATION CINETIQUE.....	107
1. DÉTERMINATION DU MÉCANISME ET DU RÉGIME LIMITANT DE LA RÉACTION.....	111
1.1. Vérification de l'hypothèse de l'étape limitante : test du $\phi \cdot S_m$	111
1.2. Mécanismes de diffusion possibles dans ZnS.....	115
1.3. Etapes élémentaires de la réaction.....	116
1.4. Calcul des lois de ϕ	119
1.5. Détermination du régime limitant	122
1.5.1. Régime limitant d'interface externe avec désorption de H ₂ O.....	124
1.5.2. Régime mixte d'interface externe avec désorption de H ₂ O et diffusion des atomes d'oxygène	130
2. ETABLISSEMENT DE L'EXPRESSION DE LA VITESSE DE SULFURATION	135
2.1. Expression de la vitesse de sulfuration	135
2.2. Comparaison entre vitesses expérimentales et calculées.....	141
2.3. Discussion du test du $\phi \cdot S_m$	146
2.4. Interprétation de l'écart entre vitesses expérimentales et calculées	149
2.5. Modélisation de la germination-croissance des cavités	150
2.5.1. Expression générale de la vitesse de la réaction pour un modèle de germination-croissance	152
2.5.2. Modèle de Mampel.....	154
2.5.3. Simulations du modèle de Mampel par la méthode de Monte-Carlo	157
2.6. Détermination des fonctions ϕ_c et γ	159
2.7. Discussion sur le modèle cinétique.....	167
3. CONCLUSIONS	171
RÉFÉRENCES	173
CONCLUSION GENERALE.....	175
ANNEXES.....	181

Introduction générale

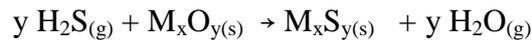
Afin de réduire notre dépendance énergétique vis-à-vis du pétrole et contribuer à préserver l'environnement, la diversification des ressources énergétiques est plus que jamais une priorité. Cette diversité s'appuie en particulier sur l'élaboration de nouveaux biocarburants, issus de source ligno-cellulosique (résidus agricoles), dits de deuxième génération obtenus selon les procédés "BTL" (pour "Biomass To Liquid"). Comparés à leurs prédécesseurs de première génération, qui produisaient du carburant à partir d'huiles végétales (filère en compétition avec l'industrie alimentaire), ceux-ci apparaissent plus en phase avec une optique de développement durable, notamment concernant la conservation des ressources naturelles, l'élimination et la valorisation des déchets. De manière plus générale, la chaîne "XTL" (pour "X = Biomass, Coal ou Gas To Liquid") vise à convertir les résidus agricoles lignocellulosiques, le charbon ou le gaz naturel en carburant. La voie "XTL" thermochimique suppose une première étape de gazéification en un gaz de synthèse, mélange de CO et H₂. Après purification, ce gaz de synthèse subit la réaction de Fischer-Tropsch conduisant au carburant liquide pour moteur diesel.¹

A noter qu'il existe également une voie enzymatique qui permet d'obtenir des biocarburants de seconde génération pour moteur essence, le bioéthanol, à partir d'amidon, de cellulose ou de lignine hydrolysés.²

Pour la filière thermochimique, H₂S est un poison majeur pour les catalyseurs utilisés, et doit donc être éliminé. Dans ces procédés, les conditions opératoires, en particulier la température, peuvent couvrir une plage de fonctionnement importante (200°C - 600°C). Les techniques d'élimination de H₂S sont nombreuses, telles que l'adsorption ou la réaction sur un solide, l'oxydation catalytique, l'absorption par des solutions liquides (amines, complexes de fer, méthanol, solvants physiques, solvants mixtes...)³.

Dans le cas des filières citées, les spécifications sur les composés soufrés sont sévères, de l'ordre du ppb mol. pour le procédé Fischer-Tropsch. Les compositions types des gaz de synthèse issus de la biomasse ainsi que leur spécification sont fonction de leur utilisation, (synthèse Fischer-Tropsch, pile à combustible). Compte tenu des concentrations en entrée (quelques dizaines ou centaines de ppm vol.) et des températures relativement importantes (200 - 600°C), les procédés utilisent, la plupart du temps, des masses de captation à base d'oxydes métalliques.

La réaction de sulfuration correspondante est la suivante :



où M_xO_y représente l'oxyde métallique utilisé, et M_xS_y le sulfure métallique produit par la réaction.

Le passage de la phase oxyde à la phase sulfure d'un métal doit permettre d'effectuer le stockage de soufre dans des proportions élevées, puisque les capacités peuvent être de l'ordre de la dizaine voire de la centaine de milligrammes de soufre par gramme de solide.

Expérimentalement, dans le cas d'un matériau de composition donnée, on observe un taux de sulfuration variable entre les solides selon leurs caractéristiques physico-chimiques (taille des cristaux, surface spécifique, porosité, traitement thermique subi par le matériau...). Par conséquent, un gain appréciable pourrait être obtenu compte tenu de la capacité théorique liée à la stœchiométrie de la réaction.

Différentes étapes réactionnelles sont envisagées pour expliquer la réaction de sulfuration, comme par exemple, pour le processus de croissance, durant la phase de sulfuration par H_2S :

- l'adsorption de H_2S et la désorption de H_2O à la surface de la phase sulfure,
- la diffusion d'espèces (par des lacunes, en position interstitielle) dans la couche de sulfure formée,
- des réactions d'interface interne (oxyde/sulfure) et externe (sulfure/surface).

De façon générale, la littérature scientifique portant sur la captation de H_2S par des oxydes métalliques est abondante, en particulier, par des oxydes de cuivre, de manganèse, de molybdène, de zinc ou encore de fer. On peut ajouter que, parmi les oxydes métalliques étudiés, l'oxyde de zinc a fait l'objet de très nombreuses études, que ce soit seul ou associé à d'autres oxydes, en fonction de propriétés recherchées comme par exemple la stabilité thermique. Cependant, aucune étude ne décrit les différentes étapes élémentaires du mécanisme de sulfuration. De plus, les lois de vitesse proposées ne sont pas déduites de l'écriture du mécanisme et de la détermination d'une étape limitante.

L'objectif principal de ce travail de thèse est donc de comprendre le mécanisme de la réaction de sulfuration de ZnO par H_2S . Ce mécanisme est composé d'une germination et d'une croissance, avec plusieurs étapes élémentaires, et peut être déterminé en utilisant les

outils et modèles de la cinétique hétérogène gaz/solide. Ce travail a pu être réalisé grâce à une collaboration IFP Energies nouvelles (IFPEN) - Centre SPIN de l'Ecole des mines de Saint-Etienne, et les expériences en laboratoire ont été effectuées à l'IFPEN à Solaize. A partir de la description du solide par ses éléments de structure incluant les défauts ponctuels, on pourrait éventuellement imaginer quels traitements sont nécessaires pour accélérer la vitesse de réaction et améliorer la capacité apparente de sulfuration du solide.

Dans un premier chapitre, un état de l'art de la réaction de sulfuration sera présenté puis les objectifs de la thèse seront exposés. Le second chapitre présentera les résultats expérimentaux avec les courbes cinétiques de sulfuration ainsi que les caractérisations des matériaux avant et après sulfuration avec une discussion des résultats. Enfin, dans le troisième chapitre, des tests de cinétique hétérogène seront exposés, un mécanisme de sulfuration du ZnO sera proposé et l'étape limitante de la réaction sera déterminée. De plus, l'établissement d'un modèle de vitesse pour représenter la réaction sera également présenté.

Références

1. Kohl, A.; Nielsen, R. Gas purification **1997**, *Gulf Publishing*.
2. Balat, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review *Energy Conversion and Management* **2011**, 52 (2), 858-875.
3. Torres, W.; Pansare, S. S.; Goodwin, J. G. Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from Biomass gasification gas *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **2007**, 49 (4), 407-456.

1. CONTEXTE	11
1.1. Introduction.....	11
1.2. Procédés de fabrication de biocarburants de seconde génération	11
1.3. Techniques de désulfuration du gaz de synthèse	13
1.4. Comparaison des différents oxydes pour la désulfuration	14
2. DIFFERENTS MODELES DE REACTION GAZ-SOLIDE	16
2.1. Transformation chimique de grains non poreux.....	16
2.2. Transformation au sein d'un agglomérat poreux de grains	22
3. REACTION DE SULFURATION DE ZNO	25
3.1. Propriétés de l'oxyde de zinc.....	25
3.2. Propriétés des sulfures de zinc	26
3.2.1. Sphalérite.....	27
3.2.2. Wurtzite.....	27
3.2.3. Transformation de phase	28
3.3. Thermodynamique de la réaction de sulfuration du ZnO	30
3.4. Etudes de procédés et développement de masses de captation.....	32
3.5. Etudes cinétiques.....	33
3.6. Influence des pressions partielles des gaz intervenant lors de la réaction.....	36
3.7. Influence de la taille des particules	37
3.8. Mécanisme de sulfuration de ZnO.....	37
4. BILAN DE L'ETAT DE L'ART.....	40
5. OBJECTIFS ET METHODOLOGIE.....	41
RÉFÉRENCES	42

1. Contexte

1.1. Introduction

La chaîne "XTL" (pour "X = Biomass, Coal ou Gas To Liquid"), vise à convertir la biomasse (résidus agricoles), le charbon ou le gaz naturel en carburant. Ce procédé met en œuvre un gaz de synthèse, mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone obtenu lors d'une première étape de gazéification. Ce gaz subit ensuite la réaction de Fischer-Tropsch (FT) qui conduit, selon une réaction catalytique, à la formation d'hydrocarbures synthétiques potentiellement utilisables comme carburant.¹

Or ce gaz contient de nombreuses impuretés, dont du soufre sous forme de H₂S (de 20 à 200 ppm pour la voie "BTL" et jusqu'à 1000 ppm pour la voie "CTL"), qui est un gaz très corrosif et toxique.^{2,3} Ce gaz peut alors endommager les catalyseurs utilisés pour la synthèse de FT, très sensibles. De ce fait, les spécifications en soufre requises en entrée de l'unité FT sont particulièrement sévères (< 10 ppb), et la mise en œuvre de procédés d'épuration des gaz les plus efficaces possibles est nécessaire.

Parmi les procédés de purification mis en œuvre, une première étape de type lavage sur solvant (de type amine par exemple) permet d'éliminer grossièrement H₂S présent, sans attendre les spécifications requises.

La désulfuration dite "profonde" du gaz de synthèse peut être réalisée à l'aide de masses de captation composées d'oxydes métalliques. Le sulfure métallique formé peut ensuite être régénéré sous atmosphère oxydante afin de reformer l'oxyde métallique.

A l'heure actuelle, de nombreux procédés industriels de désulfuration mettent en œuvre ce type de réaction, sans que les mécanismes de la réaction de sulfuration n'aient pour autant été correctement décrits.

1.2. Procédés de fabrication de biocarburants de seconde génération

Le procédé "BTL" est un procédé de fabrication de biocarburants de seconde génération, permettant de produire du carburant à partir de matériaux organiques non fossiles, comme la biomasse non destinée à l'industrie agro-alimentaire. La 1^{ère} étape est la

gazéification, elle permet de convertir des matières carbonées comme le charbon, la biomasse, ou les résidus pétroliers lourds en monoxyde de carbone et en hydrogène par réaction de la matière première avec une quantité contrôlée d'oxygène à des températures très élevées.⁴ Il s'agit d'une réaction d'oxydation partielle. La composition des principaux éléments présents dans la biomasse est présentée dans le Tableau 1. 1. Le gaz produit est appelé gaz de synthèse. Selon la technologie de gazéification employée, la réaction a lieu entre 900 et 1400°C :

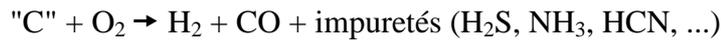


Tableau 1. 1 : Composition des principaux éléments de la biomasse (% massique).²

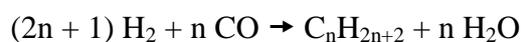
<i>C</i>	<i>H</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>Cl</i>	<i>S</i>
35-53	5 - 6	32 - 43	0,1 - 1,4	0,01 - 0,08	0,02 - 0,5

Le gaz de synthèse obtenu contient beaucoup d'impuretés comme des composés aromatiques, du sulfure d'hydrogène, de l'ammoniac, des composés halogénés ou soufrés... Certaines impuretés restent dans les cendres tandis que d'autres sont gazeuses. Les concentrations de certaines impuretés du gaz de synthèse pour la voie "BTL" sont présentées dans le Tableau 1. 2.

Tableau 1. 2 : Concentration de quelques impuretés dans le gaz de synthèse pour la voie "BTL".²

<i>goudrons (aromatiques)</i>	<i>ammoniac</i>	<i>sulfure d'hydrogène</i>
1 - 150 g.Nm ⁻³	1000 - 14000 ppm	20 - 200 ppm

L'invention du procédé Fischer-Tropsch date de 1923, qui correspond à la date de dépôt du premier brevet attribué à deux chercheurs allemands, Franz Fischer et Hans Tropsch, travaillant pour le Kaiser Wilhelm Institut (Allemagne) à l'époque dédié à la valorisation du charbon.¹ La réaction de Fischer-Tropsch est une réaction catalytique entre le monoxyde de carbone et l'hydrogène menant à la formation d'hydrocarbures :

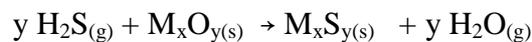


L'intérêt de cette réaction est de produire du carburant liquide synthétique à partir d'une autre source d'énergie que le pétrole. Les catalyseurs habituellement utilisés sont à base

de fer ou de cobalt entre autres, en fonction des conditions opératoires choisies pour la réaction (rapport H_2/CO , température, ...). Cependant ces catalyseurs peuvent être endommagés par des impuretés présentes dans le gaz de synthèse. Ils sont notamment très sensibles au soufre.¹ Le gaz de synthèse doit donc être purifié. Cette purification peut être effectuée selon différents procédés : lavages sur solvants pour enlever les gaz acides et certaines impuretés, craquage catalytique pour les goudrons, décomposition thermique pour l'ammoniac et élimination ultime du soufre présent principalement sous forme H_2S par réaction avec des oxydes métalliques.

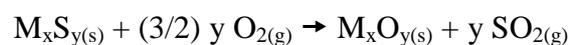
1.3. Techniques de désulfuration du gaz de synthèse

La concentration en soufre (principalement sous forme H_2S et de sulfure de carbonyle COS) dans le gaz de synthèse est de l'ordre de quelques centaines de ppm, pour la voie "BTL", dans la plupart des cas. Une prédésulfuration est alors nécessaire afin d'éliminer une grande partie de H_2S à l'aide d'un procédé facilement régénérable. Il s'agit généralement d'un lavage sur solvants chimiques (tels que des amines) ou physiques (tel que le méthanol).⁵ Cette première étape peut être suivie par une purification à l'aide de catalyseurs pour enlever le COS, l'acide cyanhydrique ou encore le mercure. Puis, la désulfuration finale du gaz, afin d'obtenir des teneurs en H_2S très faibles dans le gaz de synthèse, se fait généralement à l'aide de masses de captation sous forme d'oxydes métalliques. L'oxyde est sulfuré par H_2S selon la réaction :



où M représente un élément métallique.

La réaction se fait généralement à des températures comprises entre 100 et 600°C. L'oxyde sulfuré peut éventuellement être régénéré selon une réaction d'oxydation telle que :



Les critères de choix de l'oxyde métallique sont principalement une constante d'équilibre élevée pour la réaction de sulfuration et une cinétique rapide. Il doit avoir une grande sélectivité par rapport au soufre de façon à minimiser d'éventuelles réactions parasites. Il doit également résister à la réduction par l'hydrogène.

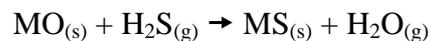
1.4. Comparaison des différents oxydes pour la désulfuration

De nombreux oxydes métalliques sont utilisés pour la désulfuration du gaz de synthèse. Ces oxydes ont été largement comparés dans la littérature de manière à déterminer les meilleurs candidats pour la réaction.

Westmoreland et al. ont effectué un screening sur des critères thermodynamiques parmi 28 solides et ont sélectionné 11 oxydes (à base de Fe, Zn, Mo, Mn, V, Ca, Sr, Ba, Co, Cu et W) comme étant ceux qui présentent le meilleur potentiel pour la sulfuration de 400 à 1500°C.⁶

Les variations d'enthalpie libre de réaction à 300°C pour la sulfuration de différents oxydes métalliques ont été calculées à partir des entropies et enthalpies de formation des réactifs et des produits à 25°C.⁷ Ces valeurs ainsi calculées sont synthétisées dans le Tableau 1.3.

La réaction considérée est du type :



où M représente un élément métallique.

Tableau 1. 3 : Valeurs des constantes thermodynamiques pour les réactions de sulfuration de quelques oxydes métalliques (les valeurs de ΔG°_r à 300°C ont été calculées à partir des valeurs de ΔH°_r et S°_r de la littérature).⁷

<i>Métal</i>	<i>Oxyde</i>	<i>Sulfure</i>	ΔH°_r (kJ.mol ⁻¹)	S°_r (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG°_r à 300°C (kJ.mol ⁻¹)
Ca	CaO	CaS	-59	1	-59,57
Ti	TiO ₂	TiS ₂	314	12,3	306,95
Mn	Mn ₃ O ₄	MnS ₂	-135	-73	-93,17
Fe	FeO	FeS	-56,2	-16,1	-46,97
	Fe ₃ O ₄	FeS ₂	-243	-206	-124,96
Ru	RuO ₂	RuS ₂	-356	-47	-329,07
Co	CoO	Co ₃ S ₄	-289	-101	-231,13
Ni	NiO	Ni ₃ S ₄	-225	-54	-194,06
Cu	CuO	CuS	-119	7	-123,01
Pb	PbO	PbS	-100	9	-10,52
Zn	ZnO	ZnS cub.	-76	-3	-74,43
		ZnS hex.	-9,8	81,6	-56,56

Un classement de ces solides peut être réalisé en fonction de la faisabilité thermodynamique de la réaction de sulfuration. Ainsi, plus la variation d'enthalpie libre de réaction est négative, plus la réaction est thermodynamiquement favorisée. Les oxydes simples peuvent alors être classés par leur capacité à permettre une réaction de sulfuration favorisée, par ordre croissant (réaction la moins favorisée vers la plus favorisée thermodynamiquement) :



Parmi les oxydes métalliques d'intérêt, l'oxyde de zinc semble bien adapté pour la sulfuration par H₂S. Cet oxyde a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature concernant son application pour la désulfuration des gaz. Il est aussi très largement utilisé à l'échelle industrielle, en raison de l'absence de réaction parasite avec les autres composés

gazeux éventuellement présents tels que l'hydrogène (pas de réaction de réduction en dessous de 500°C environ), ainsi que pour des critères économiques.

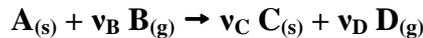
L'oxyde de zinc a donc été choisi comme solide modèle pour cette étude. Il se sulfure selon la réaction :



2. Différents modèles de réaction gaz-solide

2.1. Transformation chimique de grains non poreux

La cinétique hétérogène peut s'appliquer à plusieurs types de transformation des solides : précipitation de phase, décomposition, oxydation, réduction... Le cas général d'une réaction gaz-solide se produisant selon l'équation suivante sera considéré dans ce paragraphe 2 :



où A et C représentent des solides,

B et D représentent des gaz,

ν_i représente le coefficient stoechiométrique du composé i.

L'avancement de la réaction ξ est défini par rapport à A et C respectivement selon :

$$\xi_A = n_0 - n_A$$

$$\xi_C = n_0 - n_C$$

n_0 étant la quantité initiale de A, n_A et n_C les quantités respectives de solide A et C à un instant t.

La vitesse absolue de la réaction est définie par la dérivée de l'avancement ξ par rapport au temps et s'exprime en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$. Cependant, le degré d'avancement α est plus couramment employé. Dans le cas d'une transformation en régime stationnaire, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas d'accumulation des intermédiaires réactionnels, les avancements par rapport aux solides A et C sont égaux d'où :

$$\alpha = \frac{\xi_A}{n_0} = 1 - \frac{n_A}{n_0} = \frac{\xi_C}{n_0} = \frac{n_C}{\nu_C n_0}$$

Le degré d'avancement α est donc un nombre compris entre 0 et 1.

La vitesse de réaction est définie comme la dérivée du degré d'avancement par rapport au temps, elle s'exprime en s^{-1} et est donc caractérisée par :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{n_0} \frac{d\xi_A}{dt}$$

Afin de déterminer par la suite des lois de vitesses, il est utile de déterminer des relations entre volumes V_A et V_C des phases des solides A et C et le degré d'avancement α :

Soient V_{mC} le volume molaire du solide C et V_{mA} le volume molaire du solide A, alors :

$$\alpha = \frac{V_C}{\nu_C n_0 V_{mC}} \text{ et par conséquent } \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\nu_C n_0 V_{mC}} \frac{dV_C}{dt}$$

De même par rapport au solide A :

$$\alpha = 1 - \frac{V_A}{n_0 V_{mA}} \text{ et par conséquent } \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{n_0 V_{mA}} \left(- \frac{dV_A}{dt} \right)$$

Un coefficient d'expansion volumique z associé à la réaction gaz-solide peut être défini comme ci-dessous :

$$z = \frac{\nu_C V_{mC}}{V_{mA}}$$

Si z est supérieur à 1, le volume du solide augmente pendant la réaction, et inversement il diminue si z est inférieur à 1.

Les transformations gaz-solide sont définies par deux processus distincts, la germination et la croissance.⁸

La germination est l'apparition, à partir de la phase initiale A, de petits domaines de la nouvelle phase C, appelés germes. Ce phénomène se produit en surface pour des réactions gaz-solide. La croissance est le développement d'un germe après son apparition, de manière à faire croître la phase C aux dépens de la phase A.

Ces deux processus sont fondamentalement différents car les germes apparaissent alors que seule la phase A existe. Au contraire, la croissance fait intervenir les deux phases A et C et une interface entre A et C est présente. Par conséquent, les zones réactionnelles à considérer pour les mécanismes de germination et de croissance sont différentes. Si les mécanismes de croissance sont assez bien connus, les mécanismes de germination sont encore plutôt méconnus.

Les germes apparaissent à la surface d'un grain et se développent laissant la surface libre S_L pour l'apparition de nouveaux germes. Au cours du temps S_L va donc diminuer. La vitesse de germination peut alors s'écrire :

$$\frac{d\xi_g}{dt} = \phi_g S_L \text{ (mol.s}^{-1}\text{)}$$

avec ϕ_g la réactivité surfacique de germination (mol.m⁻².s⁻¹)

Cependant, la fréquence surfacique de germination γ est plutôt utilisée. En effet, la quantité de C contenue dans un germe n_{cg} est très petite et inconnue. La fréquence surfacique de germination est définie selon l'expression suivante :

$$\gamma = \phi_g S_L \frac{1}{n_{cg} S_L} = \frac{\phi_g}{n_{cg}} \text{ (nombre de germes.m}^{-2}\text{.s}^{-1}\text{)}$$

La croissance est caractérisée par la réactivité surfacique de croissance ϕ (mol.s⁻¹.m⁻²). Il existe deux familles de modèles pour ces transformations gaz-solide : les cas limites, où la croissance ou la germination est considérée comme instantanée par rapport à l'autre processus, et les cas complexes où il faut tenir compte des deux processus simultanément. Dans le cas d'un cas limite, le comportement de chaque particule est le même pour un ensemble de grains, alors que dans le cas d'un cas complexe, chaque particule évolue de manière indépendante au sein de la poudre.

Une réaction chimique mettant en jeu un solide résulte la plupart du temps d'une germination puis d'une croissance composée d'une succession d'étapes élémentaires se déroulant dans une ou plusieurs zones réactionnelles : surface interne ou externe, volume de diffusion (Cf. Figure 1. 1). Ce sont ces étapes qui en constituent le mécanisme de croissance.

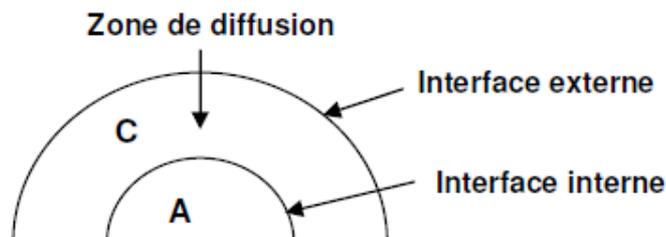


Figure 1. 1 : Description des zones réactionnelles au cours de la croissance. A et C représentent deux solides dans la réaction : $A_{(s)} + B_{(g)} \rightarrow C_{(s)} + D_{(g)}$.

Pour une réaction globale se décomposant en étapes élémentaires, il est possible d'exprimer la vitesse par celle de l'étape la plus lente du mécanisme réactionnel. La vitesse d'une réaction la plus couramment employée dans la littérature est l'équation $da/dt = k.f(\alpha)$. Cependant cette écriture est restrictive car k varie généralement uniquement avec la température selon une loi d'Arrhenius et $f(\alpha)$ dépend forcément du degré d'avancement. Une autre écriture de la vitesse de réaction moins restrictive que celle utilisée habituellement a été proposée.⁸ En effet, la vitesse de la réaction peut s'écrire sous la forme du produit de la fonction réactivité surfacique de croissance ϕ ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$), qui dépend de la pression partielle des gaz et de la température, et d'une fonction d'espace S_m ($\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$), qui dépend des caractéristiques du matériau et de la zone géométrique dans laquelle se déroule l'étape limitante de la réaction selon l'Equation 1.1 :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi(T, P_i).S_m(t) \quad (s^{-1}) \quad \text{Equation 1. 1}$$

Ces fonctions ϕ et S_m sont plus générales que k et $f(\alpha)$ dans l'équation $da/dt = k.f(\alpha)$. car ϕ n'est pas contraint de varier avec la température selon la loi d'Arrhenius, et permet de rendre compte des variations de la vitesse avec les pressions partielles des gaz réactifs et produits. De plus, S_m ne dépend pas nécessairement du degré d'avancement de la réaction.

La validation de l'écriture de la vitesse selon l'Equation 1.1 et l'hypothèse de l'étape limitante peut s'effectuer expérimentalement par des tests cinétiques par thermogravimétrie.⁹ La validation de la prise en compte d'un seul des deux processus (germination ou croissance) peut également s'effectuer par le même type de test.¹⁰ Ces tests reposent sur le principe de décrochements en pression ou en température lors de la réaction. Ils ont été déjà largement utilisés dans de nombreuses études de transformation gaz-solide.¹¹⁻¹⁵

Si la fonction ϕ permet de décrire le modèle physico-chimique de la réaction, c'est-à-dire l'évolution de la vitesse de la réaction avec la température et les pressions partielles des gaz, la fonction S_m correspond aux variations de la vitesse en fonction du temps, soit au modèle géométrique qui dépend de la géométrie et des dimensions du solide initial ainsi que de la zone réactionnelle où se déroule l'étape élémentaire limitant la vitesse de la réaction. Afin de déterminer ce modèle géométrique, il est nécessaire de connaître le sens de la croissance du produit formé.

Le sens de développement du produit formé peut être externe ou interne selon la nature des espèces impliquées dans la croissance et leur sens de diffusion dans la couche de produit (Cf. Figure 1. 2).

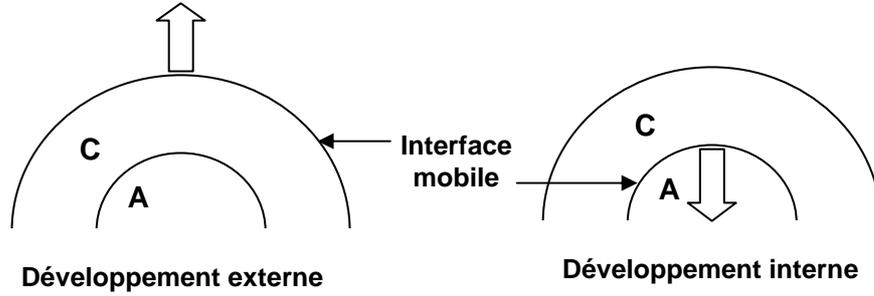


Figure 1. 2 : Sens de développement interne ou externe au cours de la croissance. A et C représentent deux solides dans la réaction : $A_{(s)} + B_{(g)} \rightarrow C_{(s)} + D_{(g)}$.

D'autre part, après la formation d'un germe de produit sur la surface du solide, la croissance peut être anisotrope ($v_{\text{tangentielle}} \gg v_{\text{radiale}}$), c'est-à-dire se produire avec formation d'une couronne de produit tout autour du solide de départ, ou bien elle peut être isotrope et le produit va croître avec la même vitesse dans toutes les directions (Cf. Figure 1. 3).

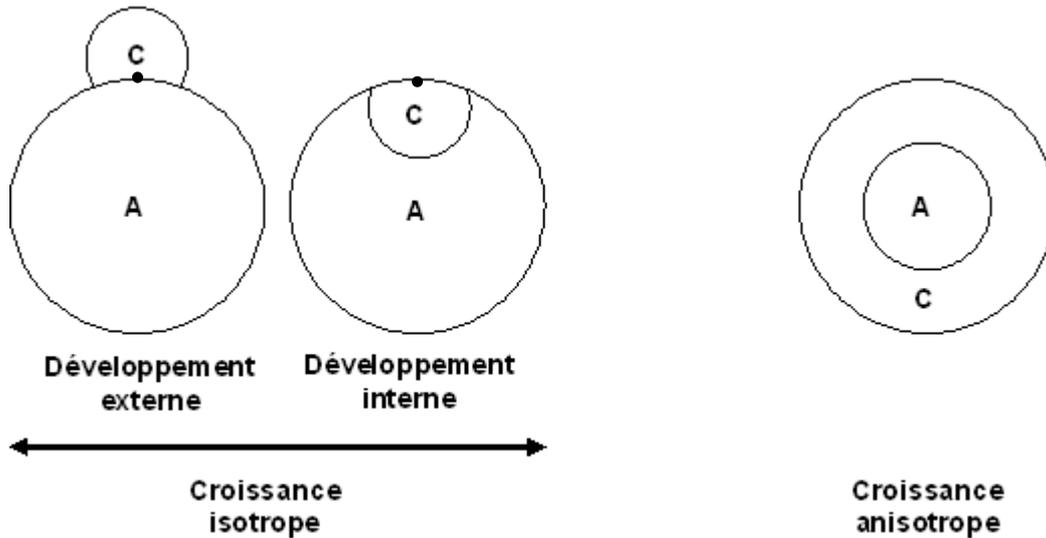


Figure 1. 3 : Illustrations des processus de croissance isotrope ou anisotrope. A et C représentent deux solides dans la réaction : $A_{(s)} + B_{(g)} \rightarrow C_{(s)} + D_{(g)}$.

Cependant, le modèle à cœur rétrécissant décrit par *Szekely et al.*¹⁶ est le plus largement utilisé dans la littérature pour représenter les réactions gaz-solide (Cf. Figure 1. 4). Il s'agit en fait d'un cas particulier de transformation chimique en cas limite, avec une germination considérée comme instantanée, et une croissance anisotrope du produit de la réaction avec développement interne. Il s'agit donc d'un modèle particulier nécessitant la validation préalable d'hypothèses sur le mécanisme de la réaction.

Le produit de la réaction C peut former une couche autour de la particule réactive A. Selon ce modèle, lors de la réaction, le cœur composé de solide A qui n'a pas encore réagi diminue en taille. La taille globale de la particule peut changer ou non, en fonction des volumes molaires relatifs des phases solides réactive et produite et donc du coefficient d'expansion volumique z de la réaction. Le produit formé peut être poreux ou non, mais dans tous les cas le gaz doit être capable de diffuser à travers la couche de produit formé (diffusion à travers les pores pour les solides poreux ou diffusion d'atomes par l'intermédiaire de défauts ponctuels pour les solides non poreux). La vitesse de réaction peut être contrôlée par la réaction chimique ou par la diffusion. Lorsque la réaction chimique et la diffusion présentent des résistances comparables, les contributions de ces deux processus peuvent être considérées simultanément. Le transport de matière à l'extérieur de la particule a habituellement une résistance faible et n'influence pas la vitesse de réaction globale.

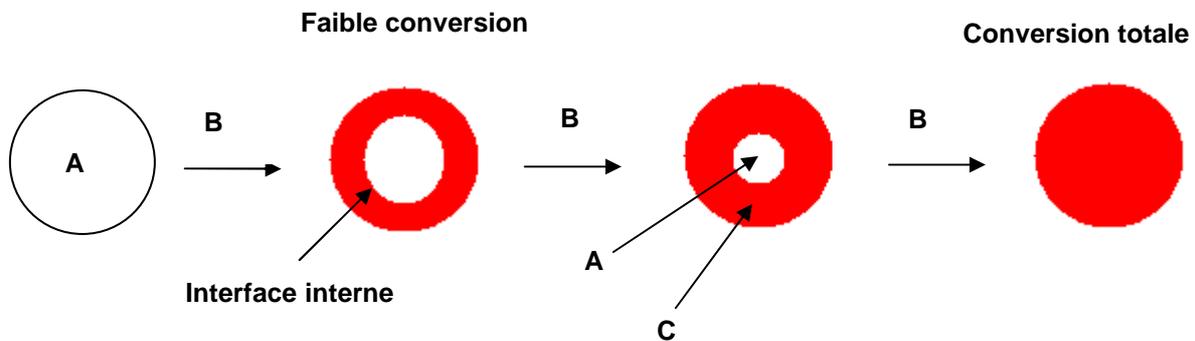


Figure 1. 4 : Représentation schématique du modèle à cœur rétrécissant pour une réaction gaz-solide¹⁶ :
 $A_{(s)} + B_{(g)} \rightarrow C_{(s)} + D_{(g)}$.

Les principales hypothèses du modèle à cœur rétrécissant sont les suivantes :

- le solide est non poreux,
- la particule présente une forme sphérique,
- la réaction est du premier ordre par rapport au gaz réactif,

- la germination est instantanée par rapport à la croissance du produit,
- la croissance du produit a lieu avec un développement interne,
- la pression partielle du gaz réactif est constante lors de la réaction,
- la température de la particule est constante lors de la réaction.

Pour la réaction de sulfuration de ZnO, le modèle à cœur rétrécissant est souvent utilisé dans la littérature pour modéliser la réaction.¹⁷⁻²⁰ Cependant, l'utilisation de ce modèle nécessite la validation des hypothèses décrites ci-dessus, en particulier, une croissance interne du produit formé avec par conséquent diffusion des espèces de l'interface externe du solide produit vers l'interface interne solide initial/produit. La validation de ces hypothèses nécessite donc des vérifications expérimentales et des caractérisations des solides avant et après sulfuration.

2.2. Transformation au sein d'un agglomérat poreux de grains

Dans la littérature, les réactions gaz-solide sont souvent étudiées pour un ensemble de grains poreux, où la diffusion du gaz entre les particules de solide poreux est prise en compte, et non pour un seul grain de réactif.

Des modèles décrivant les réactions gaz-solide en prenant en compte la porosité du milieu granulaire sont largement décrits dans la littérature.¹⁶ Une étude de *Afshar Ebrahimi et al.*²¹ liste quelques-uns de ces modèles, les plus couramment employés étant détaillés ci-dessous.

Ces modèles, souvent basés sur le modèle à cœur rétrécissant, sont plus complexes car ils prennent en compte la porosité entre les particules au sein d'un agrégat ou d'une pastille. Le modèle du grain, initialement basé sur les travaux de *Sohn et al.*²², considère un solide initial composé d'un grand nombre de petites particules sphériques de même rayon et non poreuses. Par la suite, le phénomène de frittage a été également pris en compte dans le modèle (*Cf. Figure 1. 5*).²³

Quand la réaction commence, la taille des grains va augmenter du fait de la conversion et du frittage. Le grand nombre de petites particules est remplacé au fur et à mesure par des particules de plus grand diamètre et donc par un nombre plus faible de particules. Chaque

petite particule réagit selon un mécanisme de type cœur rétrécissant. Les étapes suivantes sont considérées :

- le transport de matière du réactif vers la surface du solide poreux,
- la diffusion du gaz dans les pores du solide,
- la réaction chimique à la surface du solide incluant l'adsorption des réactifs et la désorption des produits,
- la diffusion du produit gazeux à travers le solide poreux,
- le transfert de matière du produit gazeux vers le flux gazeux.

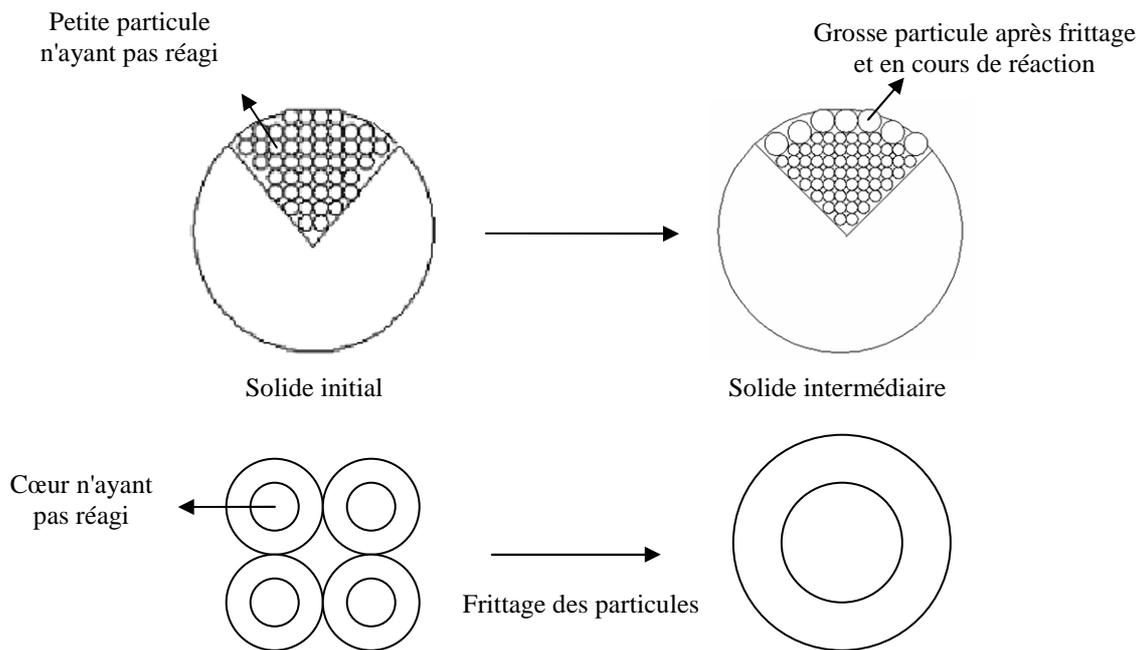


Figure 1. 5 : Représentation schématique du modèle du grain avec prise en compte du phénomène de frittage.²³

L'utilisation de ce modèle nécessite la validation des hypothèses suivantes :

- la résistance due au transport de matière externe est négligeable,
- la structure du solide est macroscopiquement uniforme et n'est pas affectée par la réaction,
- le système est isotherme,
- la diffusion des gaz réactif et produit dans l'agrégat poreux est équimolaire et les diffusivités des gaz réactif et produit sont égales et uniformes au sein de l'agrégat,
- la diffusion du gaz réactif à travers la couche de produit d'une particule non poreuse n'affecte pas la vitesse de la réaction.

Trois régimes cinétiques sont déterminés dans ce modèle. Le régime I correspond à une vitesse de réaction globale contrôlée par la réaction chimique où la concentration du gaz réactif est uniforme dans le solide poreux. Dans le régime II, la diffusion au sein du solide poreux et la réaction chimique jouent un rôle important et la réaction a lieu principalement vers l'extérieur de la pastille ou agrégat alors que le cœur restera relativement inchangé jusqu'aux stades finaux de la réaction. Enfin, le régime III considère une vitesse de réaction contrôlée par le transfert externe de matière et la concentration du gaz réactif à la surface de la pastille est proche de zéro. La réaction a lieu à la surface de la pastille et la partie interne de la pastille n'est pas affectée jusqu'à ce qu'elle soit exposée au gaz réactif. En général, pour de faibles températures et des faibles tailles de particules le système tend vers le régime I. En revanche, à haute température, le transfert de matière et la diffusion dans les pores devient important et le système tend plutôt vers les régimes II et III.

Le modèle du pore aléatoire pour les réactions phase fluide-solide a été développé par *Bathia et al.*²⁴ de manière à prendre en compte une distribution poreuse dans le solide réactif. Ce modèle est plus flexible que le modèle du grain pour lequel seulement une vitesse de réaction décroissante en fonction de la conversion peut être obtenue. En effet, une vitesse croissante au début de réaction peut être attribuée à la croissance des surfaces réactives à partir des pores initiaux. Puis cet effet peut être compensé par l'intersection des surfaces en croissance menant à une diminution de vitesse de réaction. Le modèle du pore aléatoire utilise un paramètre de structure de pore afin de caractériser la réactivité du solide et établit un rapport avec le facteur de forme du grain ou l'ordre de la réaction utilisé dans des modèles antérieurs. Ce modèle a ensuite été amélioré de manière à incorporer les effets de la diffusion et considère les modifications structurales associées au changement dans le volume de la phase solide.²⁵

Le modèle du pore décrit par *Yu et al.*²⁶ permet de décrire la plupart des phénomènes rencontrés dans les réactions gaz-solide avec la formation d'un produit solide présentant des pores inaccessibles à l'intérieur de celui-ci.

Le modèle du chevauchement de grains est basé sur l'hypothèse que le solide poreux réactif peut être représenté par des populations de grains se chevauchant et qui partagent les mêmes centres (pour les grains sphériques), axes (pour les grains cylindriques) ou plans (pour les plaquettes) de symétrie.²⁷

Ces modèles ont été également largement utilisés dans la littérature afin de modéliser la réaction de sulfuration d'agrégats ou de pastilles de ZnO.^{23,28-30} Cependant, tout comme

pour le modèle à cœur rétrécissant, leur utilisation nécessite la validation d'hypothèses qui peut être réalisée expérimentalement.

3. Réaction de sulfuration de ZnO

3.1. Propriétés de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc a une structure cristalline de type hexagonal compact (*Cf.* Figure 1. 6). Les atomes de zinc et d'oxygène sont placés dans des sites tétraédriques. Les paramètres de maille du solide sont $a = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,20 \text{ \AA}$. Le volume d'une maille élémentaire est de $47,60 \text{ \AA}^3$.³¹

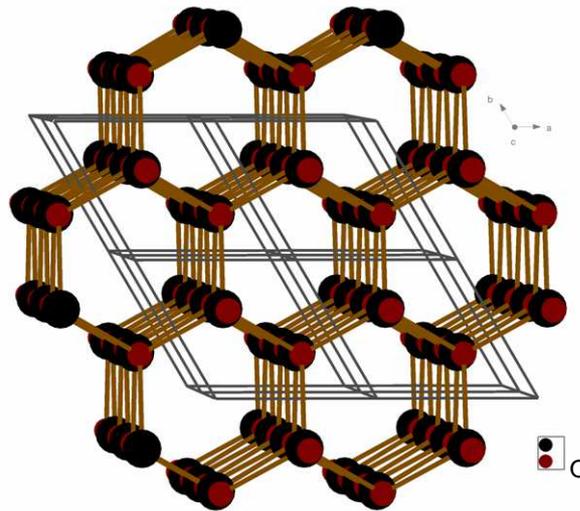


Figure 1. 6 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc de type hexagonal.

Cet oxyde est légèrement sur-stœchiométrique en zinc (Zn_{1+x}O), les estimations de l'excès de zinc variant beaucoup dans la littérature.³² L'oxyde possède des atomes de zinc en position interstitielle, neutralisés par des électrons. Il s'agit donc d'un semi-conducteur de type n avec une bande interdite de 3,37 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde 365 nm (UV).³³

Des coefficients de diffusion du zinc en position interstitielle dans le ZnO ont été calculés sous différentes conditions de température et de pression.³⁴ Pour des températures

comprises entre 180 et 350°C, sous air, le coefficient de diffusion des atomes de zinc en position interstitielle chargés +1 suivrait la loi :

$$D_{Zn^{\circ i}} = 2,65 \cdot 10^{-4} \cdot e^{\left(\frac{-53000}{RT}\right)} \quad (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

avec R la constante des gaz parfaits en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T la température en K

Cependant, la caractérisation des défauts dans l'oxyde de zinc est toujours une question débattue. En effet, selon une étude de *Kohan et al.*³⁵, le fait qu'il y ait un excès de zinc dans ZnO ne suffit pas à déterminer s'il s'agit de défauts tels que des atomes de zinc en position interstitielle ou bien des lacunes d'oxygène. Ils ont également étudié l'énergie de formation des défauts à l'aide de simulations numériques, et ont montré par cette technique que les principaux défauts dans l'oxyde de zinc seraient les lacunes de zinc et d'oxygène.

Une autre étude plus récente de *Sokol et al.*³⁶ montre que l'énergie de formation du zinc en position interstitielle est assez faible et similaire à celle de formation des lacunes d'oxygène sous atmosphère réductrice. De plus, sous atmosphère oxydante, les atomes d'oxygène en position interstitielle semblent présenter l'énergie de formation la plus faible parmi tous les défauts intrinsèques.

3.2. Propriétés des sulfures de zinc

Le sulfure de zinc pur est un semi-conducteur diamagnétique. Il existe sous deux formes cristallines, la sphalérite cubique à faces centrées et la wurtzite hexagonale compacte (Cf. Figure 1. 7), présentant des propriétés physico-chimiques distinctes.³⁷

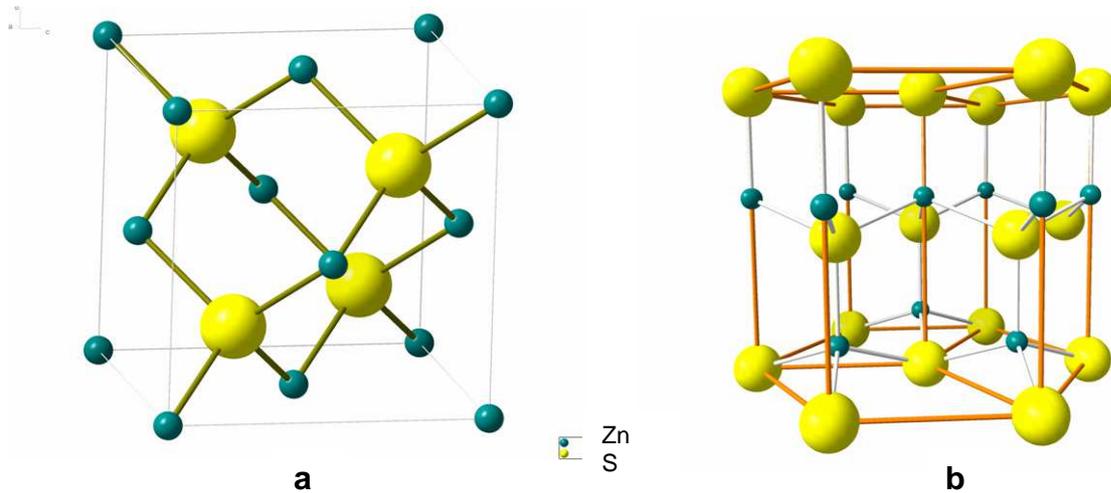


Figure 1. 7 : Structures cristallines des deux formes allotropiques de ZnS : de type cubique faces centrées pour la sphalérite (a) et de type hexagonal compact pour la wurtzite (b).

3.2.1. Sphalérite

La sphalérite est la forme cristalline la plus stable à basse température avec une transition structurale vers la wurtzite à 1020°C sous 1 atm. Sa forme cristalline est de type cubique faces centrées et son groupe d'espace est $F\bar{4}3m$. Les atomes de zinc et de soufre sont tous situés dans des sites tétraédriques et les couches d'atomes sont empilées selon un modèle ABCABC. Le paramètre de maille du solide est $a = 5,409 \text{ \AA}$. La distance Zn-S est de $2,35 \text{ \AA}$. Le volume d'une maille élémentaire est de $152,7 \text{ \AA}^3$, le coefficient d'expansion α (défini au paragraphe 2.1. de ce chapitre) de la transformation de ZnO en sphalérite est de 1,60. Ce solide est légèrement déficitaire en zinc ($Zn_{1-x}S$), il s'agit donc d'un semi-conducteur de type p .^{37,38} Des mesures de conductivité électrique ont montré que les défauts ponctuels étaient des lacunes de zinc et des trous d'électrons : $V''_{Zn}, 2h^\circ$ en notation de Kröger-Vink.³⁹

3.2.2. Wurtzite

La wurtzite est la forme cristalline la moins stable à température ambiante. Sa forme cristalline est hexagonale et son groupe d'espace est $P6_3mc$. Les atomes de zinc et de soufre sont également en position tétraédrique. Les paramètres de maille du solide sont $a = 3,811 \text{ \AA}$

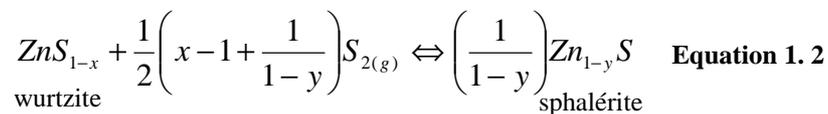
et $c = 6,234 \text{ \AA}$. Les distances Zn-S sont de $3 \times 2,31 \text{ \AA}$ et $1 \times 2,32 \text{ \AA}$. Le volume d'une cellule élémentaire est de $79,99 \text{ \AA}^3$, le coefficient d'expansion α de la transformation de ZnO en wurtzite est de 1,66. Ce solide est légèrement déficitaire en soufre (ZnS_{1-x}), il s'agit donc d'un semi-conducteur de type n .^{37,38} Des mesures de conductivité électrique ont montré que les défauts ponctuels étaient des lacunes de soufre et des électrons : $V^{\circ\circ}_S, 2e'$.

La transformation de ZnO en ZnS, lors de la réaction de sulfuration, va donc s'accompagner d'une augmentation du volume des particules quelle que soit la forme cristalline de ZnS formée.

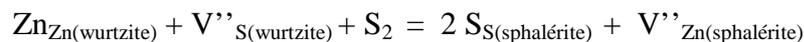
3.2.3. Transformation de phase

La sphalérite est habituellement considérée comme la forme stable à basse température et la wurtzite la forme stable à haute température avec une température d'inversion de phase à 1020°C à 1 atm.

Des expérimentations en conditions hydrothermales et en conditions anhydres entre 200 et 900°C ont montré que l'équilibre entre les phases sphalérite et wurtzite s'écrivait selon l'Equation 1.2³⁸ :



En faisant apparaître les défauts ponctuels des solides, l'Equation 1.2 peut s'écrire :



Cette dépendance vis-à-vis de la pression de vapeur de soufre $\text{S}_{2(g)}$ de la transformation de phase wurtzite-sphalérite met en évidence une phase wurtzite déficitaire en soufre par rapport à la phase sphalérite.

Un diagramme représentant la limite de formation des phases sphalérite-wurtzite en fonction de la température et de la fugacité de S_2 a pu être obtenu (Cf. Figure 1. 8).

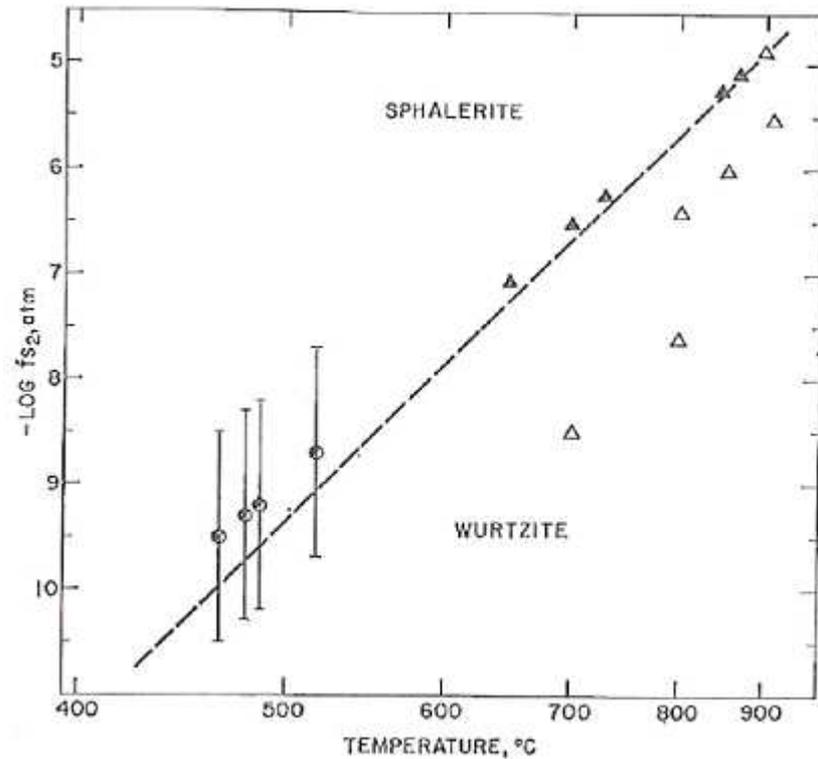


Figure 1. 8 : Limite sphalérite-wurtzite en fonction de la température et de la fugacité de S_2 . Les triangles représentent les résultats des expériences réalisées dans des conditions anhydres et les ronds des expériences hydrothermales. Les symboles pleins représentent la sphalérite et les symboles vides la wurtzite.³⁸

Cependant, la température de transition de phase semble également varier avec la taille des particules de ZnS. De nombreuses études mettent en évidence des transitions de phase sphalérite vers wurtzite dès 200°C pour des particules nanocristallines,⁴⁰⁻⁴² tel que reporté sur la Figure 1. 9.⁴³ La phase wurtzite peut également être stabilisée à basse température par la présence d'impuretés dans le cristal.⁴⁴ Des simulations moléculaires ont également mis en évidence que les particules nanocristallines du ZnS cubique sont stabilisées par rapport à celles de wurtzite lorsqu'il y a adsorption d'eau sur la surface du solide.⁴³

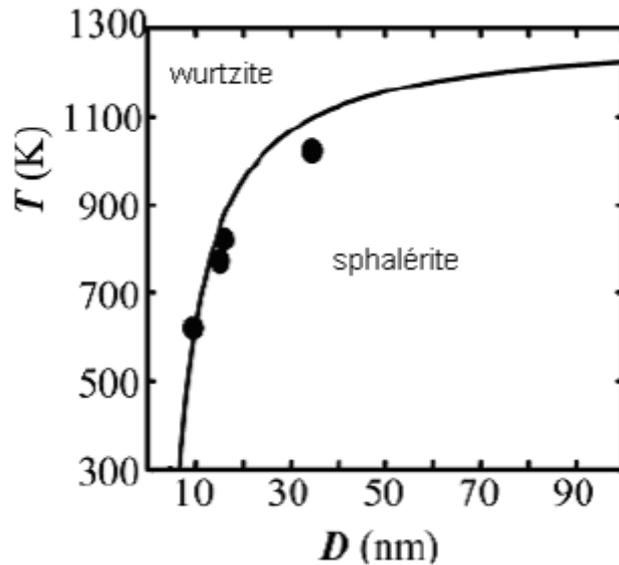


Figure 1. 9 : Diagramme de phase de ZnS établi à partir de données expérimentales (points) et calculées (ligne), en fonction de la température et de la taille des particules de ZnS. La formation de la phase wurtzite est favorisée lorsque la taille des particules diminue.⁴³

3.3. Thermodynamique de la réaction de sulfuration du ZnO

La réaction de sulfuration de ZnO par H_2S est exothermique ($\Delta H_r = -76 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298 K) et thermodynamiquement favorable dès les basses températures.⁴⁵ En effet, la variation d'enthalpie libre de la réaction est négative, qu'elle s'accompagne de la formation de ZnS dans sa variété cubique (sphalérite) ou hexagonale (wurtzite). La formation de la phase sphalérite lors de la sulfuration du ZnO est favorisée à basse température d'après la thermodynamique. En revanche, une inversion est observée à partir d'environ 500°C où la formation de wurtzite devient plus favorable, tel que montré sur la Figure 1. 10.

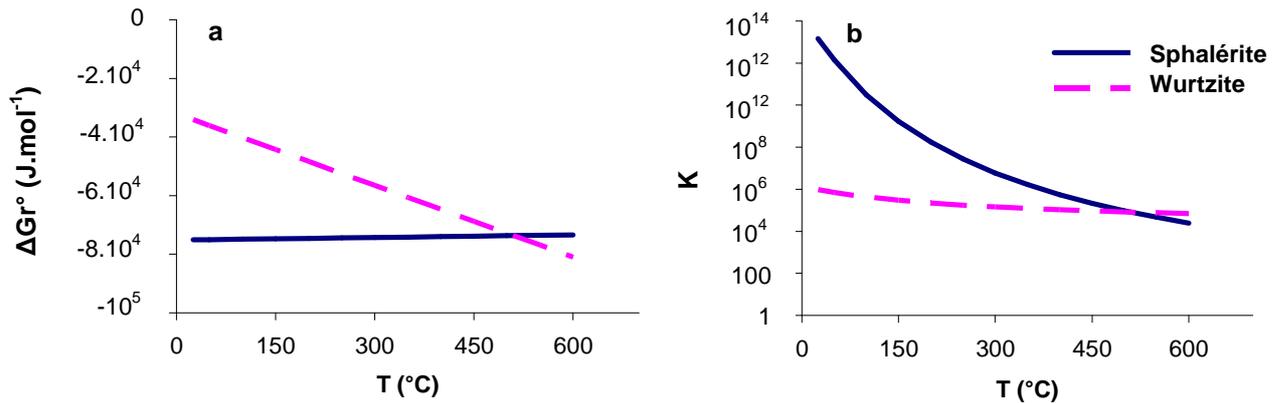


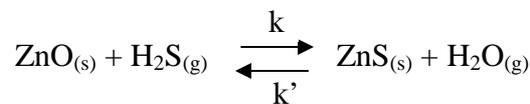
Figure 1. 10 : Variation de l'enthalpie libre (a) et de la constante d'équilibre (b) de la réaction de sulfuration de ZnO en fonction de la température.

La constante d'équilibre $K(T)$ décroît donc avec la température quelle que soit la forme cristalline de ZnS formée, mais la réaction reste toujours très largement favorisée quelle que soit la température. A 300°C avec formation de sphalérite, la constante d'équilibre vaut $1,68.10^7$. Afin de déterminer si le système étudié est loin de l'équilibre, l'écart à l'équilibre a été estimé dans les conditions expérimentales dans lesquelles se déroulera la réaction de sulfuration. En première approximation, la vitesse de la réaction peut s'écrire sous la forme :

$$v = k P(H_2S) - k' P(H_2O)$$

$$v = k P(H_2S) \times \left(1 - \frac{k' P(H_2O)}{k P(H_2S)}\right)$$

avec k et k' les constantes cinétiques de la réaction de sulfuration :



$$\text{or } \frac{k}{k'} = K(T)$$

L'écart à l'équilibre peut alors s'écrire :

$$\frac{1}{K(T)} \times \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2S}}$$

A 300°C, ce terme restera toujours très inférieur à 1. En conséquence, il est possible de négliger la vitesse de réaction opposée pour chaque étape élémentaire du mécanisme de sulfuration qui sera proposé dans la suite de l'étude.

3.4. Etudes de procédés et développement de masses de captation

De nombreux solides, en particulier des oxydes métalliques à base de zinc, qui sont les plus largement utilisés pour la désulfuration des gaz de synthèse, ont été étudiés dans la littérature en tant que masses de captation.

Certaines études ont été effectuées de manière à comparer l'efficacité de différents oxydes mixtes pour la désulfuration du gaz de synthèse : thermodynamique de la réaction, capacité de sulfuration, vitesse de sulfuration, performances lors des cycles "sulfuration-régénération".⁴⁶⁻⁴⁹ Plusieurs études visent principalement à atteindre des améliorations au niveau génie chimique et procédés, et à observer l'influence des gaz de la matrice sur la réaction de sulfuration. Ces études concernent principalement des solides industriels mis en forme (pastilles ou extrudés poreux).⁵⁰⁻⁵⁵

D'autres études portent également sur des problèmes rencontrés au niveau industriel, tels que la transformation de ZnO en zinc volatile en condition réductrice et au-delà de 500°C, ou encore la régénération des solides sulfurés. Pour pallier les problèmes liés à la réduction du solide, des matériaux contenant de l'oxyde de zinc sur un support comme TiO₂ ont été étudiés.⁴⁷ Les masses de captation contenant des oxydes de titane et de zinc (éventuellement des oxydes mixtes) sont plus stables que ZnO vis-à-vis de la réduction, la température de réduction de ces solides étant augmentée d'environ 100°C. La réaction de sulfuration a été décrite par le modèle à cœur rétrécissant dans lequel la vitesse de réaction globale semble être contrôlée par la diffusion à travers la couche poreuse du produit formé.^{19,20} Il a également été démontré que la vitesse globale de réaction augmentait avec la pression partielle de H₂S.⁵⁶

La réaction de sulfuration entre ZnO et H₂S a été largement étudiée en réacteur à lit fixe à l'aide de courbes de percée.⁵⁷⁻⁵⁹ L'observation des courbes de percée montre que la capacité de sulfuration du ZnO augmente avec la température. Les caractérisations des solides avant et après sulfuration révèlent la formation des deux formes cristallines de ZnS (cubique et hexagonale) ainsi qu'une diminution de la surface spécifique du solide après sulfuration.

Une modélisation de la réaction de sulfuration de ZnO par un modèle du grain à rayon variable, où le rayon des grains est supposé varier sous l'effet du frittage et de la réaction, a également été réalisée par *Monazam et al.*⁶⁰ Les manipulations ont été réalisées en réacteur à lit fixe sur des particules de ZnO de 70 μm sous une atmosphère d'azote contenant 1% de H₂S vers 500°C. L'étude montre une amélioration des résultats modélisés comparés aux résultats expérimentaux par rapport à l'utilisation du modèle du grain simple.

C. Babé, dans ses travaux de thèse, a également étudié la sulfuration de ZnO sous forme dispersée par H₂S.¹⁸ La réaction a été étudiée à l'aide de courbes de percée puis modélisée cinétiquement par le modèle à cœur rétrécissant, impliquant une croissance interne de la phase ZnS. Cependant les courbes d'avancement obtenues en fonction du temps ne représentent pas la cinétique réelle de la réaction car la pression partielle de H₂S varie au cours du temps et selon la position des grains dans le réacteur. En effet, ce n'est pas en accord avec les hypothèses du modèle utilisé qui suppose la pression partielle de H₂S constante. De plus, le modèle décrit une diffusion des espèces gazeuses (H₂S et H₂O) à travers le ZnS cristallin et non *via* les défauts ponctuels du solide. Les deux formes cristallines de ZnS (cubique et hexagonale) sont également observées lors de la réaction.

3.5. Etudes cinétiques

La cinétique de la réaction de sulfuration de l'oxyde de zinc par H₂S a beaucoup été étudiée, et en particulier *via* des expériences de thermogravimétrie. *Ranade et al.*²³ ont utilisé le modèle du grain à rayon variable pour modéliser la cinétique de la réaction, en utilisant ZnO sous forme de pastilles et des températures de sulfuration comprises entre 375 et 700°C, pour des concentrations en H₂S comprises entre 1% et 4% molaire. Le rayon des grains de solide est supposé varier à cause des effets combinés du frittage et de l'avancement de la réaction. Différents paramètres du modèle ont été déterminés, comme l'énergie d'activation et la constante cinétique pour le frittage, la diffusivité du gaz réactif à travers les grains, ou encore l'énergie d'activation et le facteur de fréquence pour la diffusion à l'état solide, décrivant le mouvement du gaz réactif vers le solide encore non transformé. L'expression du coefficient de diffusion pour les espèces à l'état solide a été déterminée de la manière suivante :

$$D = 4,9 \cdot 10^{-4} \cdot e^{\left(\frac{-E_{app}}{RT}\right)} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \quad \text{avec } E_{app} = 22000 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

avec R la constante des gaz parfaits en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T la température en K

E_{app} l'énergie d'activation apparente pour la diffusion du gaz réactif vers le solide non transformé en $\text{cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le modèle semble être en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux.

Une autre modélisation de la réaction par le modèle du grain entre 200 et 320°C a également été effectuée.^{28,61} Dans ces études, des pastilles sphériques de ZnO ont également été considérées, et non de la poudre dispersée. Les paramètres cinétiques de la réaction ont été déterminés à différentes températures et une expression de la constante de vitesse apparente de la réaction a été établie (8,73 Nm³ de H₂S avec présence de H₂ à 20% en volume dans N₂) :

$$k = 2,57 \cdot 10^{-1} \cdot e^{\left(\frac{-E_{app}}{RT}\right)} \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}\text{)} \quad \text{avec } E_{app} = 15850 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

avec R la constante des gaz parfaits en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T la température en K

E_{app} l'énergie d'activation apparente de la réaction en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La réaction a également été étudiée par *Efthimiadis et al.*²⁹ puis modélisée à l'aide du modèle du pore.³⁰ Des agrégats poreux de particules de ZnO (89,3% en poids), comportant d'autres oxydes métalliques (CaO, Al₂O₃ et MgO), de tailles comprises entre 52 et 350 μm ont été utilisées pour cette étude. La réaction a été suivie par thermogravimétrie entre 300 à 600°C, avec différentes concentrations en H₂S (entre 0,5 et 4% molaire). Les résultats expérimentaux ont montré que la réaction était du premier ordre par rapport à H₂S, et que plus la taille des particules était petite, plus le taux de conversion du ZnO augmentait. En effet, la limitation due à la diffusion intra-particulaire a été proposée comme étant le facteur influençant le plus la capacité de captation du soufre. L'hypothèse de la présence d'un dépôt de soufre à la surface des particules a été proposée, ce qui bloquerait les pores des agrégats de ZnO ou bien empêcherait H₂S d'atteindre l'interface réactionnelle.

Une étude plus récente de *Turton et al.*⁶² porte également sur la sulfuration de différentes tailles d'agrégats de particules de ZnO de 45 à 137 μm (60 à 100% en poids de ZnO) à des températures variant entre 482 et 593°C, avec une concentration en H₂S entre 0,5 et 2 % en volume dans l'azote. La diffusion entre les particules de ZnO a été mise en évidence comme étant un processus non limitant pour la réaction. Le modèle du grain avec une distribution bimodale a été utilisé pour modéliser la conversion du solide en fonction du temps. Ce modèle a ensuite été utilisé pour prédire la performance d'un réacteur de sulfuration à l'échelle du pilote et une bonne adéquation a été obtenue.

Ces études cinétiques portent sur la sulfuration d'un ensemble de particules de ZnO en s'intéressant particulièrement aux phénomènes intervenant entre les particules et à l'influence de la distribution de taille des agrégats de particules de ZnO sur la vitesse de réaction. De plus, les solides utilisés lors de la sulfuration ne sont pas toujours purs et présentent généralement des impuretés. Les auteurs de ces études ont également cherché à obtenir des valeurs numériques de paramètres cinétiques par différents modèles de réaction gaz-solide. De plus, pour toutes ces études, l'utilisation de modèles, basés sur le modèle à cœur rétrécissant, nécessite la vérification d'hypothèses, détaillées aux paragraphes 2.1. et 2.2. de ce chapitre, ce qui n'a pas toujours été réalisé.

Une étude récente de *Skrzypski et al.*¹⁷ effectuée par thermogravimétrie porte sur la sulfuration, entre 200 et 350°C, de particules de ZnO dopées par différents métaux ($\text{M}_{0,03}\text{ZnO}_{0,97}\text{O}$, M = Fe, Co, Ni, Cu) et non d'agrégats de particules. A 350°C, une réaction d'interface semble être l'étape limitante de la réaction. En revanche à 250°C, la réaction semble être contrôlée par une étape de diffusion sauf pour l'échantillon de ZnO dopé au cuivre. La présence de cuivre permettrait donc d'accélérer la diffusion grâce à la création de lacunes de soufre provoquée par compensation de charge des ions Cu^+ remplaçant les ions Zn^{2+} . Cependant, la détermination des étapes limitantes de la réaction ont été obtenues en utilisant le modèle à cœur rétrécissant, sans vérification au préalable de toutes les hypothèses impliquées par ce modèle, et en particulier d'un développement interne de la phase ZnS et d'un ordre un par rapport au gaz réactif.

Les étapes élémentaires mises en jeu dans la réaction de sulfuration de ZnO à l'échelle du cristal n'ont donc pas encore été élucidées à notre connaissance et l'étape limitante de la

réaction reste encore inconnue. Ainsi, une étude cinétique plus poussée permettant de déterminer les mécanismes mis en jeu lors de la réaction semble nécessaire.

3.6. Influence des pressions partielles des gaz intervenant lors de la réaction

L'influence de la pression partielle de H_2S a été assez peu étudiée dans la littérature. Certaines études montrent que la vitesse de la réaction de sulfuration de ZnO semble être linéaire en fonction de la pression partielle de H_2S . En effet, la réaction a été déterminée comme étant d'ordre 1 par rapport à la concentration de H_2S dans la gamme de pression partielle entre 0,0026 et 0,0128 bar, dans des conditions isothermes et isobares entre 200 et 600°C.^{30,63} D'autres études ont seulement montré que la vitesse de la réaction augmentait avec la concentration en H_2S (domaine de pression partielle de H_2S de 0,0025 à 0,04 bar) à température constante (entre 600 et 760°C).^{56,60,64} Une capacité de sulfuration plus importante, traduisant une augmentation de la vitesse de la réaction de sulfuration, a été observée avec une concentration de H_2S plus grande (8 ppmv), par comparaison à de plus faibles concentrations (1 - 4 ppmv).⁵⁷ Seule une étude propose une vitesse de diffusion, à l'état solide à 0°C lors de la réaction de sulfuration, ne dépendant pas de la pression partielle de H_2S .⁶⁵ Cependant il ne s'agit pas directement d'une mesure de vitesse de réaction de sulfuration par thermogravimétrie mais d'un débit de H_2S par quantité de solide mesuré en sortie de réacteur par chromatographie. Il est intéressant de noter qu'aucun travail ne présente l'influence de la pression partielle de H_2S sur la réaction de sulfuration de ZnO à des pressions partielles en H_2S supérieures à 0,04 bar.

L'influence de la pression partielle de vapeur d'eau sur la vitesse de la réaction n'a pas été clairement déterminée dans la littérature et est donc controversée. D'après certaines études, la présence de vapeur d'eau semble ralentir la réaction de sulfuration et ainsi avoir une influence sur les caractéristiques des courbes de percée. En effet, le temps de percée apparaît largement réduit en présence de vapeur d'eau.⁵⁸ Il apparaît également que la présence de vapeur d'eau lors de la réaction de sulfuration déplace l'équilibre de la réaction vers la formation de ZnO et H_2S .^{57,66} Néanmoins, d'autres études sont en désaccord avec cette influence de la vapeur d'eau sur la réaction de sulfuration. L'eau a été présentée comme étant un auto-catalyseur de la réaction entre ZnO et H_2S et la conversion de ZnO semble être promue par la vapeur d'eau.^{65,67} D'autre part, une étude de Lew *et al.*²⁰ ne montre aucun effet de l'eau sur la vitesse initiale de sulfuration de ZnO .

3.7. Influence de la taille des particules

Les caractéristiques physico-chimiques de ZnO ont également une influence sur la vitesse de réaction et en particulier la taille des particules.

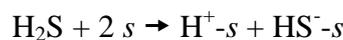
D'après la littérature, il semblerait que plus la taille des particules d'oxyde de zinc est petite (donc plus la surface spécifique du solide est grande), plus le taux de sulfuration de l'oxyde serait élevé et meilleure serait la capacité de captation du soufre. Il existerait donc un nombre limite de couches sulfurées pour les grosses particules qui s'expliquerait par des limitations diffusionnelles des espèces réactives à l'intérieur de la particule.^{18,30,68}

3.8. Mécanisme de sulfuration de ZnO

Les mécanismes de sulfuration peuvent comporter plusieurs étapes, dont la première consiste en l'adsorption de la molécule de H₂S à la surface de ZnO. Ce phénomène a été largement étudié dans la littérature.

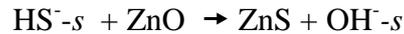
*Rodriguez et al.*⁶⁹ ont cherché à corréler la réactivité d'une surface d'oxyde envers l'adsorption de H₂S à la structure électronique de l'oxyde. Plus la bande interdite des oxydes est petite, plus leur réactivité est grande par rapport à l'adsorption et la décomposition de H₂S. Par exemple, la vitesse d'adsorption de H₂S sur une surface de Cu₂O/ZnO est plus importante que sur la surface de l'oxyde simple ZnO. Ceci serait en accord avec des observations réalisées par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), montrant que l'adsorption dissociative de H₂S est plus favorisée sur la surface de Cu₂O que sur la surface de ZnO.⁷⁰ Le Cu₂O permettrait donc la dissociation de la molécule de H₂S à plus basse température que ZnO.

*Sun et al.*⁷¹ ont étudié la réaction de sulfuration de l'oxyde de zinc et en particulier la dissociation de H₂S sur ZnO. Ils ont supposé que la molécule se dissociait selon la réaction :

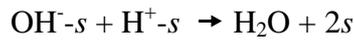


où *s* représente un site d'adsorption actif en surface d'une particule de ZnO.

HS^- réagirait ensuite avec ZnO selon la réaction :



L'eau serait ensuite formée à partir d'un groupement OH^- et d'un proton adsorbé à proximité :



L'adsorption et la dissociation de H_2S sur des surfaces d'oxydes ont été étudiées en utilisant les premiers principes de la méthode des fonctionnelles de la densité (DFT).⁷² D'après les calculs effectués, les énergies de liaison des adsorbats sur une surface donnée augmentent selon la séquence suivante : $\text{H}_2\text{S} < \text{HS} < \text{S}$. La liaison créée entre H_2S et HS^- et la surface du ZnO (0001) est plus forte que celle créée à la surface du MgO (100) (88 contre $38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ce qui rend la dissociation de H_2S plus facile sur ZnO . De plus l'élongation de la liaison H-S est aussi plus grande ($0,05 \text{ \AA}$ contre $0,01 \text{ \AA}$). Ce comportement peut être expliqué par la plus faible ionicité du ZnO , ce qui conduit à une plus grande densité d'électrons autour des atomes de zinc et donc une meilleure réactivité par rapport aux molécules contenant du soufre. Les auteurs ont également mis en évidence une corrélation entre la réactivité des oxydes et la taille de leur bande interdite, l'adsorption étant favorisée lorsque la valeur de la bande interdite diminue. La géométrie des liaisons lors de la dissociation de H_2S sur la surface d'un oxyde a également été décrite (Cf. Figure 1. 11). Les distances des liaisons métal-S et S-H, ainsi que les angles des liaisons métal-S-H ont été calculés et optimisés par les calculs DFT. Il semblerait que ces configurations de liaisons soient typiques pour ces espèces sur des oxydes métalliques.

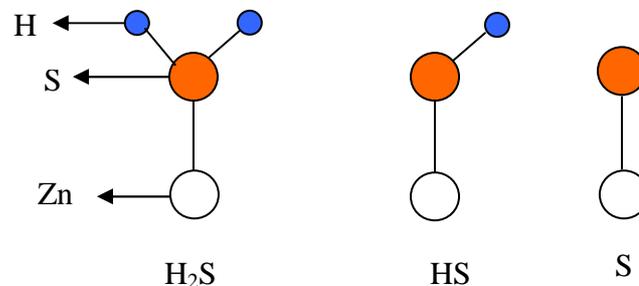


Figure 1. 11 : Géométrie de liaison entre H_2S , HS^- et S^{2-} et la surface de l'oxyde (axe de la liaison perpendiculaire par rapport à la surface de l'oxyde).⁷²

Cependant ces études portent sur l'adsorption de H_2S à la surface du ZnO , or il paraît très probable que ce processus aura lieu seulement en tout début de réaction. En effet, ZnO sera vraisemblablement très rapidement recouvert d'une couche de ZnS et l'adsorption de H_2S aura alors lieu sur ZnS et non sur ZnO . De plus, aucune étude ne met en évidence une différence de nature de site à la surface de l'oxyde pour l'adsorption du soufre et de l'hydrogène. L'adsorption de la molécule de H_2S pourrait s'apparenter à l'équilibre observé entre l'eau et la surface d'un oxyde métallique représenté sur la Figure 1. 12.⁷³ En effet, l'atome de soufre pourrait s'adsorber sur un élément métallique, légèrement électropositif, alors que les protons de la molécule de H_2S s'adsorbent plutôt sur des groupements hydroxylés, légèrement électronégatifs. Les atomes de soufre et d'hydrogène pourraient donc s'adsorber sur des sites libres différents de la phase ZnS .

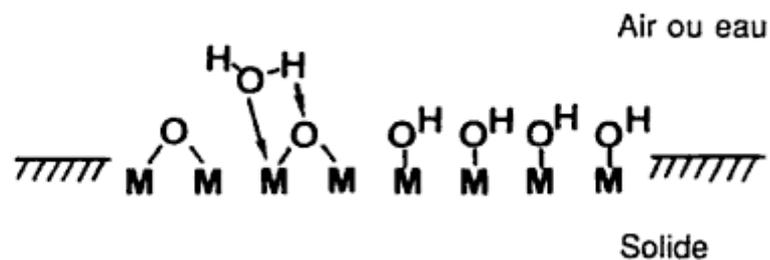


Figure 1. 12 : Schéma de la chimisorption d'eau sur la surface d'un oxyde métallique où M représente un élément métallique.⁷³

Très peu d'études proposent des mécanismes de sulfuration de ZnO . La spectroscopie infrarouge en réflectance diffuse à transformée de Fourier (DRIFTS) a été utilisée afin d'élucider le mécanisme de la réaction de H_2S avec la surface de ZnO .⁷⁴ Le mécanisme composé des étapes suivantes a été proposé : la chimisorption d'eau en tant que ions hydroxydes sur les faces polaires de l'oxyde, suivie d'un transfert de proton de H_2S vers les ions hydroxydes en plusieurs phases. L'eau produite est physisorbée sur les faces non-polaires. Un mécanisme de transport du cœur du solide vers l'interface réactive a également été postulé dans cette étude : il pourrait y avoir une diffusion du cation Zn^{2+} et de protons dans ZnS permettant la formation de ZnS en couche sur le ZnO . Les protons réagiraient ensuite avec les ions O^{2-} à l'interface externe pour former de l'eau. Selon cette étude, il pourrait être intéressant de maximiser l'exposition des faces polaires hexagonales des particules de ZnO lors de sa synthèse pour favoriser la réaction. Cependant, il semble

improbable que les protons diffusent dans la couche de ZnS, la formation de l'eau ayant lieu à l'interface externe du solide.

Quelques études concernent plus particulièrement la caractérisation des espèces lors de la réaction de sulfuration. Afin de déterminer la nature des espèces réactives, certains travaux portent sur la caractérisation des états des différents éléments zinc, oxygène et soufre ainsi que leur variation lors de la réaction de sulfuration. D'après une expérience de suivi de la réaction par spectrométrie d'absorption des rayons X, il semblerait que le soufre reste à l'état d'oxydation $-II$ tout au long de la réaction.^{75,76} Les analyses révèlent la formation d'une phase de ZnS sous forme d'îlots bidimensionnels en surface de ZnO. Les atomes de soufre sont directement coordonnés aux atomes de zinc en position tétraédrique à une distance de 2,27 Å et non aux atomes d'oxygène. Une autre interaction S-Zn a été mise en évidence avec une distance de 2,71 Å. A noter que la température utilisée pour ces expériences de sulfuration étant de 50°C, ces études se limitent vraisemblablement à de faibles avancements.

4. Bilan de l'état de l'art

La réaction de sulfuration d'oxydes métalliques est utilisée dans les procédés de fabrication des biocarburants de seconde génération lors de la désulfuration finale du gaz de synthèse. Des hydrocarbures sont synthétisés à partir du gaz de synthèse par la réaction de Fischer-Tropsch. Les catalyseurs de la réaction de Fischer-Tropsch étant très sensibles au soufre, le gaz de synthèse doit contenir moins de 10 ppb en concentration de H₂S.

L'étude bibliographique a montré que les études concernant la sulfuration d'oxydes simples ou mixtes et en particulier l'oxyde de zinc sont abondantes. Ces études traitent principalement d'optimisation de capacité de sulfuration des solides ainsi que de leur aptitude à se régénérer. Quelques études cinétiques ont été effectuées, cependant elles concernent principalement la limitation due à la porosité entre les particules dans des lits de poudre ou des solides mis en forme. Le modèle à cœur rétrécissant ou des modèles dérivés pour des agglomérats de grains poreux (modèle du grain, du chevauchement de pores) sont le plus souvent utilisés pour représenter la réaction de sulfuration. Or ces modèles sont des cas particuliers des transformations gaz-solide et sont basés sur des hypothèses, plus spécifiquement une croissance interne et anisotrope de la phase produite, qui n'ont pas été vérifiées pour la réaction de sulfuration de ZnO. De plus, très peu d'études tentent d'élucider le mécanisme de sulfuration d'oxydes métalliques et en particulier de l'oxyde de zinc.⁷⁷ Un

manque de connaissance au niveau des étapes élémentaires mises en jeu lors de cette réaction de sulfuration est certain. Par conséquent, il est intéressant d'essayer d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes qui sera utile tant pour le milieu académique que pour le milieu industriel. En effet, une compréhension approfondie de la réaction, c'est-à-dire la détermination du mécanisme réactionnel ainsi que l'établissement d'une loi de vitesse prédictive, pourrait aussi permettre l'optimisation de solides industriels.

5. Objectifs et méthodologie

Le but de ce travail est donc d'identifier et de comprendre les différentes étapes du mécanisme de sulfuration de l'oxyde de zinc (adsorption de H_2S , diffusion, réactions d'interface...). Des échantillons d'oxydes de zinc avec différentes caractéristiques bien déterminées (taille et forme) ont été synthétisés, de manière à étudier l'influence de ces propriétés sur la cinétique de la réaction. Des caractérisations des solides ont été effectuées afin d'observer les transformations texturales et structurales au cours de la réaction. La cinétique de la réaction a été étudiée par thermogravimétrie en conditions isobare et isotherme et des décrochements en température ont permis de valider certaines hypothèses facilitant l'étude cinétique : hypothèse de l'étape limitante et du cas limite (germination ou croissance instantanée). L'influence des pressions partielles des gaz intervenant dans la réaction (H_2S et H_2O) sur la vitesse de la réaction a été également étudiée. Les observations par microscopie ont permis de déterminer le sens de croissance de la phase de ZnS . A partir des caractérisations et de l'influence des pressions partielles de H_2S et H_2O , un mécanisme de réaction a alors été établi. Le régime cinétique contrôlant la vitesse de la réaction a ensuite déterminé par comparaison entre les variations expérimentales de vitesse avec la pression partielle des gaz et les variations théoriques obtenues à partir de l'écriture du mécanisme. Un modèle de vitesse, prenant en compte la géométrie du solide initial ainsi que l'évolution de la zone réactionnelle dans laquelle se déroule l'étape limitante de la réaction, a par la suite été établi.

Ces connaissances pourront permettre de mieux appréhender les phénomènes intervenant dans les procédés industriels, et de dégager des règles de design d'un solide ayant des propriétés optimisées, par exemple une taille ou une forme bien définie ou encore la présence de dopants de type cationique ou anionique avec une charge déterminée.

Références

1. Dry, M. E. Review of the Fischer-Tropsch process: 1950-2000 *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2000**, 219, 72-PETR.
2. Torres, W.; Pansare, S. S.; Goodwin, J. G. Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from Biomass gasification gas *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **2007**, 49 (4), 407-456.
3. Higman, C. V. d. B. M. Gasification **2003**.
4. Kumar, A.; Jones, D. D.; Hanna, M. A. Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology *Energies* **2009**, 2 (3), 556-581.
5. Kohl, A.; Nielsen, R. Gas purification **1997**, *Gulf Publishing*.
6. Westmoreland, P. R.; Harrison, D. P. Evaluation of candidate solids for high-temperature desulfurization of low-Btu gases *Environmental Science & Technology* **1976**, 10 (7), 659-661.
7. Binnewies, M.; Milke, E. Thermochemical data of elements and compounds **2002**, *second*.
8. Soustelle, M. Cinétique hétérogène **2006**, (1, 2 et 3).
9. Pijolat, M.; Soustelle, M. Experimental tests to validate the rate-limiting step assumption used in the kinetic analysis of solid-state reactions *Thermochimica Acta* **2008**, 478 (1-2), 34-40.
10. Pijolat, M.; Valdivieso, F.; Soustelle, M. Experimental test to validate the rate equation " $d\alpha/dt = k f(\alpha)$ " used in the kinetic analysis of solid state reactions *Thermochimica Acta* **2005**, 439 (1-2), 86-93.
11. Galai, H.; Pijolat, M.; Nahdi, K.; Trabelsi-Ayadi, M. Mechanism of growth of MgO and CaCO₃ during a dolomite partial decomposition *Solid State Ionics* **2007**, 178 (15-18), 1039-1047.
12. Nahdi, K.; Perrin, S.; Pijolat, M.; Rouquerol, F.; Ariguib, N.; Ayadi, M. Nucleation and anisotropic growth model for isothermal kaolinite dehydroxylation under controlled water vapour pressure *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, (4), 1972-1977.
13. Perrin, S.; Pijolat, M.; Valdivieso, F.; Soustelle, M. Kinetic study of the effect of a sudden change in temperature during the reduction of U₃O₈ into UO₂ by hydrogen *Solid State Ionics* **2001**, 141-142, 109-115.
14. Surla, K.; Valdivieso, F.; Pijolat, M.; Soustelle, M.; Prin-Lamaze, M. Kinetic study and modelling of the oxidation of magnesium by oxygen *Annales de Chimie-Science des Materiaux* **2000**, 25 (8), 601-614.

15. Valdivieso, F.; Francon, V.; Byasson, F.; Pijolat, M.; Feugier, A.; Peres, V. Oxidation behaviour of unirradiated sintered UO₂ pellets and powder at different oxygen partial pressures, above 350°C *Journal of nuclear materials* **2006**, 354, 85-93.
16. Szekely, J.; Evans, J. W.; Sohn, H. Y. Gas-solid reactions **1976**, Londres: Academic press.
17. Skrzypski, J.; Bezverkhyy, I.; Heintz, O.; Bellat, J. P. Low Temperature H₂S Removal with Metal-Doped Nanostructure ZnO Sorbents: Study of the Origin of Enhanced Reactivity in Cu-Containing Materials *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, null.
18. Babé, C. Oxydes simples et mixtes à base de ZnO pour l'adsorption réactive de molécules organosoufrées *PhD thesis - Université Claude Bernard, Lyon, France* **2008**.
19. Jothimurugesan, K.; Harrison, D. P. Reaction Between H₂S and Zinc-Oxide Titanium-Oxide Sorbents .2. Single-Pellet Sulfidation Modeling *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29 (7), 1167-1172.
20. Lew, S.; Sarofim, A. F.; Flytzani-Stephanopoulos, M. Sulfidation of Zinc Titanate and Zinc-Oxide Solids *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31 (8), 1890-1899.
21. Ebrahimi, A. A.; Ebrahim, H. A.; Hatam, M.; Jamshidi, E. Finite element solution for gas-solid reactions: Application to the moving boundary problems *Chemical Engineering Journal* **2008**, 144 (1), 110-118.
22. Sohn, H. Y.; Szekely, J. A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary III : A general dimensionless representation of the irreversible reaction between a porous solid and a reactant gas *Chemical Engineering Science* **1972**, 27 (4), 763-778.
23. Ranade, P. V.; Harrison, D. P. The variable property grain model applied to the zinc oxide-hydrogen sulfide reaction *Chemical Engineering Science* **1981**, 36, 1079-1089.
24. Bathia, S. K.; Perlmutter, D. D. A random pore model for fluid-solid reactions: isothermal, kinetic control *AIChE Journal* **1980**, 26 (3), 379-386.
25. Bathia, S. K.; Perlmutter, D. D. A random pore model for fluid-solid reactions: diffusion and transport effects *AIChE Journal* **1981**, 27 (2), 247-254.
26. Yu, H. C.; Sotirchos, S. V. A generalized pore model for gas-solid reactions exhibiting pore closure *AIChE Journal* **2008**, 33 (3), 382-393.
27. Sotirchos, S. V.; Yu, H. C. Overlapping Grain Models for Gas Solid Reactions with Solid Product *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27 (5), 836-845.
28. Huiling, F.; Yanxu, L.; Chunhu, L.; Hanxian, G.; Kechang, X. The apparent kinetics of H₂S removal by zinc oxide in the presence of hydrogen *Fuel* **2002**, 81 (1), 91-96.

29. Efthimiadis, E. A.; Sotirchos, S. V. Reactivity evolution during sulfidation of porous zinc oxide *Chemical Engineering Science* **1992**, *48* (5), 829-843.
30. Efthimiadis, E. A.; Sotirchos, S. V. Effects of pore structure on the performance of coal gas desulfurization sorbents *Chemical Engineering Science* **1993**, *48* (11), 1971-1984.
31. Rossler, U. Landolt-Bornstein, New Series, Group III **1999**, *Springer* (17B, 22, 41B).
32. Soustelle, M. Modélisation thermodynamique des solides, défauts ponctuels et non-stoichiométrie **1990**, *Paris : Masson* (5).
33. Ozgur, U.; Alivov, Y.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Dogan, S.; Avrutin, V.; Cho, S. J.; Morkoc, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices *J. Appl. Phys.* **2005**, *98* (4), 041301-103.
34. Kofstad Oxides of group IB-VB elements **1972**, (14), 333-340.
35. Kohan, A. F.; Ceder, G.; Morgan, D.; Van de Walle, C. G. First-principles study of native point defects in ZnO *Physical Review B* **2000**, *61* (22), 15019-15027.
36. Sokol, A. A.; French, S. A.; Bromley, S. T.; Catlow, C. R. A.; van Dam, H. J. J.; Sherwood, P. Point defects in ZnO *Faraday Discussions* **2007**, *134*, 267-282.
37. Vaughan, D. J. Sulfide mineralogy and geochemistry **2006**, *61*.
38. Scott, S. D.; Barnes, H. L. Sphalerite-wurtzite equilibria and stoichiometry *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1972**, *36* (11), 1275-1295.
39. Kröger, F. A.; Vink, H. J. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids **1956**, *Volume 3*, 307-435.
40. Huang, F.; Banfield, J. F. Size-dependent phase transformation kinetics in nanocrystalline ZnS *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (12), 4523-4529.
41. Li, S.; Lian, J. S.; Jiang, Q. Modeling size and surface effects on ZnS phase selection *Chemical Physics Letters* **2008**, *455* (4-6), 202-206.
42. Qadri, S. B.; Skelton, E. F.; Hsu, D.; Dinsmore, A. D.; Yang, J.; Gray, H. F.; Ratna, B. R. Size-induced transition-temperature reduction in nanoparticles of ZnS *Physical Review B* **1999**, *60* (13), 9191-9193.
43. Zhang, H. Z.; Huang, F.; Gilbert, B.; Banfield, J. F. Molecular dynamics simulations, thermodynamic analysis, and experimental study of phase stability of zinc sulfide nanoparticles *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (47), 13051-13060.
44. Geilikman, M. B. Mechanisms of polytype stabilization during the wurtzite-sphalerite transition *Physics and Chemistry of Minerals* **1982**, *8* (1), 2-7.
45. Binnewies, M.; Milke, E. Thermochemical data of elements and compounds **2002**, *second*.

46. Carnes, C. L.; Klabunde, K. J. Unique chemical reactivities of nanocrystalline metal oxides toward hydrogen sulfide *Chemistry of Materials* **2002**, *14* (4), 1806-1811.
47. Elseviers, W. F.; Verelst, H. Transition metal oxides for hot gas desulphurisation *Fuel* **1999**, *78* (5), 601-612.
48. Westmoreland, P. R.; Harrison, D. P. Evaluation of candidate solids for high-temperature desulfurization of low-Btu gases *Environ. Sci. Technol.* **1976**, *10* (7), 659-661.
49. Xue, M.; Chitrakar, R.; Sakane, K.; Ooi, K. Screening of adsorbents for removal of H₂S at room temperature *Green Chemistry* **2003**, *5* (5), 529-534.
50. Lee, Y. S.; Kim, H. T.; Yoo, K. O. Effect of Ferric-Oxide on the High-Temperature Removal of Hydrogen-Sulfide Over ZnO-Fe₂O₃ Mixed-Metal Oxide Sorbent *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34* (4), 1181-1188.
51. Baird, T.; Campbell, K. C.; Holliman, P. J.; Hoyle, R. W.; Huxam, M.; Stirling, D.; Williams, B. P.; Morris, M. Cobalt-zinc oxide absorbents for low temperature gas desulfurisation *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9* (2), 599-605.
52. Pineda, M.; Palacios, J. M.; Alonso, L.; Garcia, E.; Moliner, R. Performance of zinc oxide based sorbents for hot coal gas desulfurization in multicycle tests in a fixed-bed reactor *Fuel* **2000**, *79* (8), 885-895.
53. Polychronopoulou, K.; Fierro, J. L. G.; Efstathiou, A. M. Novel Zn-Ti-based mixed metal oxides for low-temperature adsorption of H₂S from industrial gas streams *Applied Catalysis B-Environmental* **2005**, *57* (2), 125-137.
54. Fen, L.; Bo, Y.; Jie, Z.; Anxi, J.; Chunhong, S.; Xiangji, K.; Xin, W. Study on Desulfurization Efficiency and Products of Ce-Doped Nanosized ZnO Desulfurizer at Ambient Temperature *Journal of Rare Earths* **2007**, *25* (3), 306-310.
55. Hartmann, V. L. Gas-solid reaction modeling as applied to the fine desulfurization of gaseous feedstocks *Chemical Engineering Journal* **2007**, *134* (1-3), 190-194.
56. Woods, M. C.; Gangwal, S. K.; Jothimurugesan, K.; Harrison, D. P. Reaction Between H₂S and Zinc-Oxide Titanium-Oxide Sorbents .1. Single-Pellet Kinetic-Studies *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29* (7), 1160-1167.
57. Novochinskii, I. I.; Song, C.; Ma, X.; Liu, X.; Shore, L.; Lampert, J.; Farrauto, R. J. Low-Temperature H₂S Removal from Steam-Containing Gas Mixtures with ZnO for Fuel Cell Application. 1. ZnO Particles and Extrudates *Energy Fuels* **2004**, *18* (2), 576-583.
58. Yang, H. Y.; Sothen, R.; Cahela, D. R.; Tatarchuk, B. J. Breakthrough Characteristics of Reformate Desulfurization Using ZnO Sorbents for Logistic Fuel Cell Power Systems *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (24), 10064-10070.

59. Garces, H. F.; Galindo, H. M.; Garces, L. J.; Hunt, J.; Morey, A.; Suib, S. L. Low temperature H₂S dry-desulfurization with zinc oxide *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *127* (3), 190-197.
60. Monazam, E. R.; Shadle, L. J.; Berry, D. A. Modeling and analysis of S-sorption with ZnO in a transport reactor *Chemical Engineering Science* **2008**, *63* (10), 2614-2623.
61. Huiling, F.; Li, C. H.; Guo, H. X.; Xie, K. C. Compensation effect on the desulfurization of hydrogen sulfide by zinc oxide *Energy Sources* **2003**, *25* (5), 395-404.
62. Turton, R.; Berry, D. A.; Gardner, T. H.; Miltz, A. Evaluation of zinc oxide sorbents in a pilot-scale transport reactor: Sulfidation kinetics and reactor modeling *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* (5), 1235-1243.
63. Li, Y. X.; Guo, H. X.; Li, C. H.; Zhang, S. B. A study on the apparent kinetics of H₂S removal using a ZnO-MnO desulfurizer *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36* (9), 3982-3987.
64. Gibson, J. B.; Harrison, D. P. Reaction Between Hydrogen-Sulfide and Spherical Pellets of Zinc-Oxide *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1980**, *19* (2), 231-237.
65. Davidson, J. M.; Lawrie, C. H.; Sohail, K. Kinetics of the Absorption of Hydrogen-Sulfide by High-Purity and Doped High-Surface-Area Zinc-Oxide *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34* (9), 2981-2989.
66. Sasaoka, E.; Hirano, S.; Kasaoka, S.; Sakata, Y. Characterization of Reaction Between Zinc-Oxide and Hydrogen-Sulfide *Energy Fuels* **1994**, *8* (5), 1100-1105.
67. Davidson, J. M.; Denny, J. D.; Lawrie, C. H. Autocatalysis by water in the reaction of hydrogen sulphide with zinc oxide *J. Chem. Soc.* **1989**, 1695-1696.
68. Lee, Y. J.; Park, N. K.; Han, G. B.; Ryu, S. O.; Lee, T. J.; Chang, C. H. The preparation and desulfurization of nano-size ZnO by a matrix-assisted method for the removal of low concentration of sulfur compounds *Current Applied Physics* **2008**, *8* (6), 746-751.
69. Rodriguez, J. A.; Chaturvedi, S.; Kuhn, M.; Hrbek, J. Reaction of H₂S and S₂ with metal/oxide surfaces: Band-gap size and chemical reactivity *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (28), 5511-5519.
70. Lin, J.; May, J. A.; Didziulis, S. V.; Solomon, E. I. Variable-energy photoelectron spectroscopic studies of hydrogen sulfide chemisorption on cuprous oxide and zinc oxide single-crystal surfaces: HS- bonding to copper(I) and zinc(II) sites related to catalytic poisoning *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (12), 4718-4727.
71. Sun, J.; Modi, S.; Liu, K.; Lesieur, R.; Buglass, J. Kinetics of zinc oxide sulfidation for packed-bed desulfurizer modeling *Energy Fuels* **2007**, *21* (4), 1863-1871.

72. Rodriguez, J. A.; Maiti, A. Adsorption and decomposition of H₂S on MgO(100), NiMgO(100), and ZnO(0001) surfaces: A first-principles density functional study *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (15), 3630-3638.
73. Jolivet, J. P.; Henry, M.; Livage, J. De la solution à l'oxyde **1994**, *EDP Sciences*.
74. Davidson, J. M.; Sohail, K. A Drifts Study of the Surface and Bulk Reactions of Hydrogen-Sulfide with High-Surface-Area Zinc-Oxide *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34* (11), 3675-3677.
75. Evans, J.; Corker, J. M.; Hayter, C. E.; Oldman, R. J.; Williams, B. P. In situ sulfur K-edge X-ray absorption spectroscopy of the reaction of zinc oxide with hydrogen sulfide *Chemical Communications* **1996**, (12), 1431-1432.
76. Hayter, C. E.; Corker, J. M.; Evans, J.; Oldman, R. J. Soft X-ray absorption spectroscopy of catalysts and related materials *Journal de Physique Iv* **1997**, *7* (C2), 521-522.
77. Samokhvalov, A.; Tatarchuk, B. J. Characterization of active sites, determination of mechanisms of H₂S, COS and CS₂ sorption and regeneration of ZnO low-temperature sorbents: past, current and perspectives. *PCCP* **2011**, *13*, 3197-3209.

1. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES SOLIDES ETUDIÉS	53
1.1. Préparation des solides	53
1.2. Caractérisation des solides	54
2. OBTENTION DES COURBES CINÉTIQUES DE SULFURATION	57
2.1. Thermogravimétrie	57
2.2. Test du cas limite de germination ou de croissance.....	61
2.3. Test d'affinité.....	64
2.4. Influence de la pression partielle des gaz	67
2.4.1. Influence de la pression partielle de H ₂ S.....	68
2.4.2. Influence de la pression partielle de H ₂ O	70
2.5. Influence de la température	72
2.6. Correction des courbes de vitesses expérimentales	75
3. CARACTÉRISATIONS DES SOLIDES SULFURÉS	82
3.1. Caractérisations par microscopie électronique	82
3.2. Interprétation des caractérisations par microscopie électronique.....	88
3.3. Étude de la surface spécifique et de la porosité	90
3.4. Étude des phases cristallines présentes	92
3.4.1. Diffraction des rayons X	92
3.4.2. Diffraction des électrons.....	96
3.4.3. Spectroscopie UV solide	97
3.4.4. Synthèse des résultats.....	100
4. CONCLUSION	101
RÉFÉRENCES.....	103

Ce chapitre présente dans une première partie les synthèses des différents échantillons de ZnO utilisés pour l'étude ainsi que leurs caractérisations. Une seconde partie expose les courbes cinétiques de sulfuration des différents échantillons de ZnO. Enfin, la troisième section présente les différentes caractérisations de la transformation gaz-solide étudiée ainsi qu'une discussion des résultats obtenus.

1. Synthèse et caractérisations des solides étudiés

1.1. Préparation des solides

Une synthèse par co-précipitation en milieu basique ainsi que des synthèses par calcination de précurseurs de zinc ont été envisagées.

Le protocole opératoire de synthèse par co-précipitation en milieu basique est détaillé ci-dessous¹ :

- Une solution aqueuse de nitrate de zinc de concentration 1 mol.L^{-1} de volume égal à 40 mL est mélangée vigoureusement à 10 mL d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 25% (13 mol.L^{-1}). Le pH final de la solution est de 8,8. Elle est ensuite placée à l'étuve à 90°C pendant 3 heures puis refroidie à température ambiante. La solution est alors centrifugée pendant 10 minutes à 8000 tr.min^{-1} pour permettre la séparation solide-liquide. Le solide obtenu est lavé une fois à l'eau distillée, puis est ensuite placé à l'étuve pour séchage.

Le mode opératoire de synthèse par calcination de précurseurs de zinc est détaillé ci-dessous :

- Les calcinations ont été effectuées à partir de trois différents précurseurs de zinc : le nitrate de zinc hexahydraté ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ d'origine Merck, pureté $> 99,0\%$), l'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ d'origine Prolabo, pureté $> 99,9\%$) et le carbonate de zinc ($(\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3$ d'origine Aldrich, pureté $> 58\%$ en Zn). Le précurseur est placé dans un creuset en porcelaine puis chauffé dans un four à moufle sous air. La même rampe de température de 4°C.min^{-1} a été appliquée aux trois précurseurs.

Un palier à 150°C pendant 30 minutes permet d'éviter une éventuelle éjection du précurseur hors du creuset provoquée par la décomposition. La température finale de 500°C

pendant 2 heures est choisie au-dessus de la température de décomposition de chaque précurseur (Cf. Tableau 2. 1) et supérieure à la température des expériences de sulfuration.

Tableau 2. 1 : Température de décomposition des précurseurs à base de zinc.²

	$Zn(NO_3)_2, 6 H_2O$	$Zn(CH_3COO)_2, 2 H_2O$	$(ZnCO_3)_2.(Zn(OH)_2)_3$
Températures de décomposition (°C)	338	237	130

Un ZnO commercial (Strem Chemicals) a également été utilisé de manière à disposer d'une taille de particules intermédiaire entre le ZnO obtenu par co-précipitation et celui obtenu par calcination de l'acétate de zinc.

1.2. Caractérisation des solides

Les cinq solides ainsi obtenus ont été caractérisés par trois techniques : la diffraction des rayons X, la microscopie électronique et la mesure de la surface spécifique *via* les isothermes d'adsorption d'azote.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) ont été enregistrés en utilisant un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,54182 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ont été enregistrés pour des valeurs de 2θ comprises entre 20° et 80° et exploités à partir du logiciel EVA. La détermination des phases cristallines est effectuée par comparaison du diffractogramme expérimental avec les fichiers JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). La taille des cristallites a été déterminée à l'aide de la relation de Scherrer.³ A partir de la valeur de l'élargissement instrumental, il est possible d'évaluer une dimension de cristallites limite au-delà de laquelle la taille des particules cristallines ne peut plus être déterminée par DRX. Dans notre cas, l'élargissement instrumental est de $0,07^\circ$, cette limite est donc d'environ 100 nm.

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été effectuées en utilisant un microscope JEOL JSM-6340F (Field Emission Scanning Electron Microscope) avec une tension d'accélération de 1 kV. Les observations par microscopie électronique à transmission (MET) ont été réalisées en utilisant un microscope JEOL 2100F – FEG (Field Emission Gun) avec une tension d'accélération de 200 kV.

Les acquisitions des images lors des observations par tomographie électronique ont été réalisées dans un MET JEOL 2100F avec le porte-échantillon "tomographie". Le tomogramme a été acquis en champ clair, avec un diaphragme objectif permettant d'augmenter le contraste des images. L'acquisition des images a été réalisée entre les angles de tilt -70° et $+70^\circ$ avec un pas de $1,5^\circ$ en mode Saxton, ce qui correspond à 130 clichés. Le grandissement utilisé est de 30000 fois. L'alignement des clichés par corrélation croisée à l'aide des marqueurs, ainsi que la reconstruction du volume par rétroprojection ont été réalisés à l'aide de l'application Tomotool.

Les surfaces spécifiques des solides ont été déterminées à partir des isothermes d'adsorption à l'azote ou au krypton selon la taille des particules. Les isothermes d'adsorption/désorption à l'azote ou au krypton ont été mesurées à 77 K en utilisant un appareil Micromeritics ASAP 2420 multiposte. Les surfaces spécifiques ont été calculées grâce à l'équation BET (Brunauer-Emmet-Teller).⁴

L'analyse au krypton est réservée aux matériaux de faible surface spécifique ($< 3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) car sa faible pression de vapeur saturante permet de mesurer précisément de faibles quantités adsorbées.⁵

Les caractéristiques des différents échantillons de ZnO utilisés pour les expériences de sulfuration sont répertoriées dans le Tableau 2. 2. Les solides seront, par la suite, nommés en relation avec le précurseur dont ils sont issus :

- ZnO ex-nitrate
- ZnO ex-acétate
- ZnO ex-carbonate
- ZnO co-précipité
- ZnO commercial pour le produit de Strem Chemicals

Les échantillons de ZnO ont été également analysés chimiquement selon une méthode semi-quantitative par spectrométrie de fluorescence X afin de déterminer les impuretés majoritaires présentes dans ces solides. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2. 3.

Tableau 2. 2 : Caractéristiques des différents échantillons de ZnO.

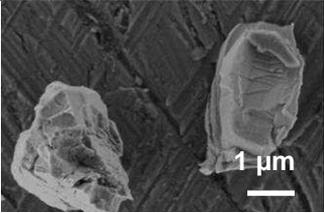
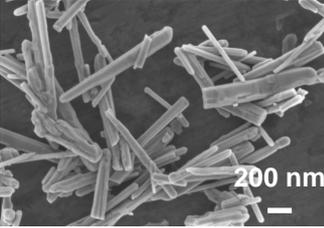
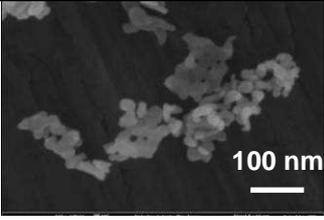
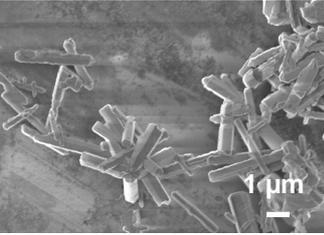
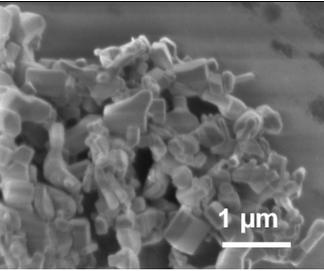
<i>Méthode d'obtention des échantillons de ZnO</i>	<i>taille DRX</i>	<i>Surface spécifique</i>	<i>clichés MEB</i>	<i>taille MEB</i>	<i>forme</i>
Calcination nitrate de zinc	> 100 nm	0,2 m ² .g ⁻¹ (krypton)		1-5 µm	pas de forme particulière
Calcination acétate de zinc	30-35 nm	6 m ² .g ⁻¹ (azote)		Ø ~ 50 nm longueur 500-1000 nm	bâtonnets de section hexagonale
Calcination carbonate de zinc	15-20 nm	34 m ² .g ⁻¹ (azote)		Ø ~ 30 nm	forme isotrope
Co-précipitation milieux aqueux	> 100 nm	1,5 m ² .g ⁻¹ (krypton)		Ø ~ 200 nm longueur 1-10 µm	bâtonnets de section hexagonale
ZnO commercial pureté > 99,7% (Strem Chemicals)	> 100 nm	3,0 m ² .g ⁻¹ (krypton)		Ø ~ 350 nm longueur 200-500 nm polydispersité des tailles de particules	bâtonnets courts de section hexagonale et particules sans géométrie bien définie

Tableau 2. 3 : Impuretés présentes dans les échantillons de ZnO détectées par spectrométrie de fluorescence X selon une méthode semi-quantitative (limite < 0,01% masse).

<i>Echantillons de ZnO</i>	<i>Impuretés présentes (% masse)</i>
ZnO ex-nitrate	Mn : 0,01
ZnO ex-acétate	Ca : 0,03
ZnO ex-carbonate	Mg : 1,38 Ca : 0,08 S : 0,10
ZnO co-précipité	Mn : 0,02
ZnO commercial pureté > 99,7% (Strem Chemicals)	Aucune impureté détectée

2. Obtention des courbes cinétiques de sulfuration

2.1. Thermogravimétrie

Le suivi cinétique de la réaction est réalisé par thermogravimétrie, à l'aide d'une thermobalance à suspension magnétique Rubotherm non symétrique équipée d'un système de dilution de gaz, piloté par le logiciel MessPro. La balance possède une sensibilité de 1 μg , la pression totale dans la balance peut varier entre 0,01 et 1 bar, le débit de gaz entre 0 et 12 $\text{NL}\cdot\text{h}^{-1}$, et la température d'environ 150°C à 900°C. Dans notre cas, la température de réaction varie entre 200°C et 500°C et la pression partielle de H_2S utilisée varie entre 0,016 et 1 bar (dilué dans l'azote ou l'hélium) avec un débit total d'environ 3 $\text{NL}\cdot\text{h}^{-1}$. Une pression partielle en vapeur d'eau, allant de 0 à environ 400 mbar, peut également être introduite grâce à un saturateur.

Cette balance a été choisie car le système de couplage magnétique entre l'aimant permanent et le système de pesée, auquel est suspendue la nacelle, permet d'isoler l'enceinte de mesure, et il est donc possible d'utiliser des gaz corrosifs tels que H_2S sans endommager l'électronique de la tête de la balance. La précision de la mesure est de l'ordre de 0,01 mg.

La Figure 2. 1 présente le schéma de la thermobalance et de son système de dilution des gaz.

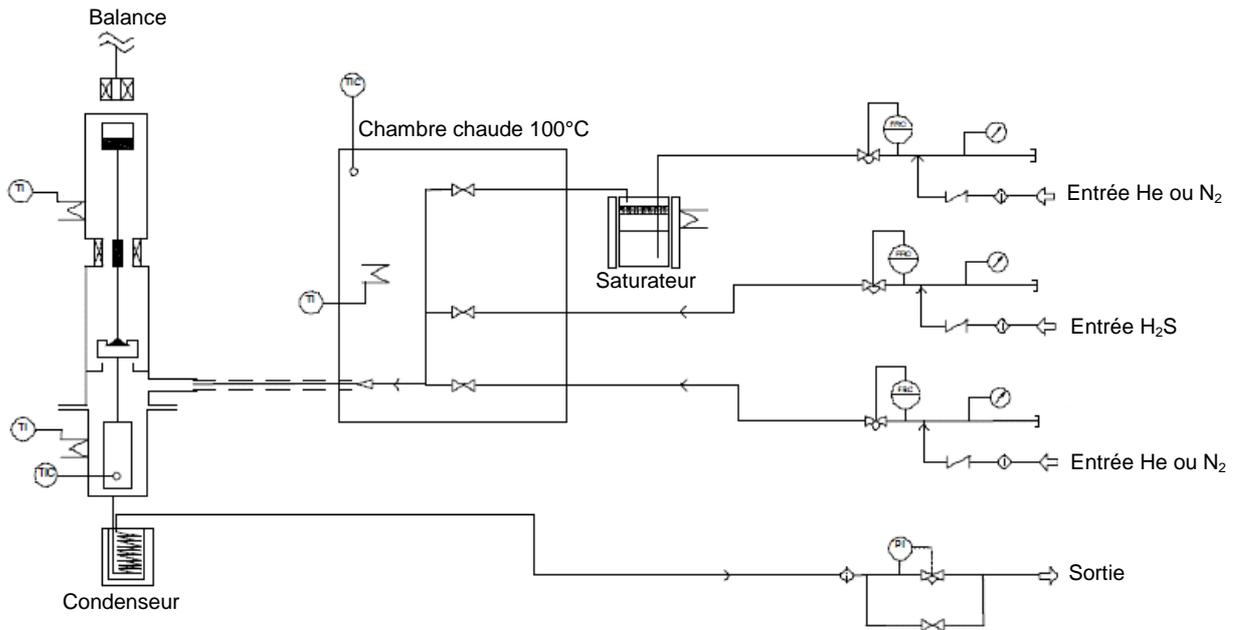


Figure 2. 1 : Schéma de principe de la thermobalance et du système de dilution des gaz.

Le fonctionnement du système de mesure de la thermobalance Rubotherm est exposé en Annexe 1.

La quantité de solide introduite dans la balance (10 mg) a été choisie suffisamment faible pour permettre de s'affranchir d'éventuels gradients de pression ou de température au sein du creuset. En effet, différentes masses de ZnO ont été testées lors d'expériences de sulfuration et il semble qu'à partir d'une masse inférieure ou égale à 10 mg, la masse n'a plus d'influence sur l'allure des courbes cinétiques de sulfuration (Cf. Annexe 2). Avec 10 mg de solide, la thermobalance permet également d'obtenir une bonne reproductibilité entre les courbes cinétiques (Cf. Annexe 3). Pour ces faibles masses de ZnO, la couche de solide dans le creuset en quartz, de diamètre externe égal à 1 cm, est inférieure à 1 mm. De plus, le creuset présente un fond fritté poreux de façon à ce que le gaz traverse bien le milieu granulaire et que le contact gaz-solide soit optimal. Le débit et la concentration de H₂S sont tels que la réaction n'est jamais limitée par l'apport de matière en H₂S. Afin de réaliser les mesures, l'échantillon est chauffé à la température voulue sous flux d'hélium ou d'azote puis une fois la température cible atteinte, le mélange de gaz H₂S/He ou H₂S/N₂ est introduit dans la balance. Après environ 10 minutes (pour un débit de 3 NL.h⁻¹ environ avec P(H₂S) = 0,05 bar) durant lesquelles la pression partielle en H₂S augmente, les expériences se déroulent dans des conditions isothermes et isobares.

Chaque échantillon de ZnO a été sulfuré dans les mêmes conditions opératoires de façon à pouvoir comparer les allures de leurs courbes cinétiques, à 310°C avec une pression

de H_2S égale à 0,05 bar et une pression partielle de vapeur d'eau égale à 0,025 bar, le débit total de gaz étant de $3,24 \text{ NL.h}^{-1}$. En faisant l'hypothèse d'une réaction pseudo-stationnaire, le degré d'avancement est défini par $\alpha = \Delta m(t)/\Delta m(\text{total})$, où $\Delta m(t)$ représente le gain de masse expérimental à l'instant t et $\Delta m(\text{total})$ représente le gain de masse théorique pour une conversion totale de ZnO en ZnS, soit un gain de masse de 20% de la masse initiale. L'évolution du degré d'avancement α en fonction du temps, déduit des courbes thermogravimétriques, est représenté Figure 2. 2 pour chaque échantillon de ZnO. L'origine de l'axe des temps a été prise au début de la réaction de sulfuration ce qui correspond à l'introduction de H_2S dans la cellule de mesure.

Toutes les courbes cinétiques présentées dans ce rapport ($\alpha = f(t)$ et $d\alpha/dt = f(\alpha)$) ont été lissées par transformée de Fourier grâce au logiciel Origin version 6.1 à partir des courbes brutes, représentant la masse expérimentale en fonction du temps, obtenues par thermogravimétrie. Ce type de lissage est souvent employé et permet d'améliorer le rapport signal sur bruit. Les ondulations observées sur les courbes des Figures 2. 2 et 2. 3 sont dues à des perturbations environnementales ayant eu lieu au laboratoire (ouverture et fermeture de porte, vent, changement de ventilation...), la balance étant très sensible aux vibrations.

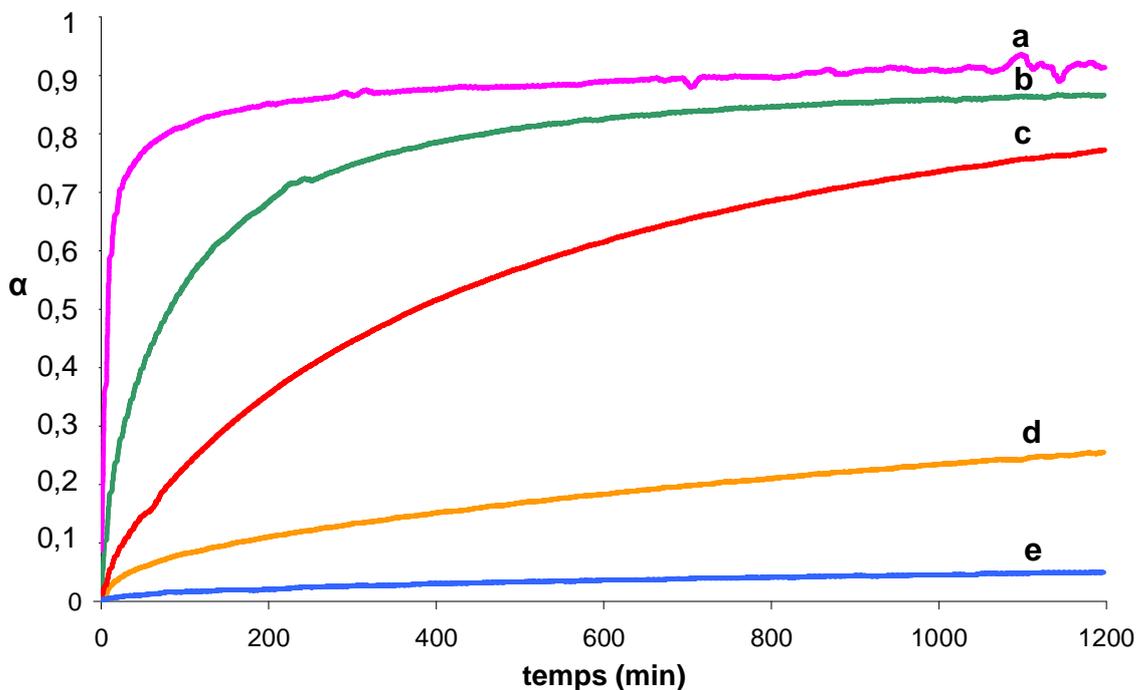


Figure 2. 2 : Variation du degré d'avancement en fonction du temps lors de la réaction de sulfuration pour les différents échantillons de ZnO à 310°C , $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05 \text{ bar}$, $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025 \text{ bar}$: (a) ZnO ex-carbonate, (b) ZnO ex-acétate, (c) ZnO commercial, (d) ZnO co-précipité, (e) ZnO ex-nitrate.

D'après la Figure 2. 2, il peut être noté que plus la taille des particules est petite, plus un degré d'avancement élevé est atteint rapidement et la valeur finale du degré d'avancement est plus élevée pour un même temps de sulfuration.

La Figure 2. 3 représente les vitesses de réaction pour chaque échantillon de ZnO, c'est-à-dire la dérivée du degré d'avancement par rapport au temps, en fonction du degré d'avancement. De la même façon que ce qui a été observé sur la Figure 2. 2, d'après la Figure 2. 3, la vitesse de réaction est d'autant plus élevée que la taille des particules est petite. Cependant, un blocage cinétique est observé pour tous les échantillons de ZnO au-delà d'une certaine valeur de degré d'avancement variable selon de l'échantillon de ZnO. En effet, la vitesse de la réaction est fortement ralentie à conversion partielle jusqu'à devenir presque nulle pour tous les échantillons de ZnO, et la conversion totale ($\alpha = 1$) n'est jamais atteinte.

Les ondulations sont nettement plus visibles sur les courbes représentant la vitesse de la réaction en fonction du degré d'avancement car la dérivation du degré d'avancement par rapport au temps amplifie le bruit observé sur ces courbes.

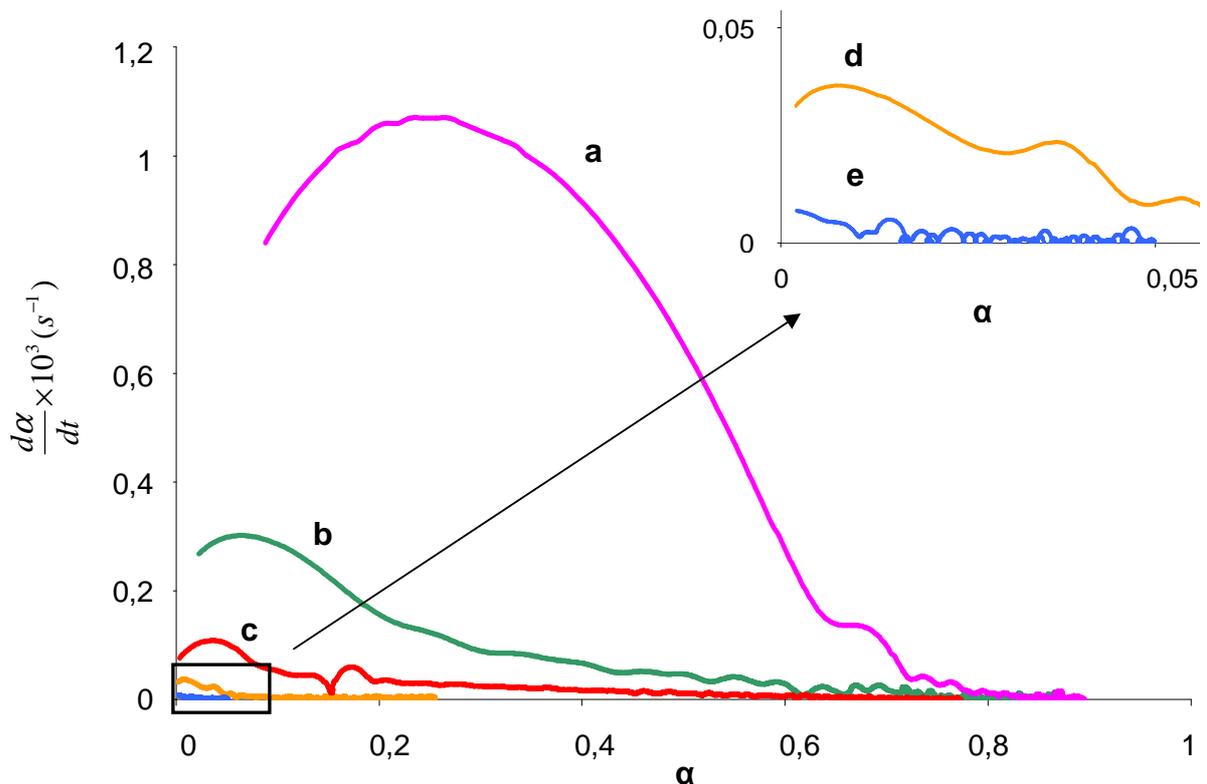


Figure 2. 3 : Variation de la vitesse en fonction du degré d'avancement α lors de la réaction de sulfuration à 310°C pour les différents échantillons de ZnO, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar, $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ bar : (a) ZnO ex-carbonate, (b) ZnO ex-acétate, (c) ZnO commercial, (d) ZnO co-précipité, (e) ZnO ex-nitrate.

L'allure des courbes de vitesse en forme de cloche au début de la réaction de sulfuration peut être due à l'augmentation initiale de pression partielle de H₂S lors du remplissage du four de la thermobalance. Une correction sera par la suite réalisée de manière à tracer les courbes de vitesse qui auraient été obtenues si la pression partielle en H₂S avait été constante en début de réaction.

2.2. Test du cas limite de germination ou de croissance

Une réaction gaz-solide est le résultat de deux processus distincts, la germination et la croissance. Afin de faciliter la modélisation cinétique, il est important de savoir si l'un des deux processus peut être considéré comme instantané par rapport à l'autre processus (cas limite) ou non (cas complexe), c'est-à-dire si le degré d'avancement α est une variable séparable dans l'expression de la vitesse (Cf. Equation 2. 1). En effet, avant d'étudier l'influence de la pression partielle des gaz sur la réaction de sulfuration la validité de l'Equation 2. 1 doit être vérifiée :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi(T, P_i) \cdot S_m(\alpha) \quad \text{Equation 2. 1}$$

Pour cela, des tests expérimentaux peuvent être réalisés. Ces tests, décrits par *Pijolat et al.*⁶, consistent à réaliser deux expériences consécutives sous deux conditions opératoires différentes Y₁ et Y₂. Au temps t = t₁ les conditions de la seconde expérience sont soudainement modifiées de Y₁ à Y₂. Il a été démontré que si les courbes de vitesses se superposent après le temps t₁, alors la réaction a lieu selon un cas limite, c'est-à-dire que la germination ou la croissance apparaît comme instantanée par rapport à l'autre processus. Dans un cas limite, la fonction S_m dépend donc seulement du degré d'avancement et ne dépend pas de l'histoire de la réaction. Sinon, le cas est complexe et les processus de germination et de croissance doivent être considérés dans le modèle cinétique.

De manière générale, les résultats obtenus avec l'échantillon de ZnO ex-acétate sont la plupart du temps exposés dans la suite du manuscrit car il s'agit du solide présentant une vitesse de sulfuration, pour une température de sulfuration d'environ 300°C, la plus adéquate. En effet, la vitesse de sulfuration doit être telle qu'elle permet d'observer et interpréter les phénomènes. En particulier, elle ne doit pas être trop lente afin de pouvoir atteindre des

degrés d'avancement élevés facilement, et pas trop rapide également ce qui permet de bien pouvoir observer les phénomènes désirés. Les résultats pour les autres échantillons de ZnO sont reportés en annexe lorsqu'ils ont été obtenus.

Sur la Figure 2. 4, deux sulfurations ont été réalisées sous une pression partielle de H₂S égale à 0,05 bar. La première expérience de sulfuration a été effectuée à 295°C, alors que la seconde a débuté à 285°C jusqu'à un degré d'avancement de 0,17, puis la température a été soudainement élevée à 295°C.

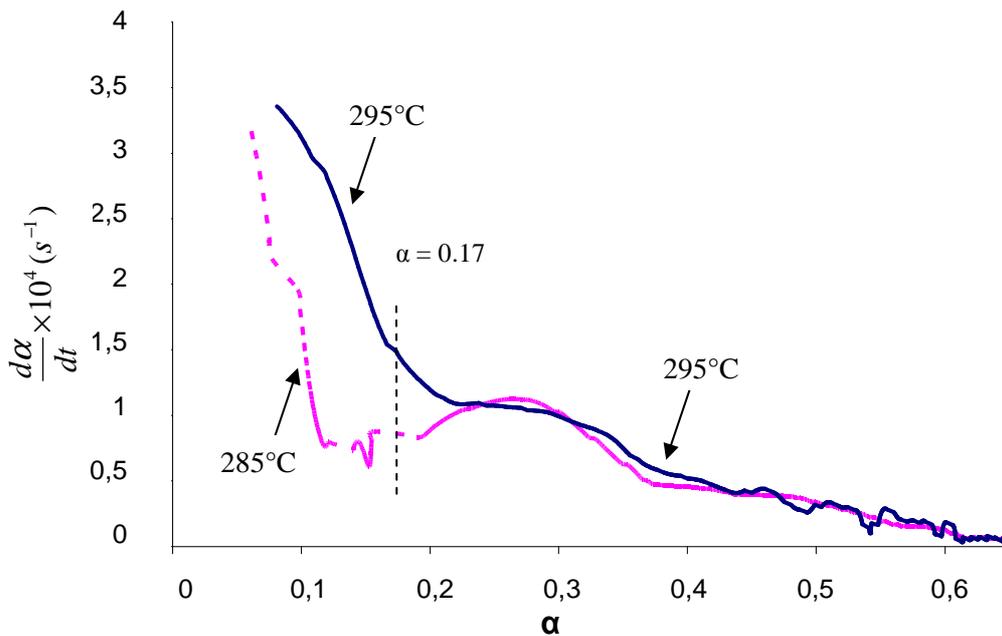


Figure 2. 4 : Vitesse de sulfuration du ZnO ex-acétate à 295°C, P(H₂S) = 0,05 bar, et la vitesse de sulfuration du ZnO ex-acétate avec un décrochement en température de 285 à 295°C à α = 0,17, P(H₂S) = 0,05 bar.

D'après la Figure 2. 4, les courbes de vitesse de sulfuration sont superposées après le décrochement en température. Cela signifie qu'un seul des deux processus, germination ou croissance, est instantané par rapport à l'autre. Ainsi, la réaction de sulfuration de ZnO est un cas limite de germination ou de croissance instantanée. Cela confirme également que la fonction d'espace S_m peut s'écrire en fonction du degré d'avancement α de la réaction et que la vitesse de la réaction peut s'écrire selon l'Equation 2. 1. Le test a également été réalisé sur les échantillons de ZnO ex-nitrate et ZnO co-précipité et les mêmes résultats sont obtenus (Cf. Annexe 4).

Afin de déterminer lequel des deux processus, germination ou croissance, peut être considéré comme instantané par rapport à l'autre, une caractérisation par MEB sur un échantillon de ZnO faiblement sulfuré a été effectuée. L'observation par MEB du ZnO ex-acétate partiellement sulfuré à un très faible degré d'avancement ($\alpha = 0,01$) montre un changement de texture par rapport à l'échantillon de ZnO ex-acétate non sulfuré initial (Cf. Figure 2. 5). Avant sulfuration, la surface des particules de ZnO apparaît lisse alors qu'après sulfuration la surface des particules semble plus rugueuse. Cela permet donc de penser que toutes les particules de ZnO sont instantanément recouvertes d'une fine couche de ZnS. Cette observation est donc en faveur d'un cas limite de germination instantanée. En effet, s'il s'agissait d'un cas limite de croissance instantanée, certaines particules de ZnO seraient complètement transformées alors que d'autres seraient intactes (non transformées) car après apparition d'un germe sur une particule, celle-ci serait instantanément transformée. Le processus de germination serait alors dit lent, et est caractérisé par une fréquence surfacique de germination γ (nombre de germes.m⁻².s⁻¹) supposée indépendante du temps en conditions isotherme et isobare.

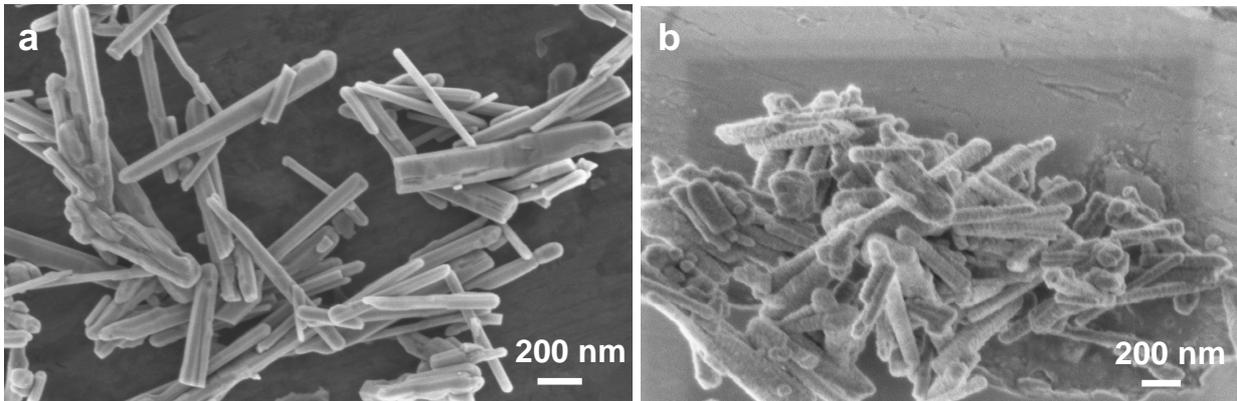


Figure 2. 5 : Clichés MEB du ZnO ex-acétate : (a) avant sulfuration et (b) après sulfuration à faible degré d'avancement ($\alpha = 0,01$), à 295°C et $P(H_2S) = 0,1$ bar.

Or, l'expression de la vitesse dans le cas d'une croissance instantanée est⁷ :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \gamma s_0 (1 - \alpha)$$

avec s_0 la surface initiale d'une particule

γ la fréquence surfacique de germination

Par conséquent, pour un cas limite avec croissance instantanée, la courbe représentant la vitesse de la réaction, exprimée en fonction du degré d'avancement, serait donc une droite de pente égale à $-\gamma s_0$. Or la courbe de vitesse de la réaction de sulfuration du ZnO en fonction du degré d'avancement n'étant pas linéaire (Cf. Figure 2. 3), cela confirme que la réaction de sulfuration du ZnO est bien un cas de germination instantanée et non de croissance instantanée.

2.3. Test d'affinité

Ce test a également pour but de déterminer si le degré d'avancement α est une variable séparable dans l'expression de la vitesse, c'est-à-dire si la vitesse peut s'écrire sous la forme de l'Equation 2. 1 sur le domaine de α sur lequel est effectué le test.⁸

Une façon de valider l'écriture de la vitesse sous cette forme est de rechercher l'existence d'une affinité orthogonale entre les courbes de vitesse ou de degré d'avancement obtenues pour des conditions de température et/ou de pressions partielles différentes. En particulier, il existe pour les courbes d'avancement en fonction du temps $\alpha = f(\phi(T, P), t)$ une affinité orthogonale de direction l'axe des temps.

En effet :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi(T, P_i) \cdot S_m(\alpha) \Rightarrow \frac{d\alpha}{S_m(\alpha)} = \phi(T, P_i) \cdot dt$$

$$d'où \int_0^{\infty} \frac{d\alpha}{S_m(\alpha)} = \phi(T, P_i) \cdot t$$

$$\text{soit } F(\alpha) = \phi(T, P)t$$

Pour deux courbes expérimentales obtenues dans des conditions opératoires différentes 1 et 2, et pour une valeur donnée de l'avancement de la réaction, on peut donc écrire :

$$F(\alpha) = \phi_1 t_1 \quad \text{et} \quad F(\alpha) = \phi_2 t_2 \quad d'où :$$

$$t_2 = \left(\frac{\phi_1}{\phi_2} \right) t_1$$

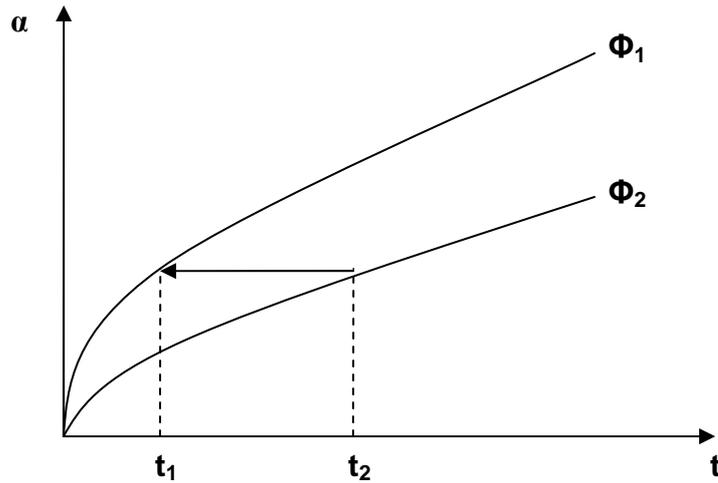


Figure 2. 6 : Principe de la recherche d'une affinité orthogonale entre deux courbes représentant le degré d'avancement en fonction du temps (test d'affinité).

La Figure 2. 6 présente le principe de la recherche d'une affinité orthogonale entre deux courbes représentant le degré d'avancement en fonction du temps. La courbe $\alpha_2(t)$ peut donc être construite à partir de $\alpha_1(t)$ en multipliant le temps par le rapport ϕ_1 / ϕ_2 . En d'autres termes, ce test consiste à vérifier si des courbes cinétiques obtenues pour des conditions opératoires différentes (T, P_i) sont homothétiques selon l'axe des temps. Le facteur multiplicatif permettant la superposition des courbes cinétiques est appelé rapport d'affinité et est égal à ϕ_1 / ϕ_2 .

En pratique, les deux courbes sont tracées et le facteur par lequel il faut multiplier le temps de la courbe 1 pour obtenir une courbe qui se superpose parfaitement à la courbe 2 est recherché. Un point quelconque de la courbe 1 est choisi et le temps t_1 pour avoir cet avancement est noté. Le temps t_2 pour obtenir la même valeur de l'avancement est également noté et le rapport t_1 / t_2 peut ainsi être déterminé. Le rapport d'affinité pour passer de la courbe 1 à la courbe 2 est égal à ϕ_1 / ϕ_2 , il suffit donc de multiplier le temps t_1 par ce rapport pour obtenir la courbe 2.

La Figure 2. 7 présente le test d'affinité effectué sur les courbes représentant le degré d'avancement en fonction du temps de la sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-nitrate à différentes pressions partielles de H_2S .

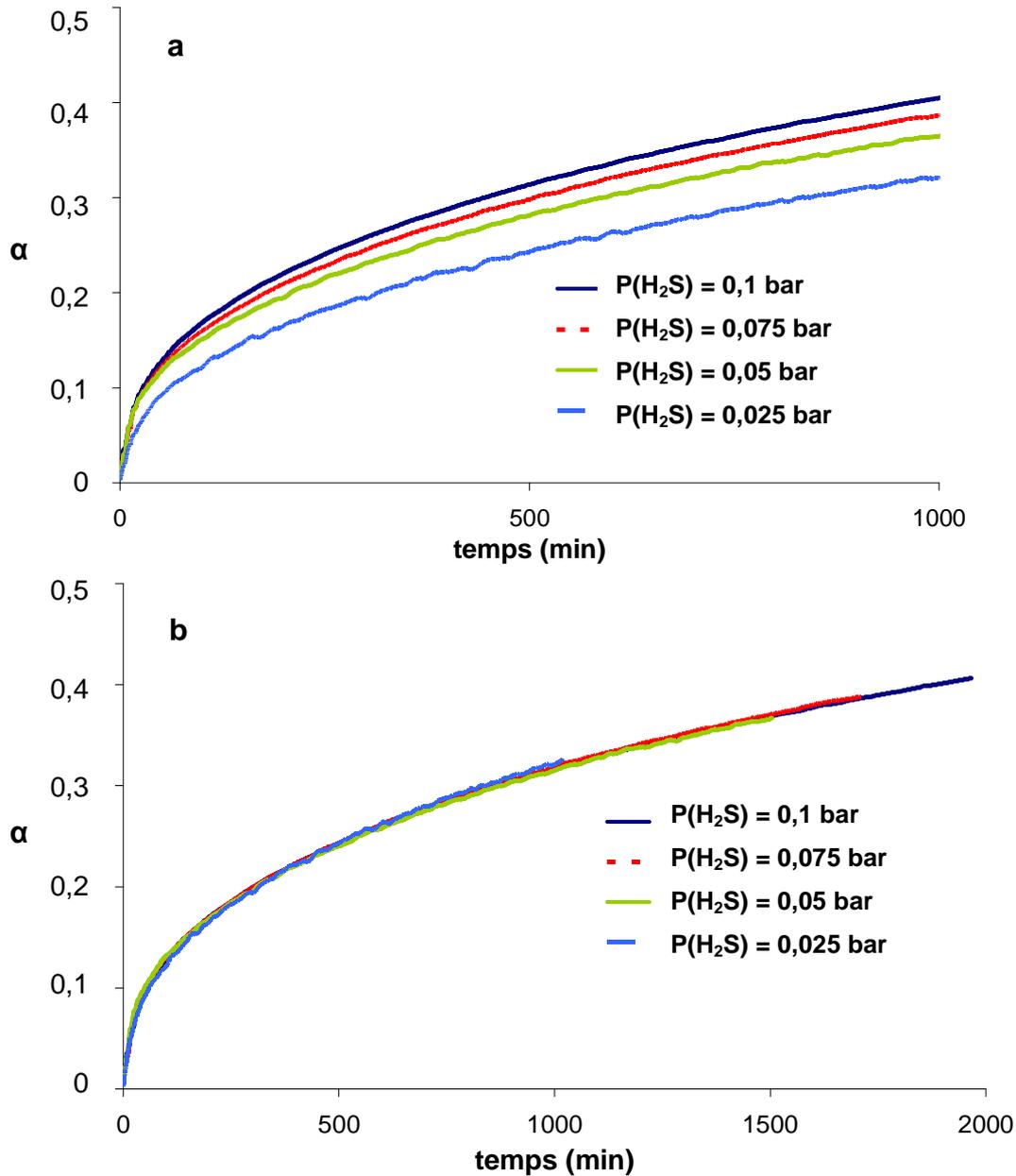


Figure 2. 7 : Courbes représentant (a) le degré d’avancement en fonction du temps pour la sulfuration de l’échantillon de ZnO ex-nitrate à 495°C et $P(H_2S)$ variable et (b) le test d’affinité effectué sur les courbes présentées en (a).

Toutes les courbes représentant le degré d’avancement en fonction du temps peuvent être superposées en multipliant le temps par une constante (Cf. Figure 2. 7 b). Il existe donc une affinité orthogonale de direction l’axe des temps entre les courbes cinétiques de sulfuration représentant le degré d’avancement en fonction du temps. Ce test met donc également en évidence que le degré d’avancement α est une variable séparable dans

l'expression de la vitesse de sulfuration du ZnO et que l'expression de la vitesse semble pouvoir s'écrire sous la forme de l'Equation 2. 1.

2.4. Influence de la pression partielle des gaz

Le test du cas limite a été validé et il a été montré dans le paragraphe 2.2. de ce chapitre que la réaction de sulfuration du ZnO était un cas limite de croissance c'est-à-dire avec une germination instantanée. L'hypothèse selon laquelle la vitesse de la réaction, à un degré d'avancement donné et dans des conditions de pression et température données, est caractérisé par le degré d'avancement (c'est-à-dire ne dépend pas de l'histoire de l'échantillon), étant validée, il devient possible d'étudier l'évolution de la vitesse de la réaction en fonction des pressions partielles des gaz impliqués dans la réaction.

La variation de la vitesse de réaction en fonction de la pression partielle des gaz, et donc par conséquent de la fonction réactivité surfacique de croissance ϕ en se plaçant dans l'hypothèse de l'étape limitante (Cf. paragraphe 2.1. du chapitre 1), a été étudiée par thermogravimétrie. Le but de cette étude est de déterminer l'étape limitante de la croissance de ZnS par comparaison entre variations de vitesse expérimentales et variations théoriques obtenues à partir des étapes élémentaires de la croissance de ZnS. En effet, le postulat fondamental de la cinétique est qu'une réaction chimique peut s'écrire comme une combinaison d'étapes élémentaires dont l'ensemble constitue le mécanisme de croissance de la réaction.

En faisant l'hypothèse qu'une de ces étapes est l'étape limitante de la vitesse de la croissance et en considérant que toutes les autres étapes sont à l'équilibre, l'expression de la réactivité surfacique de croissance ϕ peut être déterminée en fonction notamment des pressions partielles de gaz intervenant dans la réaction. Ainsi, il est possible d'obtenir autant d'expressions de la fonction ϕ qu'il y a d'étapes élémentaires dans le mécanisme. La comparaison de la dépendance de la vitesse expérimentale avec les pressions partielles des gaz de la réaction et de toutes les expressions des fonctions ϕ , obtenues à partir du mécanisme, permettent alors de déterminer quelle est l'étape limitante de la vitesse de réaction, tout en validant le mécanisme.

2.4.1. Influence de la pression partielle de H₂S

L'influence de la pression partielle de H₂S sur la vitesse de la réaction de sulfuration a été étudiée par thermogravimétrie sur un domaine compris entre 0,025 bar et 1 bar. Pour toutes ces expériences, la pression partielle de vapeur d'eau est fixée à 0,018 bar.

La Figure 2. 8 représente la variation de la vitesse de sulfuration pour un même degré d'avancement ($\alpha = 0,2$) en fonction de la pression partielle de H₂S. Les variations de vitesse pour d'autres degrés d'avancement sont présentées en Annexe 5 et les mêmes variations de vitesse sont obtenues.

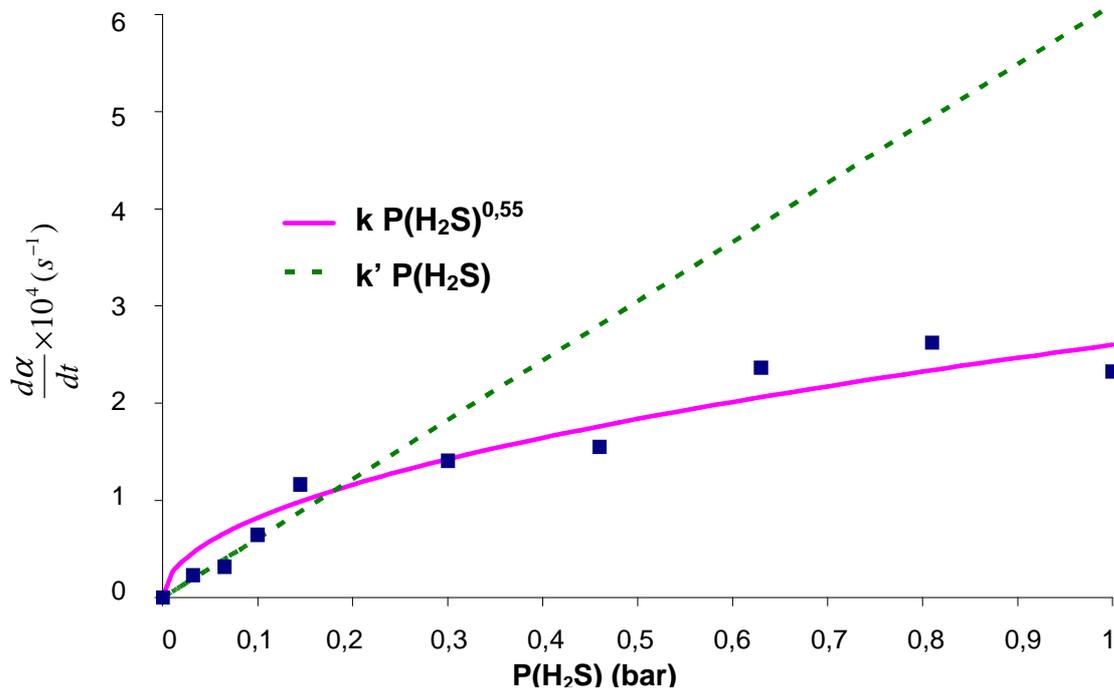


Figure 2. 8 : Variation de la vitesse de réaction de sulfuration du ZnO ex-acétate en fonction de P(H₂S) pour un degré d'avancement donné ($\alpha = 0,2$) à 260°C, P(H₂O) = 0,018 bar.

D'après la Figure 2. 8, plus la pression partielle de H₂S est élevée, plus la vitesse de réaction est élevée. Sur le domaine de pression partielle de H₂S étudiée (jusqu'à 1 bar), la dépendance de la vitesse de la réaction par rapport à P(H₂S) apparaît non linéaire mais semble varier avec une loi exponentielle de type $y = k.x^b$ avec $b < 1$. Cette tendance n'a jamais été observée dans la littérature, vraisemblablement car ces études ont été réalisées avec des pressions partielles de H₂S beaucoup plus faibles ($< 0,04$ bar) que celles considérées dans notre étude (de 0,025 à 1 bar). En effet, la variation de la vitesse de la réaction peut éventuellement apparaître linéaire avec P(H₂S) mais seulement sur un domaine de pression

partielle restreint, ce qui peut mener à une détermination incorrecte de la loi de vitesse en fonction de la pression partielle de H₂S. En réalité, la vitesse de la réaction semble varier de façon non linéaire avec la pression partielle de H₂S.

Afin de valider cette observation, d'autres tests par thermogravimétrie ont été réalisés afin d'obtenir la variation de la vitesse de la réaction avec P(H₂S) de manière plus précise. La dépendance de la vitesse de la réaction peut également être étudiée en utilisant la méthode des décrochements en pression partielle à un même degré d'avancement dans des conditions isothermes.⁸ A un degré d'avancement donné, la pression partielle de H₂S est brusquement augmentée. En calculant les rapports des vitesses avant décrochement et après décrochement en pression partielle de H₂S, il est possible d'obtenir la variation de la vitesse de réaction en fonction de la pression partielle de H₂S.

Ainsi, des décrochements en pression partielle pour un degré d'avancement donné dans des conditions isothermes ont été réalisés. A un degré d'avancement de 0,34, la pression partielle de H₂S est brusquement modifiée de 0,145 bar à une pression partielle plus élevée. A chaque point expérimental correspond une expérience de sulfuration réalisée avec un nouvel échantillon. La Figure 2. 9 montre la variation des rapports de vitesses expérimentaux avant décrochement et après décrochement en pression partielle de H₂S à un degré d'avancement donné égal à 0,34, en fonction de la pression partielle de H₂S.

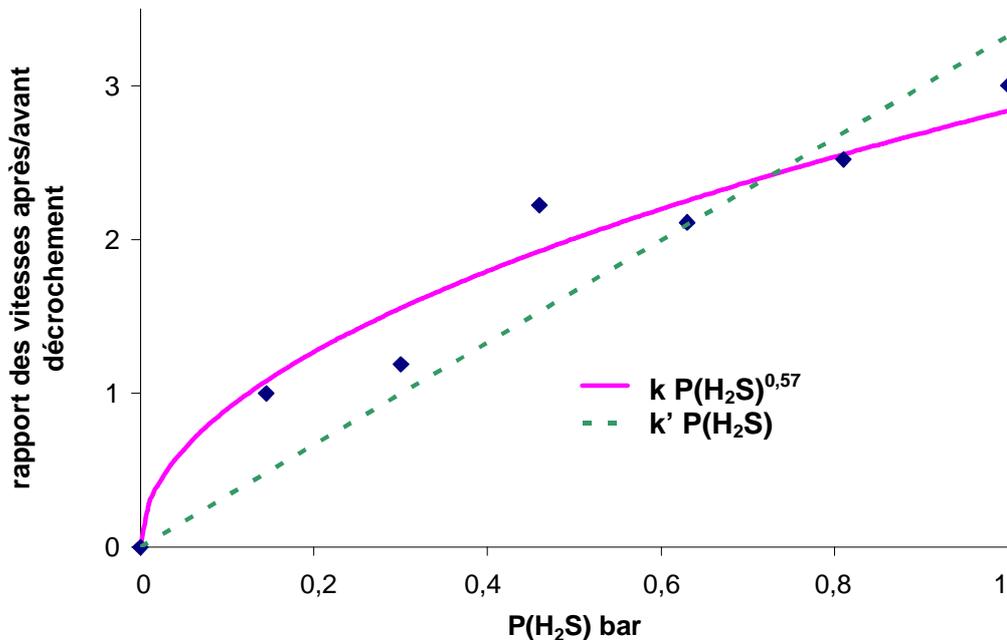


Figure 2. 9 : Rapports des vitesses de réaction de sulfuration du ZnO ex-acétate après décrochement sur avant décrochement en pression partielle de H₂S de 0,145 bar à des pressions partielles de H₂S variables en fonction de P(H₂S) à 260°C, P(H₂O) = 0,018 bar, $\alpha = 0,34$.

La variation des rapports de vitesses expérimentaux avant décrochement et après décrochement en pression partielle à un degré d'avancement donné, en fonction de la pression partielle de H_2S pour l'échantillon de ZnO ex-nitrate est donnée en Annexe 5, et le même type de variation est obtenu. La Figure 2. 9 met en évidence une variation non linéaire de la vitesse de la réaction en fonction de $P(H_2S)$, suivant plutôt une loi exponentielle de type $y = k.x^b$ avec $b < 1$, sur le domaine de pressions exploré (< 1 bar), confirmant les résultats de la Figure 2. 8.

2.4.2. Influence de la pression partielle de H_2O

La variation de la vitesse de la réaction en fonction de la pression partielle de H_2O a été étudiée par thermogravimétrie. Trois expériences de sulfuration isothermes ont été réalisées sous une pression partielle fixe de H_2S de 0,05 bar, avec une pression partielle de H_2O variable et fixée grâce à un saturateur. Une vérification des pressions partielles en H_2O introduites dans la cellule de mesure de la balance a été réalisée à l'aide de mesures effectuées par un hygromètre capacitif (Cf. Annexe 6). La Figure 2. 10 présente trois courbes cinétiques représentant le degré d'avancement en fonction du temps à différentes pressions partielles de H_2O . Ces courbes sont superposées et montrent donc que la pression partielle de H_2O ne semble pas avoir d'influence sur la cinétique de la réaction sur la gamme de $P(H_2O)$ explorée.

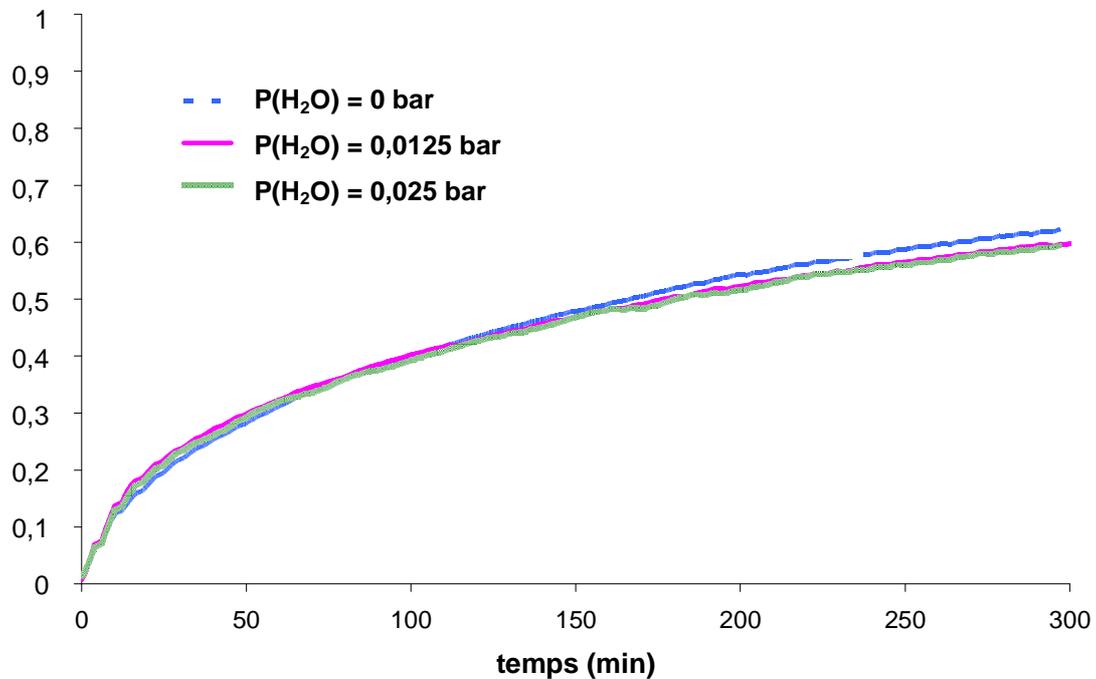


Figure 2. 10 : Variation du degré d'avancement de la sulfuration du ZnO ex-acétate en fonction du temps à 295°C, $P(H_2S) = 0,05$ bar et $P(H_2O)$ variable.

La fonction ϕ ne dépend donc pas a priori de $P(\text{H}_2\text{O})$. Aucune influence de la pression partielle de vapeur d'eau n'est également observée sur la vitesse de sulfuration du ZnO commercial (Cf. Annexe 7). Afin de confirmer cette tendance, un décrochement en pression partielle de H_2O de 0,016 à 0,049 bar a été effectué lors de la sulfuration du ZnO ex-acétate à un degré d'avancement égal à 0,35. Cette variation en $P(\text{H}_2\text{O})$ a été obtenue en faisant varier rapidement la température du saturateur en eau placé dans le système de dilution des gaz en amont de la thermobalance. La courbe représentant le degré d'avancement en fonction du temps et la courbe de vitesse de réaction associée obtenues sont représentées Figure 2. 11. Aucune influence de la variation de $P(\text{H}_2\text{O})$ n'est observée.

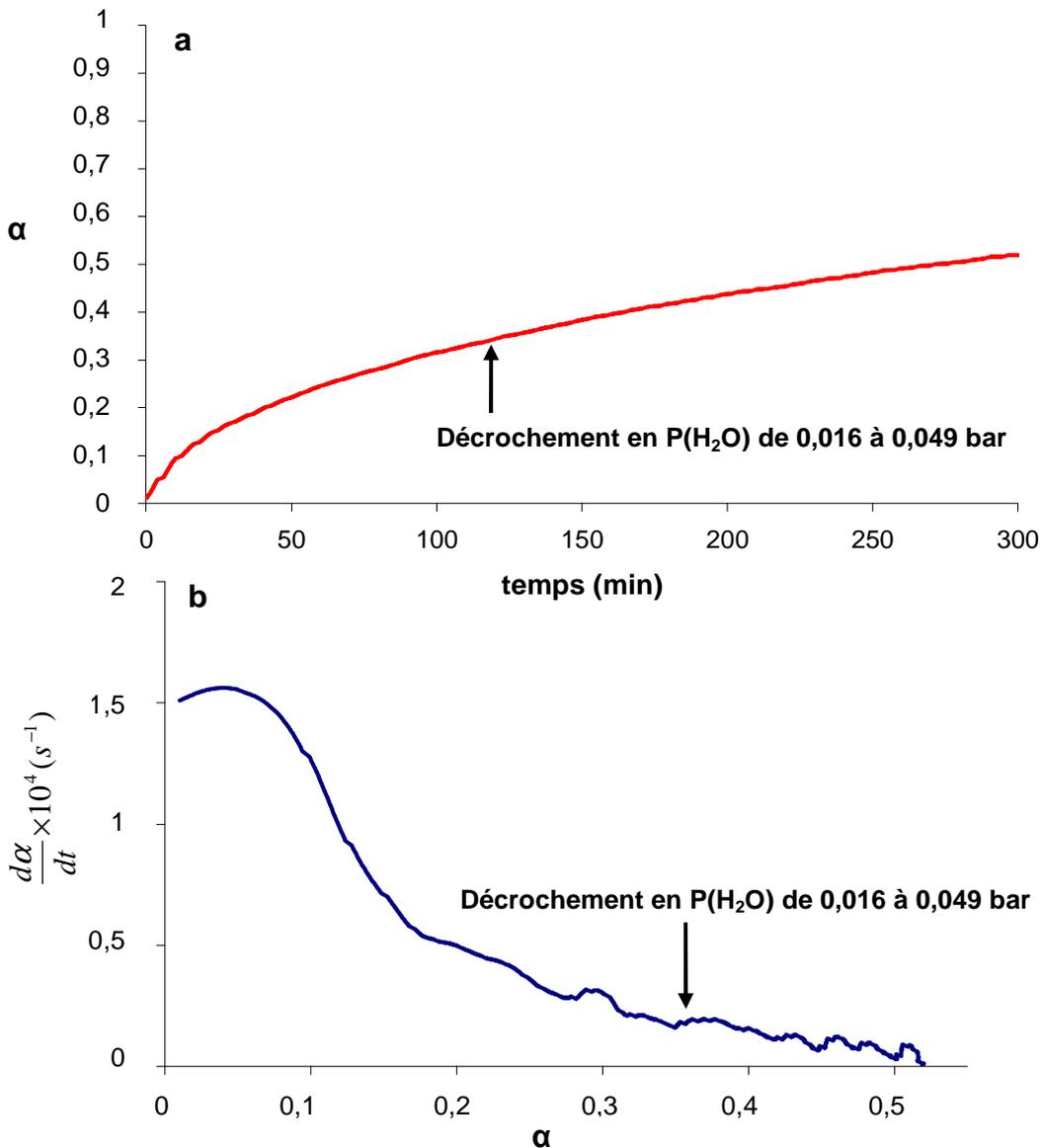


Figure 2. 11 : Représentation du décrochement en $P(\text{H}_2\text{O})$ de 0,016 à 0,049 bar à $\alpha = 0,35$ lors de la sulfuration du ZnO ex-acétate à 310°C , $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar. (a) Variation du degré d'avancement en fonction du temps, (b) variation de la vitesse en fonction du degré d'avancement de la réaction.

Cette observation confirme le résultat obtenu précédemment montrant que la vitesse de la réaction de sulfuration ne dépend pas de $P(\text{H}_2\text{O})$. Ce résultat est en accord avec une étude effectuée par thermogravimétrie de Lew *et al.*⁹ où aucune influence de la vapeur d'eau sur la réaction de sulfuration de ZnO n'était observée. Cependant, comme discuté dans le paragraphe 3.6. du chapitre 1, certaines études rapportent des résultats contradictoires. La pression partielle de H_2O peut apparaître comme accélérant la réaction de sulfuration de ZnO pour certaines études, cependant ces résultats sont obtenus à des températures de sulfuration beaucoup plus faibles.^{10,11} Elle est également présentée comme inhibant la réaction de sulfuration dans d'autres études.¹²⁻¹⁴ Mais ces études sont réalisées soit à des températures plus élevées (500°C) que celles de nos expériences de sulfuration, soit en présence d'autres gaz comme CO qui peuvent réagir avec H_2S avec des conséquences sur la vitesse mesurée et ainsi influencer la valeur du temps de percée de H_2S . A noter qu'aucune étude de l'influence de la pression partielle de H_2O sur la réaction de sulfuration de ZnO n'a été réalisée par thermogravimétrie. Seules des études en réacteur à lit fixe avec interprétation des courbes de percées correspondantes sont disponibles dans la littérature à notre connaissance.

2.5. Influence de la température

L'influence de la température sur la cinétique de la réaction a été étudiée par thermogravimétrie sous condition isobare. La Figure 2. 12 représente les courbes de variation du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps ainsi que la vitesse de la réaction en fonction du degré d'avancement à différentes températures dans une gamme de 230 à 350°C . Les courbes représentant les variations du degré d'avancement en fonction du temps lors de la sulfuration du ZnO co-précipité et du ZnO ex-carbonate à différentes températures sont présentées en Annexe 8.

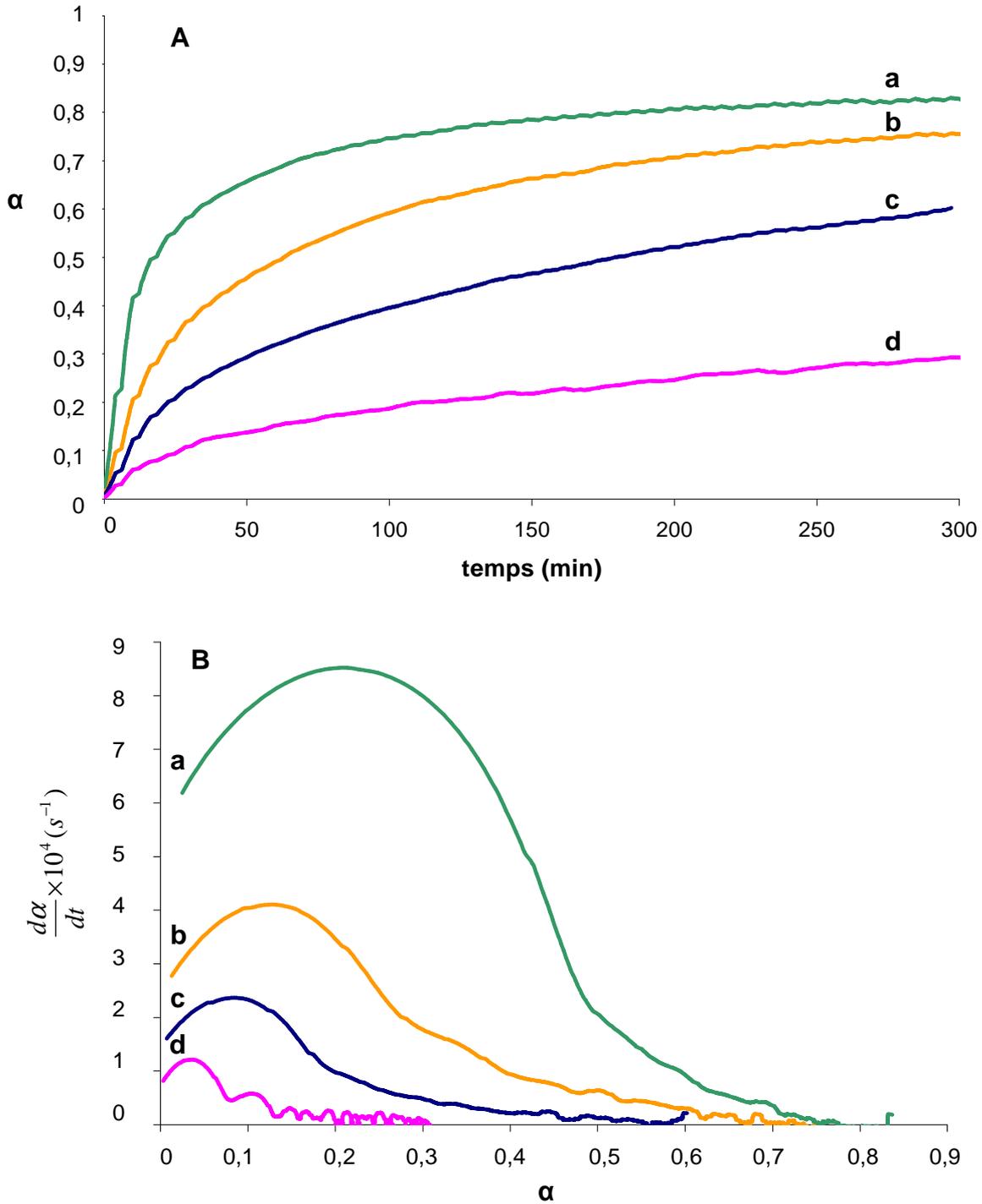


Figure 2. 12 : Variation (A) du degré d'avancement en fonction du temps et (B) de la vitesse de sulfuration du ZnO ex-acétate en fonction du degré d'avancement à (a) 350°C, (b) 325°C, (c) 295°C, (d) 230°C, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05 \text{ bar}$ et $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025 \text{ bar}$.

La Figure 2. 12 B montre que la vitesse de la réaction augmente avec la température. A ce stade, en supposant que la vitesse de la réaction peut s'écrire sous la forme de l'Equation

2. 2, avec la fonction ϕ qui varie avec la température selon la loi d'Arrhenius, il est possible de calculer une énergie d'activation apparente E_a :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \cdot S_m(\alpha) \quad \text{avec} \quad \phi = ke^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad \text{Equation 2. 2}$$

avec R la constante des gaz parfaits en J.mol.K⁻¹

T la température en K

E_a l'énergie d'activation apparente en J.mol⁻¹

En traçant $-\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ en fonction de 1/T, on peut en déduire la valeur de E_a .

La Figure 2. 13 représente le logarithme népérien de la vitesse à différents degrés d'avancement en fonction de l'inverse de la température. La pente de la droite pour un degré d'avancement égal à 0,3 ainsi obtenue est égale à :

$$\frac{E_a}{R} = 12019 \text{ K} \quad \text{d'où} \quad E_a = 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La valeur de l'énergie d'activation apparente de la réaction est donc de l'ordre de 100 kJ.mol⁻¹. La valeur de l'énergie d'activation apparente de l'étape limitante de la réaction peut aussi être estimée à partir des pentes des droites pour les degrés d'avancement égaux à 0,2, 0,4 et 0,5 et valent respectivement 106, 177 et 150 kJ.mol⁻¹. Les valeurs des énergies apparentes de la réaction de sulfuration pour les échantillons de ZnO co-précipité et ZnO ex-carbonate ont été également calculées en Annexe 8 et sont du même ordre de grandeur que pour l'échantillon de ZnO ex-acétate.

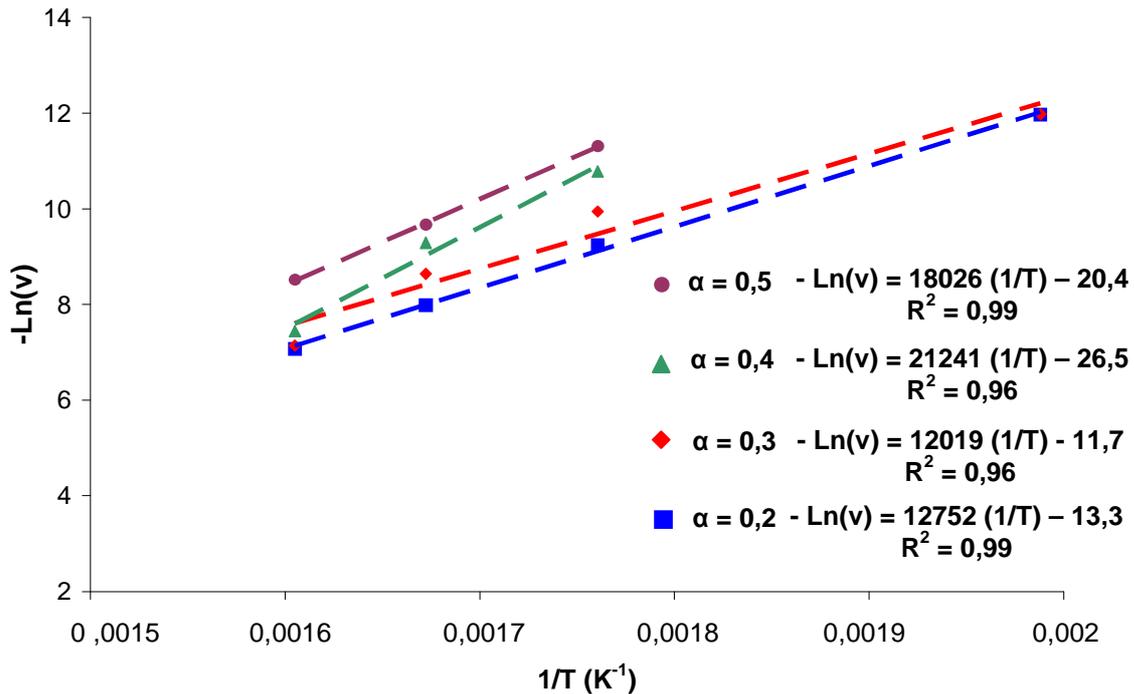


Figure 2. 13 : Variation du logarithme népérien de la vitesse de réaction de sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-acétate pour différents degrés d'avancement α avec $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar et $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ bar, en fonction de l'inverse de la température.

Cependant, cette valeur d'énergie d'activation apparente de réaction n'est valable que si l'hypothèse selon laquelle la vitesse de la réaction peut s'écrire selon l'Equation 2. 2 est valable. Cette hypothèse sera confirmée ou non dans le chapitre 3. De plus, la valeur de l'énergie apparente de la réaction globale n'étant pas constante selon le degré d'avancement de la réaction et les linéarités des droites représentées sur la Figure 2. 13 n'étant pas parfaites, il semble que la vitesse de réaction globale ne peut pas s'exprimer en fonction d'un terme du type Arrhenius. Par conséquent, la détermination d'une énergie d'activation apparente pour la réaction globale n'aurait pas beaucoup de sens.

2.6. Correction des courbes de vitesses expérimentales

Avant de comparer les courbes de vitesses expérimentales et calculées, les courbes expérimentales doivent être corrigées. En effet, au début de la réaction, lors du remplissage de l'enceinte de mesure avec le gaz réactif, la pression partielle de H_2S n'est pas constante. Durant ce temps, la réaction peut être limitée par l'apport de matière en H_2S . Cette limitation

peut être à l'origine de la présence d'un maximum de vitesse observé sur les courbes expérimentales de vitesse apparaissant entre 0 et 10 minutes de réaction (ce qui correspond à un degré d'avancement variant entre 0,05 et 0,2 selon les solides et les conditions opératoires. La pression partielle de H₂O n'est également pas constante lors du remplissage de l'enceinte de mesure, mais celle-ci n'ayant pas d'influence sur la vitesse de la réaction, il n'est pas nécessaire d'en tenir compte.

La Figure 2. 14 représente le schéma de l'enceinte de mesure de la thermobalance Rubotherm.

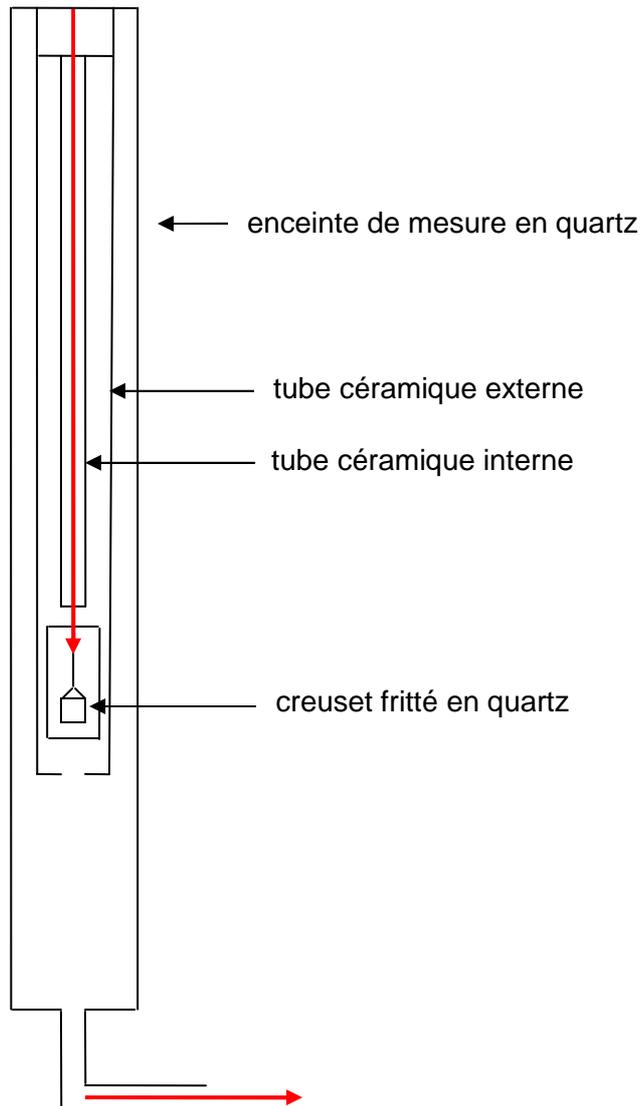


Figure 2. 14 : Schéma représentant l'enceinte de mesure de la thermobalance Rubotherm (proportions respectées). La flèche rouge représente le flux de gaz entrant et sortant dans le four.

Nous avons cherché à évaluer l'impact potentiel du remplissage de l'enceinte de mesure. Pour cela, la vitesse de la réaction a été corrigée en prenant en compte l'expression

d'un profil de concentration de H₂S, noté F_p, qui correspond au remplissage de l'enceinte de mesure ramené à la concentration de H₂S introduit dans l'enceinte de mesure. Ce profil, donné par l'Equation 2.3, peut être obtenu par calcul en supposant que le remplissage de l'enceinte de mesure de la thermobalance est semblable à celui d'un réacteur parfaitement agité continu.¹⁵

Le volume que nous considérons pour l'évaluation du temps à partir duquel la concentration en H₂S dans l'enceinte est constante, est le volume total de l'enceinte de mesure. Dans un but de simplification, nous avons supposé un remplissage homogène de l'enceinte de mesure (hypothèse réacteur parfaitement agité), avec une composition du gaz uniforme en tout point de l'enceinte à un temps t. La fonction F_p s'écrit :

$$F_p = \frac{P(H_2S)}{P(H_2S)_0} = (1 - e^{(-t/\tau)}) \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{V}{Q} \quad \text{Equation 2.3}$$

avec V le volume de l'enceinte de mesure (m³)

Q le débit de gaz (m³.h⁻¹)

t le temps (h)

P(H₂S)₀ la pression partielle de H₂S du gaz introduit dans l'enceinte de mesure

P(H₂S) la pression partielle de H₂S dans l'enceinte de mesure

Ce profil de concentration ramené à la concentration de H₂S introduit dans l'enceinte de mesure, F_p, varie donc entre 0 et 1. Le volume de l'enceinte de mesure a été évalué à 0,39 L par mesure du temps de remplissage avec un débit de gaz donné, de 0,01 bar à 0,95 bar. La Figure 2. 15 représente le profil de concentration de H₂S correspondant au remplissage de l'enceinte de mesure de la thermobalance, ramené à la concentration de P(H₂S) introduit, utilisé pour corriger les courbes expérimentales de sulfuration. Les points expérimentaux de la vitesse de la réaction en fonction de la pression partielle de H₂S s'ajustant bien avec une loi du type $v = k.P(H_2S)^b$ avec $b \approx 0,56$ en moyenne (Cf. paragraphe 2.4.1. de ce chapitre), la vitesse corrigée v_{corr} est déduite de la vitesse expérimentale v_{exp} au moyen de la relation :

$$v_{corr} = \frac{v_{exp}}{(F_p(\alpha))^{0,56}}$$

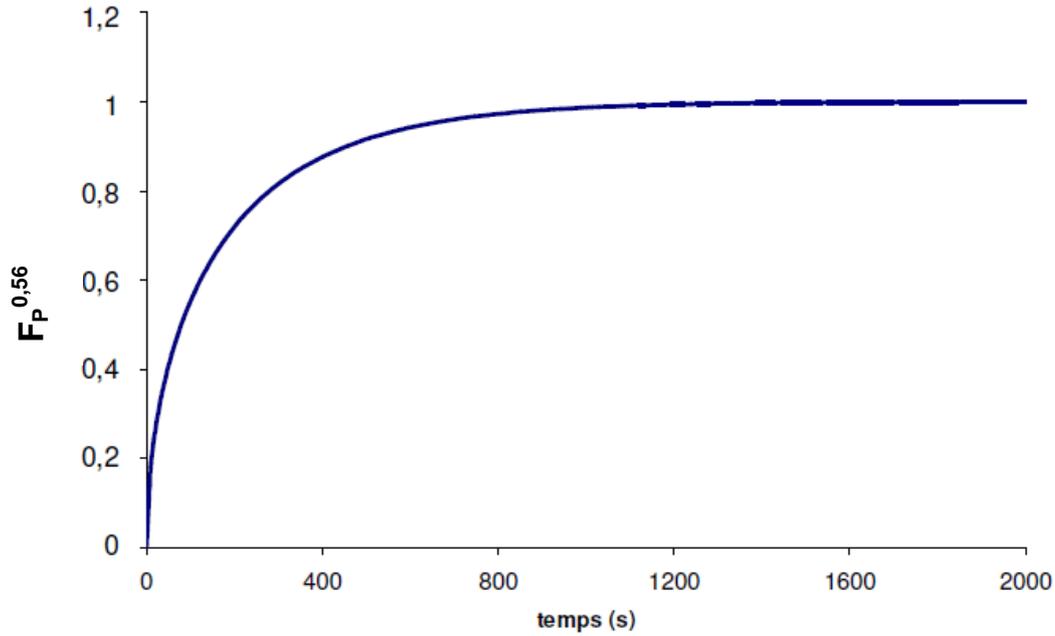


Figure 2. 15 : Profil de concentration de H_2S correspondant au remplissage de l'enceinte de mesure de la thermobalance ramené à la concentration de $P(H_2S)$ introduit utilisé pour corriger les courbes expérimentales de sulfuration (en considérant ici : $V = 0,39$ L, débit = $3,24$ NL.h⁻¹, $P(H_2S) = 0,05$ bar).

La Figure 2. 16 présente les courbes expérimentale et corrigée depuis le début de la réaction. Ainsi, il apparaît que la vitesse corrigée est continûment décroissante avec le degré d'avancement.

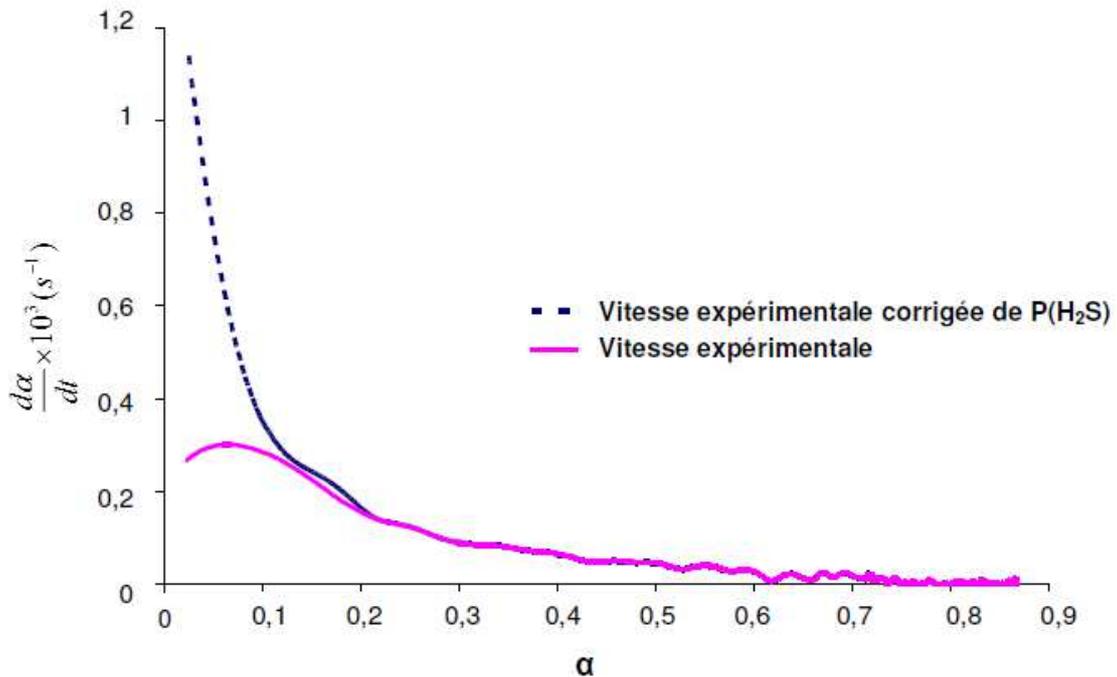


Figure 2. 16 : Correction de la variation de $P(H_2S)$ en début d'expérience pour la courbe de vitesse expérimentale de sulfuration du ZnO ex-acétate à $310^\circ C$, $P(H_2S) = 0,05$ bar et $P(H_2O) = 0,025$ bar.

Cependant la prise en compte du volume total de l'enceinte risque de conduire à une surestimation du temps nécessaire à l'obtention d'une pression partielle de H₂S constante. Nous avons étudié l'effet d'une diminution de 25% du volume de l'enceinte de mesure (soit un volume global de 0,30 L à considérer), ce qui reviendrait à ne pas tenir compte du volume situé sous le creuset. L'influence d'une diminution de volume de 25% du volume total de l'enceinte de mesure sur la correction de la variation de P(H₂S) en début d'expérience pour la courbe de vitesse expérimentale de sulfuration est présentée sur la Figure 2. 17.

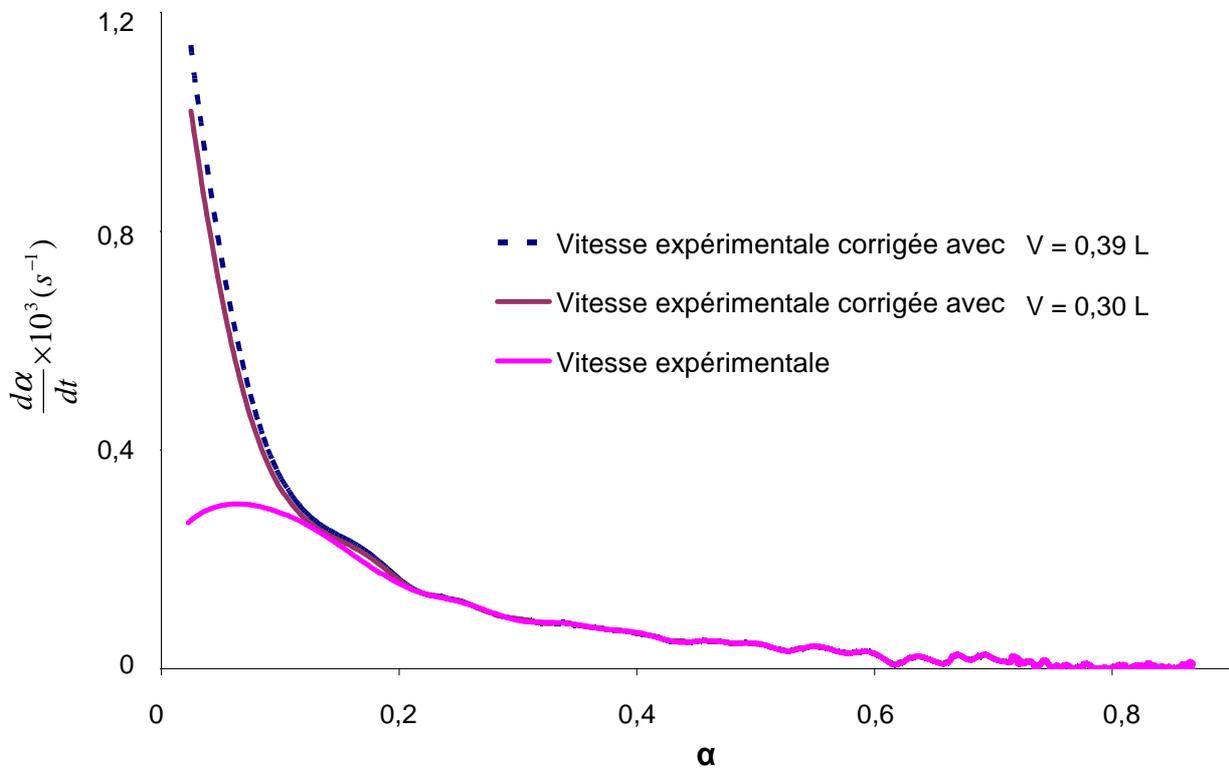


Figure 2. 17 : Influence d'une diminution de volume de 25% du volume total de l'enceinte de mesure sur la correction de la variation de P(H₂S) en début d'expérience pour la courbe de vitesse expérimentale de sulfuration du ZnO ex-acétate à 310°C, P(H₂S) = 0,05 bar et P(H₂O) = 0,025 bar.

Les deux courbes de vitesse corrigées sont très semblables ce qui valide la correction de la vitesse par la fonction F_P de l'Equation 2.3. Notons que la correction de la courbe de vitesse intervient sur un temps très restreint d'environ 10 minutes (correspondant à un degré d'avancement atteint de 0,12 pour l'exemple donné sur la Figure 2. 16) en comparaison au temps global de l'expérience de sulfuration (environ 20 h). La Figure 2. 18 présente la

correction de la variation de $P(\text{H}_2\text{S})$ en début d'expérience pour la courbe de vitesse expérimentale de sulfuration en fonction du temps (pour un temps d'expérience restreint de 10 h afin de permettre l'observation du maximum de vitesse en tout début de réaction).

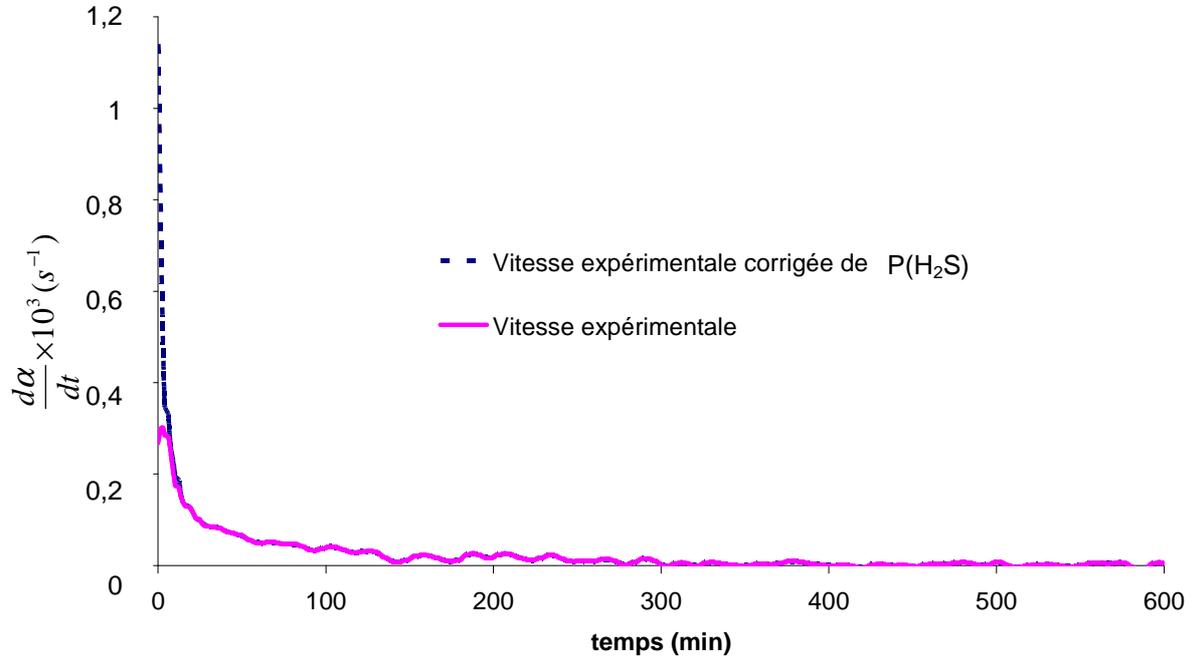


Figure 2. 18 : Correction de la variation de $P(\text{H}_2\text{S})$ en début d'expérience pour la courbe de vitesse expérimentale de sulfuration en fonction du temps (restreint à 10 h d'expérience) pour l'échantillon de ZnO ex-acétate à 310°C , $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05 \text{ bar}$ et $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025 \text{ bar}$.

Sur la Figure 2. 19, les courbes de vitesse ont été superposées afin de montrer que l'allure des courbes de vitesse est lié à un artefact de mesure dû au remplissage de l'enceinte de mesure. La superposition de ces courbes de vitesse montre que les maxima de vitesse se situent approximativement au même temps de sulfuration. Ce résultat met en évidence le fait que cette allure des courbes de vitesse est bien due au remplissage de l'enceinte de mesure de la balance. En effet, dans le cas d'une signification autre de cette allure de courbe, il n'y aurait aucune raison pour que ce phénomène intervienne au même moment, les échantillons de ZnO présentant des cinétiques bien différentes du fait de leurs caractéristiques initiales différentes.

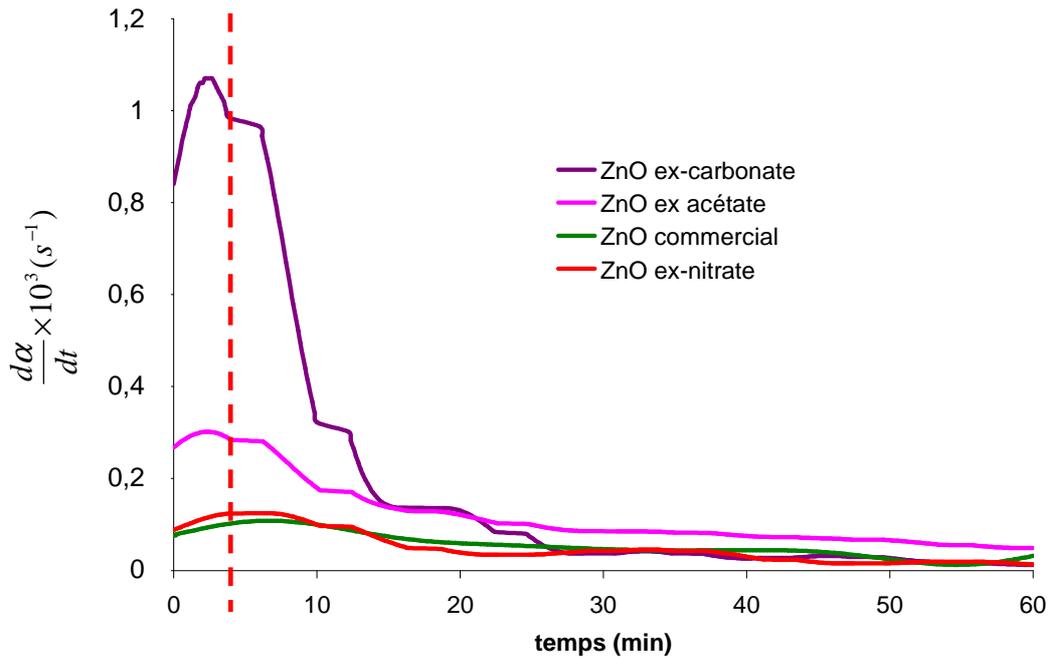


Figure 2. 19 : Allure des courbes de vitesse expérimentale de sulfuration non corrigées en fonction du temps pour les échantillons de ZnO ex-carbonate, ex-acétate et commercial sulfurés à 310°C et l'échantillon de ZnO ex-nitrate sulfuré à 497°C, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar et $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ bar, débit = 3,34 NL.h⁻¹.

Toutes les vitesses de réaction expérimentales présentées dans la suite du manuscrit ont été corrigées comme décrit précédemment à l'aide de l'Equation 2.4 en considérant le profil de concentration de H₂S obtenu à partir de l'Equation 2.3, selon l'hypothèse d'un réacteur parfaitement agité. Ainsi toutes les courbes de vitesse expérimentales sont continûment décroissantes.

Dans la suite de ce chapitre, les caractérisations des solides sulfurés, utiles à l'élaboration du mécanisme de réaction et permettant notamment de déterminer le sens de croissance de la phase de ZnS, seront exposées. Une discussion des résultats obtenus sera également présentée.

3. Caractérisations des solides sulfurés

3.1. Caractérisations par microscopie électronique

Des caractérisations ont été réalisées de manière à suivre l'évolution des caractéristiques texturales de ZnO et ZnS pendant la réaction de sulfuration. La Figure 2. 20 montre des clichés obtenus par MEB de l'échantillon de ZnO co-précipité avant et après sulfuration partielle ($\alpha = 0,4$). Avant sulfuration, le ZnO co-précipité est composé de monocristaux ayant une forme de bâtonnets avec une section hexagonale. Après une sulfuration partielle, la formation d'une couche polycristalline de ZnS autour des bâtonnets de ZnO est observée.

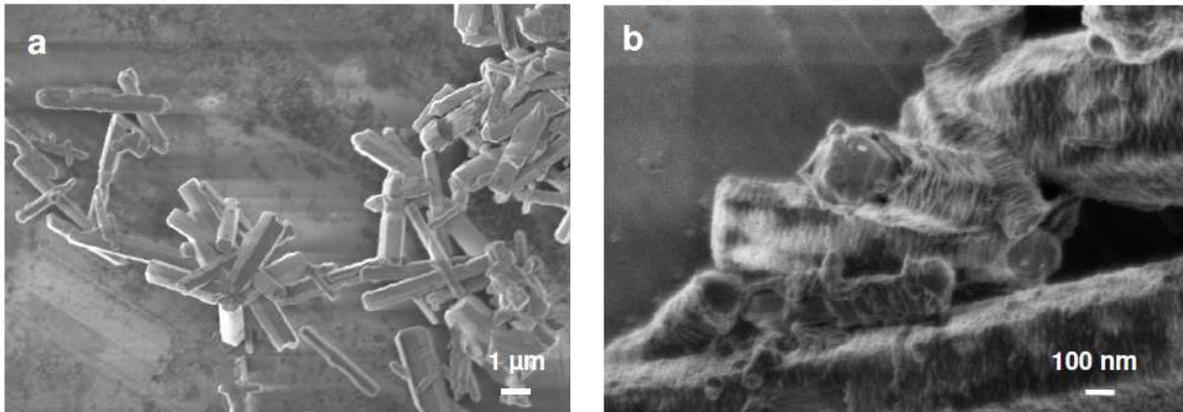


Figure 2. 20 : Clichés MEB de l'échantillon de ZnO co-précipité : (a) avant sulfuration et (b) après sulfuration à 295°C et $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$ bar ($\alpha = 0,4$).

Dans le but d'observer le matériau à cœur, des échantillons ont été enrobés dans une résine puis polis afin d'être observés par MEB. Ces observations de l'échantillon de ZnO co-précipité avant et après sulfuration à un degré d'avancement intermédiaire ($\alpha = 0,3$), sont présentées Figure 2. 21. L'analyse des images n'est pas triviale du fait de la présence de fissures dans la particule ayant pu être causées par la préparation de l'échantillon. En effet, ces fissures sont observées sur l'échantillon de ZnO avant sulfuration, même si en nombre moins important. Cependant, ces images mettent en évidence une modification de texture lors de la réaction de sulfuration et révèlent la présence de cavités dans le cœur des particules de ZnO partiellement sulfurées qui ne sont pas observées sur les particules initiales de ZnO.

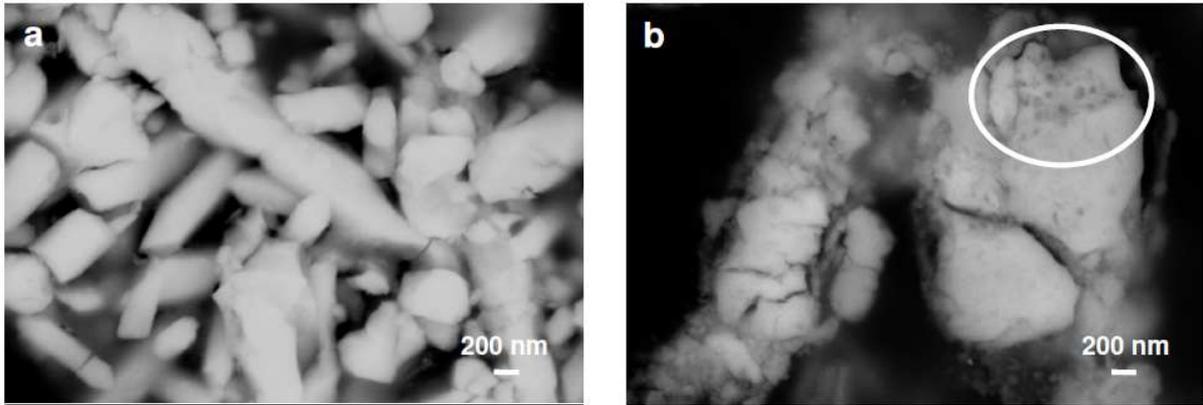


Figure 2. 21 : Clichés MEB sur section polie de l'échantillon de ZnO co-précipité : (a) avant sulfuration et (b) après sulfuration à 395°C et $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$ bar ($\alpha = 0,3$).

La Figure 2. 22 représente des clichés MEB du ZnO ex-acétate avant et après sulfuration. Avant sulfuration, les particules de ZnO sont composées de bâtonnets monocristallins ayant une section hexagonale. Après sulfuration, à conversion presque totale ($\alpha = 0,9$), il apparaît des cavités à l'intérieur des bâtonnets polycristallins de ZnS là où se trouvait la phase de ZnO avant sulfuration.

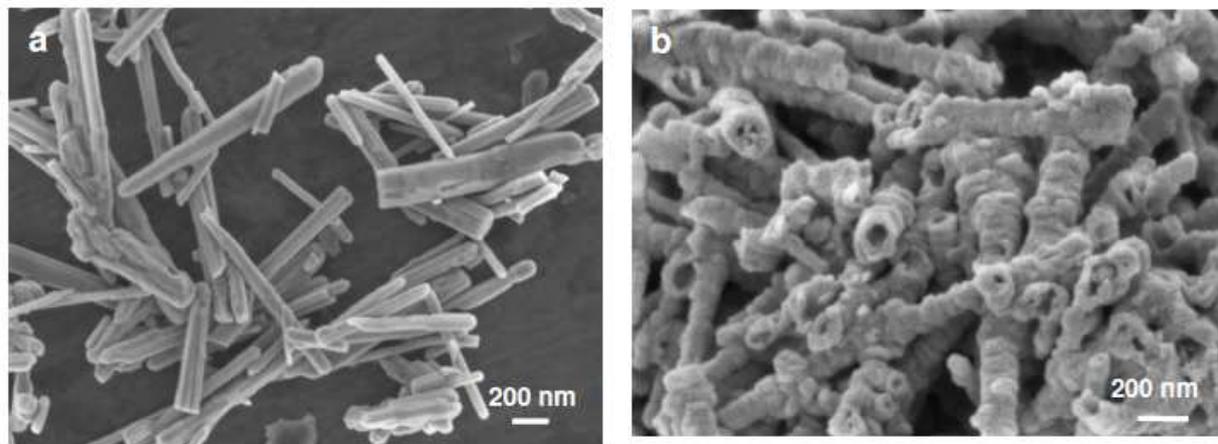


Figure 2. 22 : Clichés MEB de l'échantillon de ZnO ex-acétate : (a) avant sulfuration et (b) après sulfuration à 295°C et $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$ bar ($\alpha = 0,9$).

Le MET a été également utilisé pour réaliser d'autres caractérisations sur l'échantillon de ZnO ex-acétate après sulfuration à conversion presque totale ($\alpha = 0,9$). Des clichés MET reportés sur la Figure 2. 23 montrent la formation d'une cavité au cœur de la particule de ZnS similaire à celles observées par MEB sur la Figure 2. 22. D'après ces clichés MET, il est assez

difficile d'évaluer les tailles des particules de ZnS qui semblent présenter une taille inférieure ou égale à 10 nm. La taille de ces particules sera par la suite mesurée par DRX.

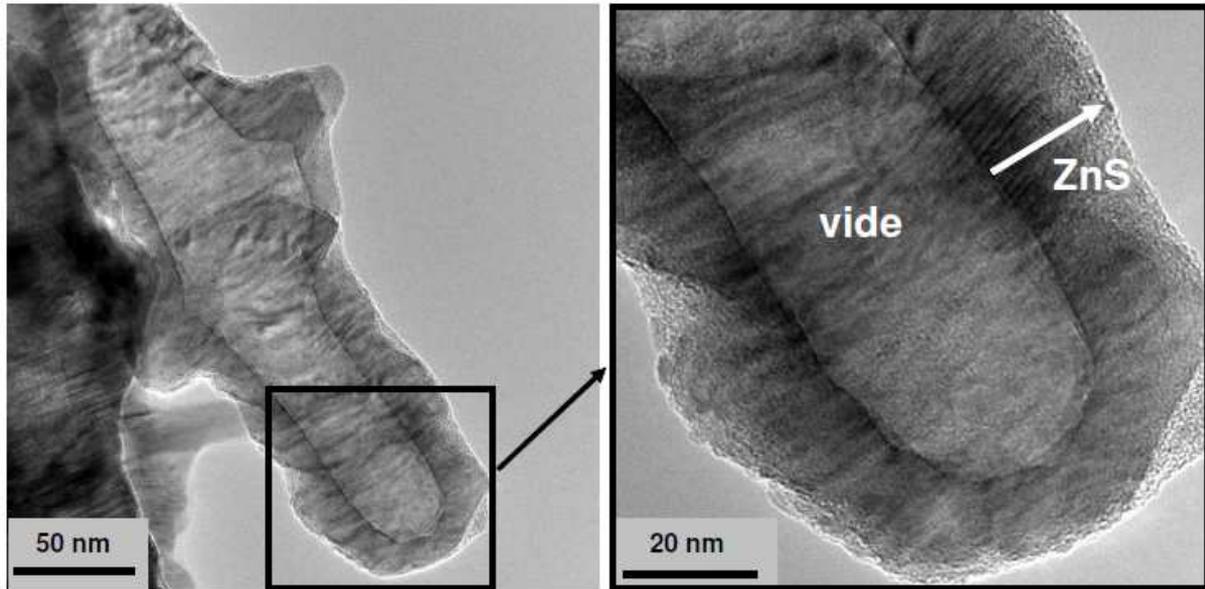


Figure 2. 23 : Clichés MET d'une particule de ZnO ex-acétate après sulfuration à 295°C et $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$ bar ($\alpha = 0,9$).

Il est possible de déterminer par calcul quelle serait l'épaisseur de la couche de ZnS en supposant que la cavité corresponde à la zone où se trouvait initialement le bâtonnet de ZnO avant sulfuration. Le rayon externe r_e du bâtonnet sulfuré peut être calculé de la manière suivante en considérant un cylindre :

$$r_e = r_0(1 + z\alpha)^{1/2} \quad \text{Equation 2. 4}$$

avec r_e le rayon externe du bâtonnet sulfuré

r_0 la rayon initial du bâtonnet de ZnO

z le coefficient d'expansion volumique pour la réaction

L'épaisseur x de la couche de ZnS formée est donnée par la relation :

$$x = r_e - r_0$$

Si on considère le bâtonnet de ZnS sur le cliché MET de la Figure 2. 23, une cavité de diamètre 34 nm est observée au lieu du bâtonnet de ZnO initial d'où $r_0 = 17$ nm. Donc en utilisant l'Equation 2. 4, r_e vaut 28 nm, d'où l'épaisseur x de la couche de ZnS égale à 11 nm.

Or sur le même bâtonnet sur la Figure 2. 23, l'épaisseur de la couche de ZnS mesurée est de 17 ± 5 nm. La valeur mesurée est donc très légèrement supérieure à la valeur calculée. Cependant, l'épaisseur de la couche de ZnS n'étant pas tout à fait uniforme, il serait nécessaire de faire des mesures d'épaisseur en différents points de la couche de ZnS sur toute la longueur du bâtonnet afin d'obtenir une valeur plus exacte.

Les clichés MET reportés sur la Figure 2. 24 montrent des particules de ZnO ex-acétate partiellement sulfurées. Une zone de vide est observée entre les phases de ZnO et ZnS à l'interface ZnO/ZnS menant à une surface de contact restreinte entre les deux phases.

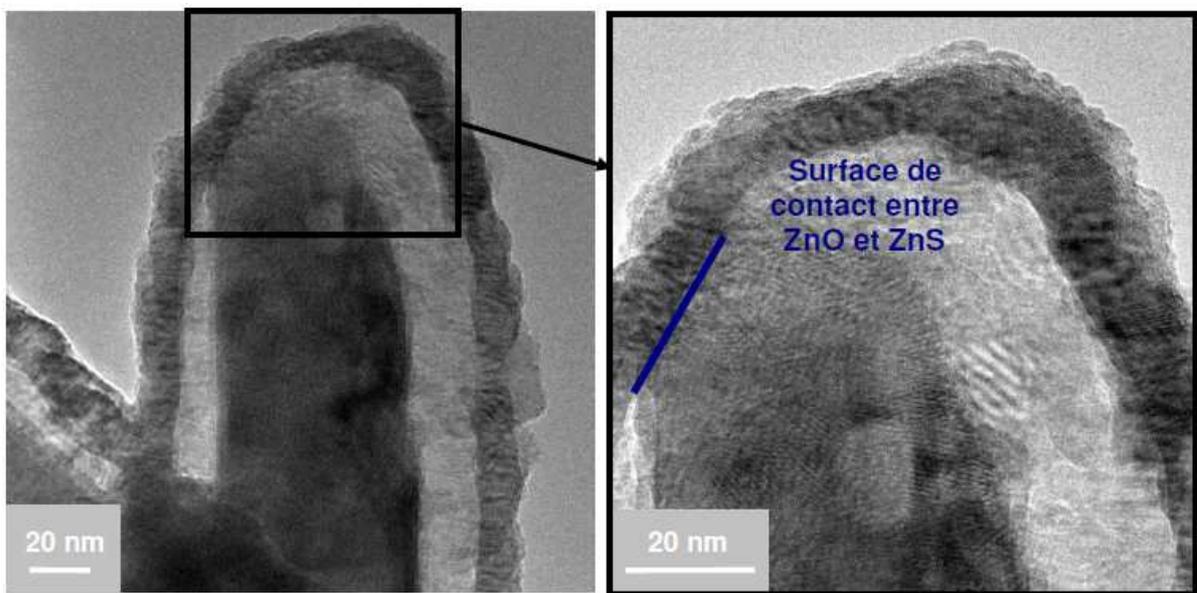


Figure 2. 24 : Clichés MET d'une particule de ZnO ex-acétate partiellement sulfurée à 230°C , $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar et $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ bar ($\alpha = 0,3$).

D'autres caractérisations effectuées par MET sur l'échantillon de ZnO ex-carbonate mettent en évidence le même phénomène que celui observé sur la Figure 2. 23, c'est-à-dire la formation de cavités au cœur de la particule de ZnS transformée (Cf. Figure 2. 25). Les caractérisations par microscopie de l'échantillon de ZnO commercial mettant en évidence la formation d'une cavité au cœur des particules de ZnS après sulfuration sont présentées en Annexe 9.

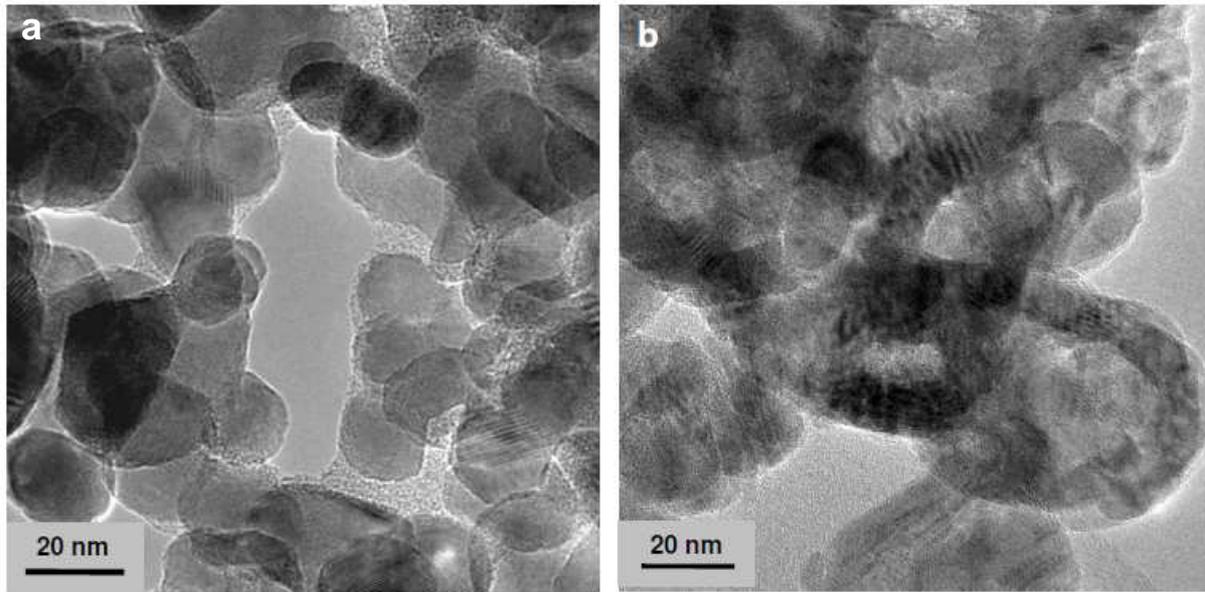


Figure 2. 25 : Clichés MET de particules de ZnO ex-carbonate (a) avant et (b) après sulfuration à 310°C et $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,1 \text{ bar}$ ($\alpha = 0,9$).

Les clichés MEB de l'échantillon de ZnO ex-nitrate sulfuré ne sont pas présentés dans le manuscrit car les particules étant très grosses, il n'a pas été possible d'observer des cavités comme pour les autres échantillons.

Un échantillon de ZnO ex-acétate partiellement sulfuré a également été caractérisé par tomographie électronique. La Figure 2. 26 représente le cliché MET champ clair à tilt 0° d'un bâtonnet de ZnO ex-acétate partiellement sulfuré, avec présence de billes d'or nanométriques permettant la reconstruction volumique.

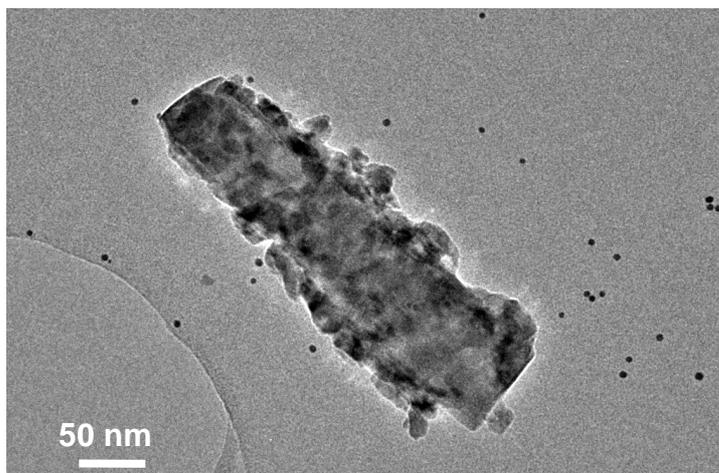


Figure 2. 26 : Cliché MET à tilt 0° d'une particule de ZnO ex-acétate partiellement sulfuré à 230°C, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05 \text{ bar}$, $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025 \text{ bar}$ à $\alpha = 0,3$, avec présence de billes d'or nanométriques permettant la reconstruction volumique.

La Figure 2. 27 présente quelques images des sections de la reconstruction volumique.

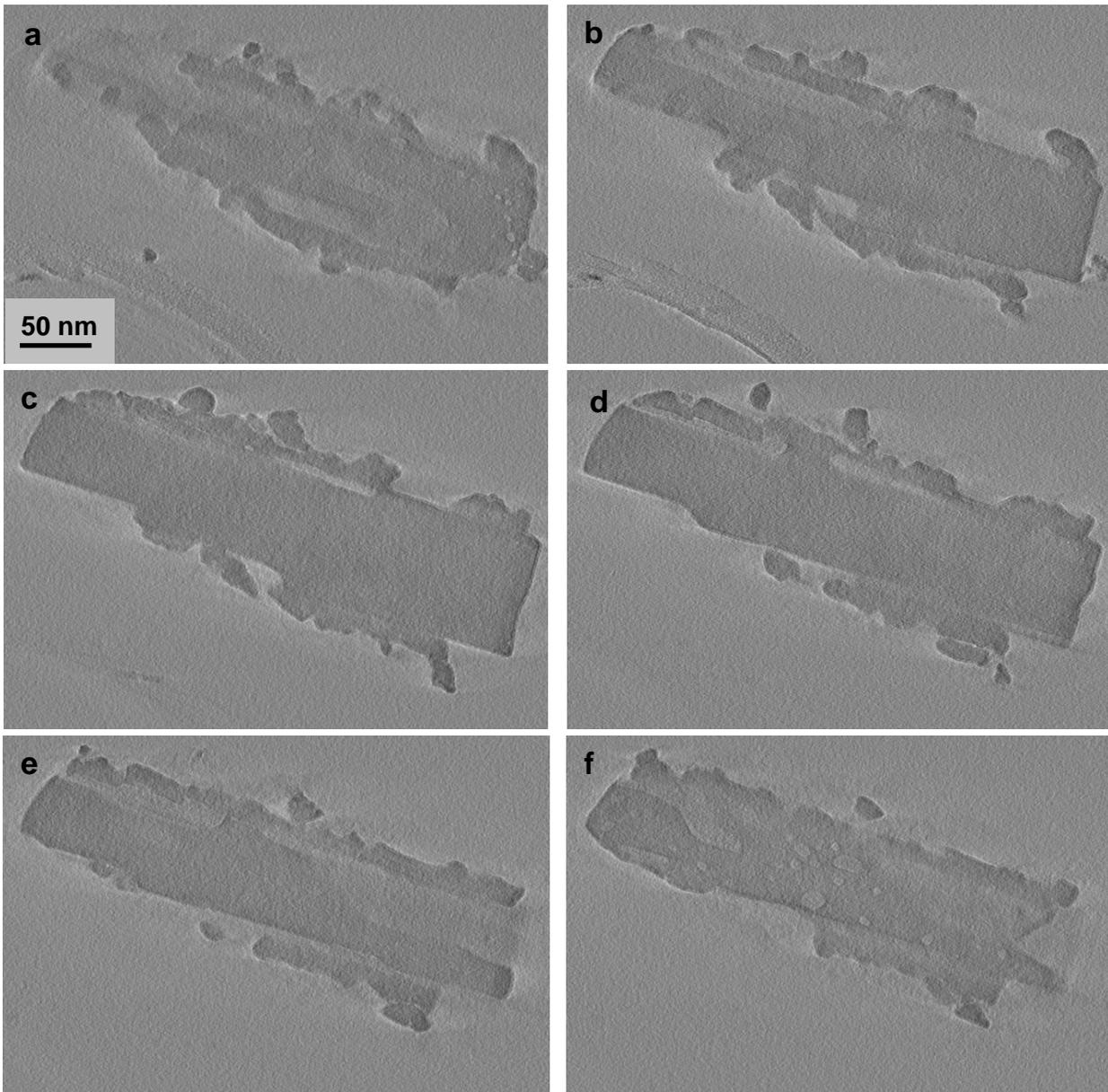


Figure 2. 27 : Images des sections de la reconstruction volumique par tomographie électronique d'un bâtonnet de ZnO ex-acétate partiellement sulfuré ($\alpha = 0,3$) à 230°C, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar et $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ bar. Ces sections ont une épaisseur de 0,55 nm, dans un plan perpendiculaire à la direction du faisceau électronique incident allant de la surface supérieure vers la surface inférieure du bâtonnet (a à f).

L'objet représenté Figure 2. 27 présente encore un bâtonnet de ZnO de taille importante en son cœur. Les sections des volumes reconstruits mettent en évidence la formation d'une couche de ZnS sur la surface du bâtonnet de ZnO. En surface de la phase de ZnO, on note la présence de cavités (Cf. Figure 2. 27 a. pour la surface supérieure et Figure 2.

27 f. pour la surface inférieure). En effet, les sections au cœur du bâtonnet de ZnO ne présentent pas de cavités (Cf. Figure 2. 27 c. et d.). Ceci précise donc l'existence de cavités entre les phases ZnO et ZnS. La phase ZnS présente une surface relativement lisse sur la face intérieure, mais une structure plus rugueuse sur l'extérieur. Cette phase est visible seulement sur les faces latérales du bâtonnet, mais pas à ses extrémités. Cela peut être dû au fait que la croissance est anisotrope, c'est-à-dire que la vitesse dans l'axe du cylindre serait très inférieure à la vitesse radiale de croissance de la phase ZnS.

3.2. Interprétation des caractérisations par microscopie électronique

Les observations montrant l'apparition de cavités à l'interface ZnO/ZnS pendant la sulfuration et la formation d'un vide au cœur de la particule de ZnS après sulfuration mettent en évidence un développement externe de la phase ZnS. Ce phénomène peut avoir lieu par diffusion à l'état solide des atomes de zinc et d'oxygène à travers la couche de ZnS formée, du cœur de la phase ZnO et de l'interface interne ZnO/ZnS à travers la couche de ZnS jusqu'à la surface de ZnS, comme schématisé sur la Figure 2. 28 a. Dans ce cas, l'interface gaz-solide (surface de la particule de ZnS) est l'interface mobile alors que l'interface interne ZnO/ZnS est fixe. En effet, comme observé sur les clichés MEB reportés sur la Figure 2. 21, des cavités sont formées au cœur des particules de ZnO à un degré d'avancement intermédiaire. Ces cavités résultent vraisemblablement de la diffusion des atomes de zinc et d'oxygène vers l'interface externe, c'est-à-dire la surface des particules de ZnS, menant à la création de lacunes de zinc et d'oxygène dans la phase ZnO puis à la coalescence de celles-ci. A conversion totale (Figure 2. 22 et Figure 2. 23), une cavité est observée à l'intérieur de la particule de ZnS en lieu et place de la particule initiale de ZnO.

Quelques études portant sur la synthèse de ZnS par voie hydrothermale montrent des résultats en accord avec nos observations.^{16,17} Dans ces études, des particules de ZnS sont obtenues en phase aqueuse liquide par sulfuration en conditions hydrothermales de particules de ZnO, en utilisant du thioacétamide comme source de soufre. Des observations similaires sont obtenues montrant la transformation de bâtonnets monocristallins de ZnO en tubes polycristallins creux de ZnS.

Cependant, la plupart des travaux traitant de la réaction gaz-solide entre ZnO et H₂S utilisent des modèles basés sur le modèle à cœur rétrécissant pour représenter la réaction (Cf. paragraphe 3.4. et 3.5. du chapitre 1), ce qui implique une croissance interne de la phase de ZnS comme schématisé sur la Figure 2. 28 b. Dans ce cas, l'interface mobile est supposée être l'interface interne ZnO/ZnS. Cette mobilité de l'interface interne résulterait d'une diffusion des espèces sulfurées vers le cœur de la particule. Par conséquent, pour ce mode de croissance aucune apparition de cavités ne devrait avoir lieu, contrairement à ce qui est observé expérimentalement. Les modèles dérivés du modèle à cœur rétrécissant ne conviennent donc pas pour représenter les phénomènes physico-chimiques ayant lieu au cours de la réaction de sulfuration du ZnO.

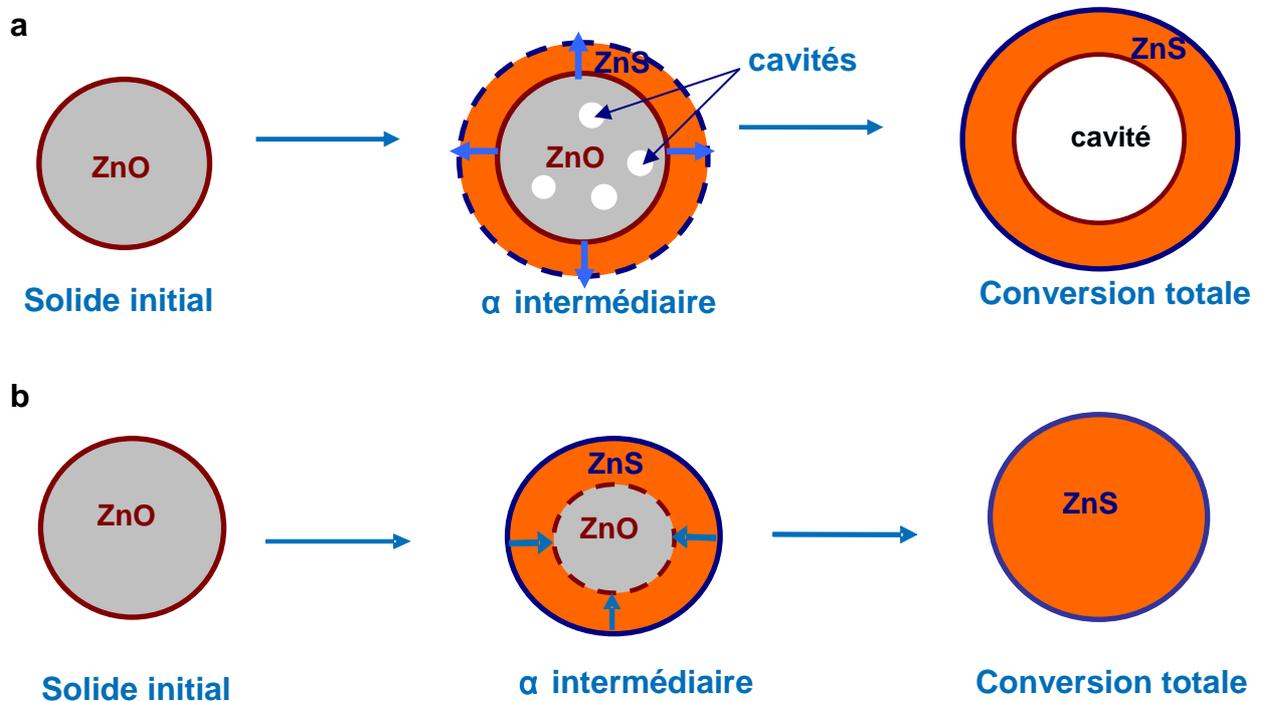


Figure 2. 28 : Représentation schématique de la croissance de la phase ZnS par développement externe (a) et interne (b) lors de la réaction de sulfuration de ZnO. Les flèches représentées dans la phase ZnS indiquent le sens de diffusion des espèces impliquées dans la croissance de ZnS. Dans chaque cas, l'interface mobile est l'interface représentée en pointillés.

La formation d'une zone de vide entre les phases ZnO et ZnS, soit à l'interface ZnO/ZnS, (Cf. Figure 2. 24) résulte vraisemblablement de la coalescence de cavités ayant été formées à partir de lacunes de zinc et d'oxygène dans la phase ZnO. Par conséquent, la surface de contact entre ZnO et ZnS étant fortement réduite, cela est susceptible de ralentir la

diffusion à l'état solide des atomes de zinc et d'oxygène de la phase ZnO vers la phase ZnS, se produisant *via* l'interface ZnO/ZnS. Ainsi, la réduction de l'aire de l'interface ZnO/ZnS par l'apparition de cavités a certainement un impact direct sur la vitesse de la réaction. Cette diminution de la surface de contact entre les phases ZnO et ZnS pourrait donc être la cause du blocage cinétique observé sur les courbes cinétiques des différents échantillons de ZnO (Cf. Figure 2. 2 du paragraphe 2.1. de ce chapitre).

3.3. Etude de la surface spécifique et de la porosité

Les surfaces spécifiques des différents échantillons de ZnO ont été déterminées avant et après sulfuration à conversion presque totale ($\alpha = 0,9$) à partir de mesures d'isothermes d'adsorption d'azote ou de krypton. Seule la surface spécifique de l'échantillon de ZnO ex-nitrate après sulfuration à conversion totale n'a pu être obtenue du fait de contraintes expérimentales (température très élevée nécessaire à la réaction, et temps de sulfuration trop important pour atteindre la conversion totale). L'allure des isothermes d'adsorption et de désorption (Cf. Figure 2. 29) de l'échantillon de ZnO ex-acétate totalement sulfuré est de type II et donc est caractéristique d'un solide non poreux ou macroporeux. De plus, le calcul de la microporosité par la méthode t^{18} ne révèle aucune présence de microporosité dans les particules de ZnS des solides sulfurés.

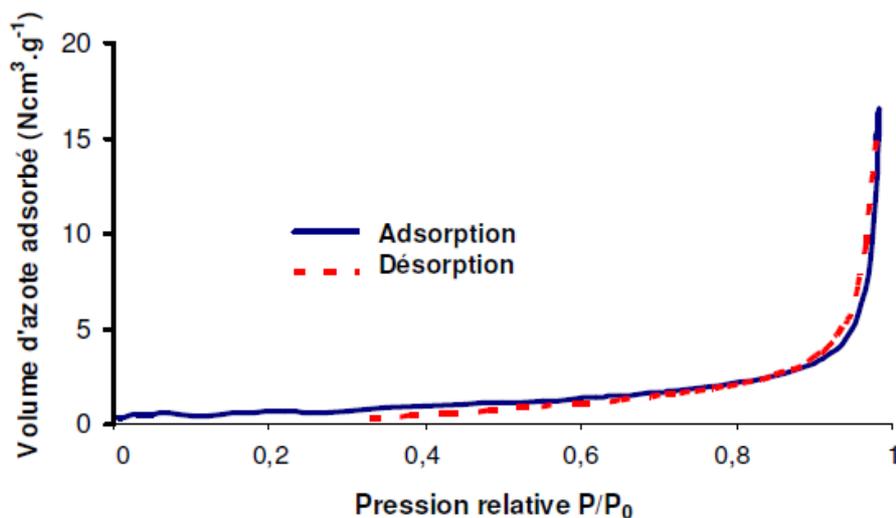


Figure 2. 29 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K de l'échantillon de ZnO ex-acétate sulfuré à 460°C, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$ bar ($\alpha = 0,9$).

L'absence de microporosité entre les particules polycristallines de ZnS montre que les atomes d'oxygène et de zinc ne diffusent probablement pas sous forme gazeuse à travers la couche de ZnS formée une fois la réaction de sulfuration commencée. Les atomes de soufre ne diffusant pas à travers la couche de ZnS, H₂S reste probablement à l'état gazeux puis s'adsorbe et se décompose à la surface de la particule de ZnS. Cela met donc en évidence que le transfert de matière se fait *via* des défauts ponctuels à travers le réseau cristallin des solides, ou bien par des joints de grains, et non sous forme gazeuse.

Des valeurs des surfaces spécifiques attendues des échantillons de ZnO entièrement sulfurés (pour un degré d'avancement α égal à 1) ont été calculées à partir du rayon initial des particules r_0 , de la forme géométrique des particules, du coefficient d'expansion volumique z de la réaction, et de la masse volumique de la phase ZnS (4100 kg.m⁻³), en supposant la conservation de la forme des particules. Les rayons r_e des particules à conversion totale ont été calculés à l'aide de l'Equation 2. 4. En supposant que la macroporosité liée à la formation de la cavité au centre de la particule reste fermée, la surface spécifique d'une particule sphérique de ZnS peut alors être estimée selon la relation suivante pour un degré d'avancement égal à 1 :

$$S_{spé} = \frac{3r_e^2}{\rho_{ZnS}(r_e^3 - r_0^3)} = \frac{3(r_0(1+z)^{1/3})^2}{\rho_{ZnS} \times (r_0^3(1+z) - r_0^3)}$$

La surface spécifique d'une particule cylindrique de ZnS pour un degré d'avancement égal à 1 peut également être estimée selon la relation suivante :

$$S_{spé} = \frac{2r_e}{\rho_{ZnS}(r_e^2 - r_0^2)} = \frac{2r_0(1+z)^{1/2}}{\rho_{ZnS} \times (r_0^2(1+z) - r_0^2)}$$

Les valeurs des surfaces spécifiques mesurées et calculées sont exposées dans le Tableau 2. 4. La surface spécifique calculée attendue après sulfuration est largement supérieure à celle de l'échantillon de départ. Cependant, la surface spécifique mesurée après sulfuration est très inférieure à celle attendue par le calcul. Cette différence de valeurs entre surfaces spécifiques mesurées après sulfuration et calculées à conversion totale témoigne d'une coalescence des particules due à la température de sulfuration comprise entre 295°C et

490°C selon les échantillons de ZnO, ou/et d'une diminution de surface poreuse entre les particules liée au grossissement des particules à cause du développement externe de la phase de ZnS. Le calcul du rayon à partir de la surface spécifique expérimentale mesurée après sulfuration met bien en évidence qu'il ne s'agit pas seulement d'une coalescence des particules, les clichés de microscopie montrant des particules de taille bien inférieure à celles calculées.

Tableau 2. 4 : Surfaces spécifiques expérimentales, pour le ZnO co-précipité avant et après sulfuration à 490°C, le ZnO commercial avant et après sulfuration à 350°C, le ZnO ex-acétate avant et après sulfuration à 450°C et ex-carbonate avant et après sulfuration à 310°C, $P(H_2S) = 0,05$ bar, $\alpha = 0,9$, surfaces spécifiques attendues calculées à conversion totale et rayons initiaux des particules de ZnO r_0 utilisés pour le calcul des surfaces spécifiques à conversion totale.

<i>Echantillon de ZnO</i>	$S_{spé}$ expérimentale ($m^2 \cdot g^{-1}$) avant sulfuration	$S_{spé}$ expérimentale ($m^2 \cdot g^{-1}$) après sulfuration ($\alpha = 0,9$)	$S_{spé}$ attendue calculée ($m^2 \cdot g^{-1}$) à conversion totale	r_0 (nm) calculé à partir de $S_{spé}$ expérimentale avant sulfuration	r (nm) calculé à partir de $S_{spé}$ expérimentale après sulfuration
<i>Co-précipité</i>	1,5	1,3	2	240	375
<i>Commercial</i>	3,0	4,3	4	120	115
<i>Ex-acétate</i>	6	2	8	60	240
<i>Ex-carbonate</i>	34	23	56	15	32

3.4. Etude des phases cristallines présentes

3.4.1. Diffraction des rayons X

Les solides ont été également caractérisés par DRX afin de déterminer la structure cristalline de la phase ZnS formée au cours de la réaction de sulfuration. La Figure 2. 31 représente les diffractogrammes de l'échantillon de ZnO ex-acétate avant sulfuration et après sulfuration à conversion presque totale ($\alpha = 0,9$). Le diffractogramme de ZnO après sulfuration montre seulement la présence de la forme hexagonale de ZnS. Or, d'après le diffractogramme théorique de la phase hexagonale de ZnS, le pic situé à 28,51° ($d = 3,130 \text{ \AA}$)

en 2θ devrait être moins intense que les deux autres pics de la forme hexagonale situés à $26,94^\circ$ ($d = 3,310 \text{ \AA}$) et à $30,55^\circ$ ($d = 2,926 \text{ \AA}$), ce qui n'est pas le cas sur le diffractogramme obtenu expérimentalement (Cf. Tableau 2. 5 et Figure 2. 31).

Le diffractogramme théorique présentant l'intensité relative des pics de diffraction de la phase de ZnS de forme hexagonale est présenté Figure 2. 30.

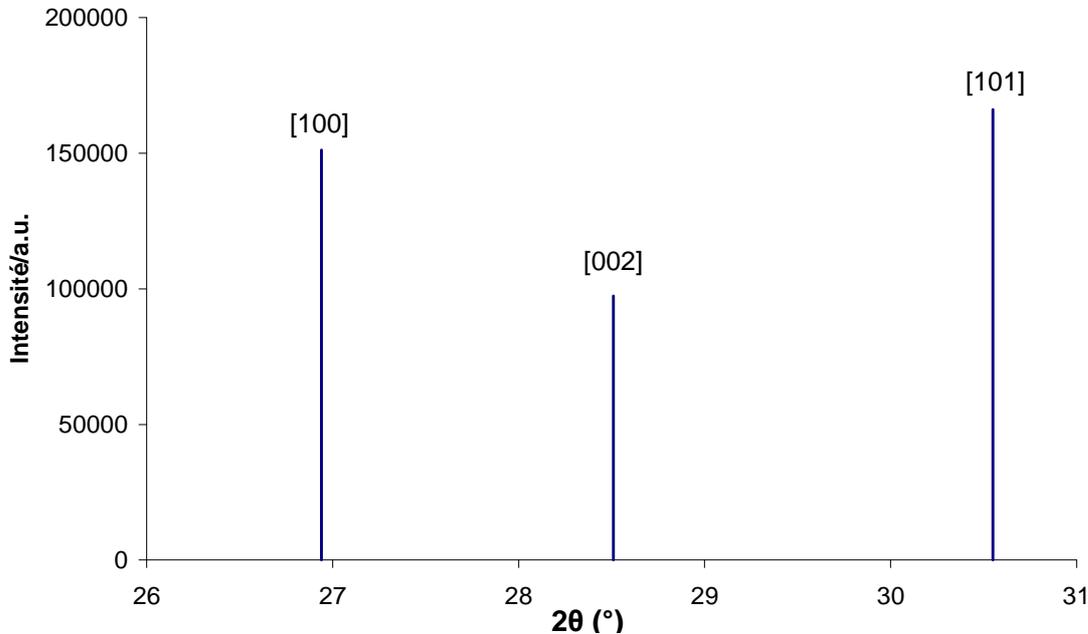


Figure 2. 30 : Diffractogramme théorique des pics de diffraction de la forme hexagonale de ZnS obtenu à partir du logiciel Diamond (Crystal Impact, version 3.1 d). Selon le diffractogramme théorique, le pic [002] est moins intense que les pics [100] et [101].

Cette différence d'intensité pourrait s'expliquer par la présence simultanée de la forme cubique de ZnS en faible quantité et de la forme hexagonale, les pics de diffraction de ces deux phases situés à $\sim 28,5^\circ$ pouvant être superposés compte tenu de l'élargissement des pics, le pic de la forme cubique étant situé à $28,54^\circ$ (Cf. Fiches JCPDS de ZnS hexagonal et ZnS cubique en Annexe 10). Cependant, une orientation préférentielle des particules de ZnS pourrait également provoquer cette différence d'intensité relative par rapport à la théorie.

La quantification des phases présentes par la méthode semi-quantitative de Rietveld n'a pas permis d'aboutir à des résultats cohérents. En effet, avec le recouvrement des pics des deux phases cubique et hexagonale de ZnS situés à $\sim 28,5^\circ$ et l'anisotropie des formes de raies, les logiciels utilisés (FullProf développé par le laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) et l'Institut Laue-Langevin) divergent et ne permettent pas d'obtenir de quantification des phases à partir des diffractogrammes.

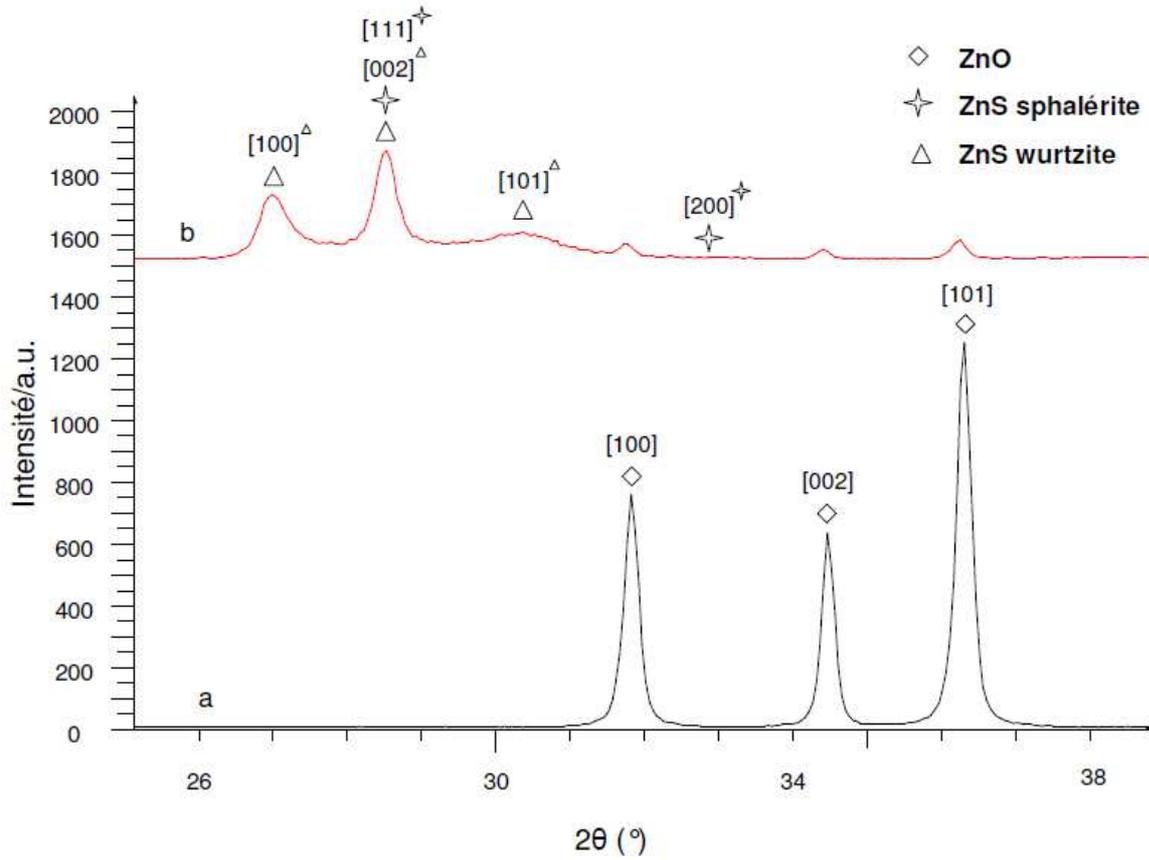


Figure 2. 31 : Diffractogrammes des échantillons de (a) ZnO ex-acétate avant sulfuration et, (b) ZnO ex-acétate après sulfuration à 310°C, $P(H_2S) = 0,05$ bar et $P(H_2O) = 0,025$ bar, ($\alpha = 0,9$).

Les dimensions des cristallites de la wurtzite (forme hexagonale de ZnS), après sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-acétate, ont été déterminées par DRX à l'aide de la relation de Scherrer (Cf. Tableau 2. 5).³ La formation de particules de ZnS de dimensions de l'ordre de 10 nm est donc confirmée.

Tableau 2. 5 : Dimensions des cristallites mesurées par DRX des particules de ZnS obtenues par sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-acétate à 310°C, $P(H_2S) = 0,05$ bar, $P(H_2O) = 0,025$ bar à $\alpha = 0,9$ et intensités théoriques des pics de diffraction de la forme hexagonale de ZnS obtenues à partir du logiciel Diamond (Crystal Impact, version 3.1 d).

	d (Å) 3,310 $2\theta = 26,94^\circ$ direction [100]	d (Å) 3,130 $2\theta = 28,51^\circ$ direction [002]	d (Å) 2,926 $2\theta = 30,55^\circ$ direction [101]
Dimensions des cristallites (nm)	16	/	6

Cependant, d'après les données thermodynamiques, seule la formation de la forme cubique la plus stable est attendue dans nos conditions opératoires.¹⁹ En effet, la transformation de phase de la forme cubique vers la forme hexagonale est observée à 1020°C à pression atmosphérique. Or comme nous l'avons vu au paragraphe 3.2.3. du chapitre 1, la température de transition des formes cubique/hexagonale dépend de la taille des particules de ZnS, celle-ci pouvant être d'autant plus faible que la taille des cristaux est petite.²⁰⁻²² Or, les mesures effectuées par DRX indiquent des tailles de cristallites de ZnS d'environ 10 nm, ce qui correspond à des dimensions pour lesquelles la forme hexagonale serait stable à partir de 300°C.²² La présence de la forme hexagonale de ZnS pourrait donc en partie s'expliquer par les dimensions nanométriques des particules de ZnS formées.

Tous les échantillons de ZnO sulfurés caractérisés par DRX présentent également des pics de la phase ZnS wurtzite avec la même inversion au niveau des intensités des pics par rapport au diffractogramme théorique.

Un échantillon de ZnO a également été caractérisé par DRX *in situ* lors de la réaction sulfuration. La Figure 2. 32 présente plusieurs diffractogrammes obtenus *in situ* lors de la sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-acétate. Seule la forme hexagonale de ZnS est observée dans ces conditions de sulfuration, c'est-à-dire à 200°C sous une pression partielle de H₂S égale à 0,1 bar. La sulfuration a été réalisée à 200°C de manière à ce que la réaction ne soit pas trop rapide. Il est ainsi possible d'observer la formation des phases cristallines ainsi qu'un ordre éventuel de formation entre les deux phases de ZnS. La même inversion d'intensité relative entre les 2 pics situés à 26,94° et 28,51° est observée. Comme précédemment, cette différence d'intensité pourrait également s'expliquer par la présence de la phase cubique en faible quantité ou encore par une orientation préférentielle des particules de la forme hexagonale de ZnS. A noter que dans les conditions opératoires de sulfuration mises en œuvre pour cette analyse, la réaction de sulfuration est limitée en apport de H₂S.

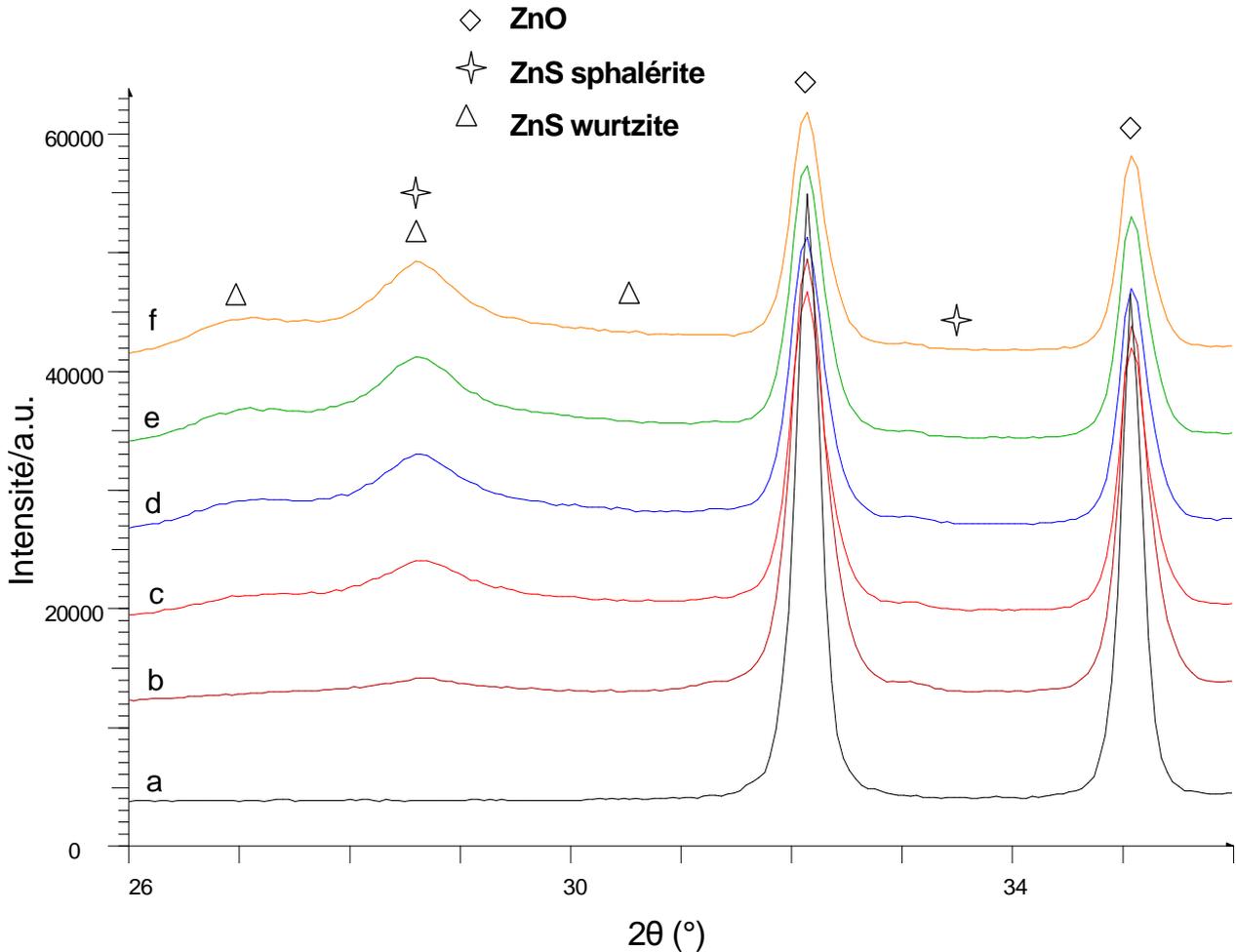


Figure 2. 32 : Diffractogrammes obtenus *in-situ* lors de la sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-acétate à 200°C, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$ bar, (a) avant sulfuration, (b) après 30 min de sulfuration, (c) après 5h30 de sulfuration, (d) après 10h30 de sulfuration, (e) après 15h30 de sulfuration, (f) après 20h30 de sulfuration.

3.4.2. Diffraction des électrons

Un échantillon de ZnO ex-acétate presque totalement sulfuré ($\alpha = 0,9$) a été observé par MET et caractérisé par diffraction des électrons (Cf. Figure 2. 33). Seules des distances entre les plans cristallins correspondant à la forme hexagonale de ZnS (Cf. Fiches JCPDS de ZnO, ZnS hexagonal et ZnS cubique en Annexe 10) ont été mesurées sur les figures de diffraction du solide analysé. Cependant, les distances entre les plans cristallins des deux phases ZnS sont très proches et l'incertitude de mesure correspondante pourrait, par conséquent, ne pas permettre de différencier ces deux phases. En effet, un échantillon de ZnS commercial (Alfa Aesar pureté > 99,99%) contenant une quantité de sphalérite détectable par DRX a été analysé par diffraction des électrons et aucune distance correspondant à cette phase

cubique n'a été détectée. Une autre hypothèse pourrait être que la phase cubique subirait éventuellement une transformation de phase vers la phase hexagonale sous le faisceau d'électrons.

D'après la figure de diffraction (Cf. Figure 2. 33 b), la présence de taches de diffraction montrent que les particules de ZnS sont orientées. Par conséquent, la différence d'intensité relative des pics de diffraction de la wurtzite entre les diffractogrammes théorique et expérimental peut s'expliquer uniquement par l'orientation des particules de la phase ZnS. L'échantillon de ZnO co-précipité sulfuré présente les mêmes tâches de diffraction montrant une orientation des particules de ZnS (Cf. Annexe 11).

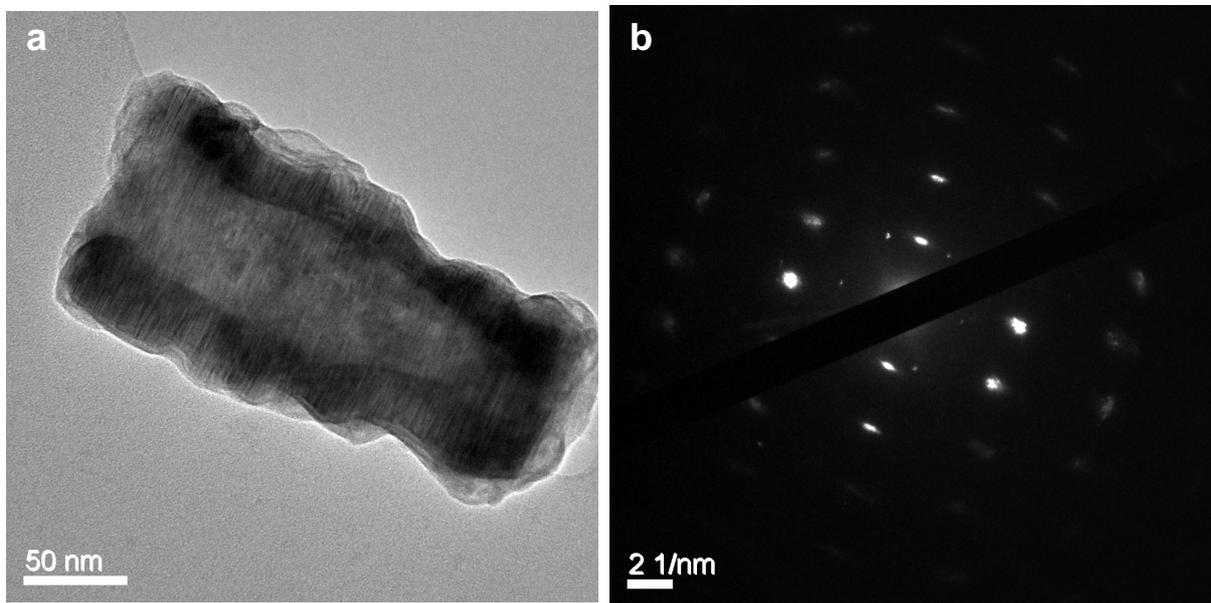


Figure 2. 33 : (a) Image MET d'une particule de ZnO ex-acétate presque entièrement sulfuré ($\alpha = 0,9$) à 295°C, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar. (b) Figure de diffraction de la particule entière.

Lors de la réaction de sulfuration de ZnO, il y a donc majoritairement formation de la phase hexagonale de ZnS (wurtzite) par rapport à la phase cubique de ZnS (sphalérite).

3.4.3. Spectroscopie UV solide

Meyer *et al.* ont observé que la valeur de la bande interdite d'un film de solution solide $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ pouvait varier avec la teneur en soufre x dans le solide tel que représenté sur la Figure 2. 34.²³ Des films de solution solide $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ d'épaisseur égale à 300 nm ont été obtenus par pulvérisation sur verre et saphir afin de pouvoir atteindre des teneurs en soufre

très élevées dans le ZnO. L'existence d'une solution solide de Zn(S,O) pourrait donc être mise en évidence par analyse spectroscopique UV solide d'un échantillon de ZnO partiellement sulfuré ($\alpha = 0,6$).

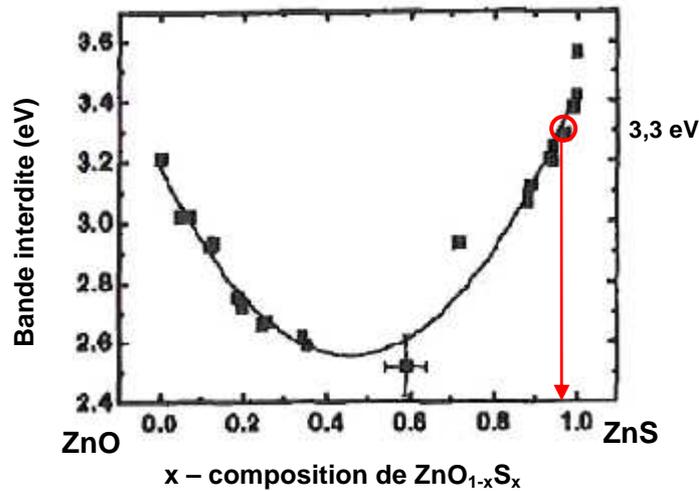


Figure 2. 34 : Variation de la valeur de la bande interdite en fonction de la teneur en soufre dans une solution solide de $ZnO_{1-x}S_x$.²³

La Figure 2. 35 présente des spectres obtenus par spectrométrie UV-visible de trois échantillons : un échantillon de ZnO ex-acétate avant sulfuration, un échantillon de ZnO ex-acétate partiellement sulfuré à 310°C ($\alpha = 0,6$) ainsi qu'un échantillon de ZnS commercial (Alfa Aesar pureté > 99,99 %) ne contenant pas de traces de ZnO.

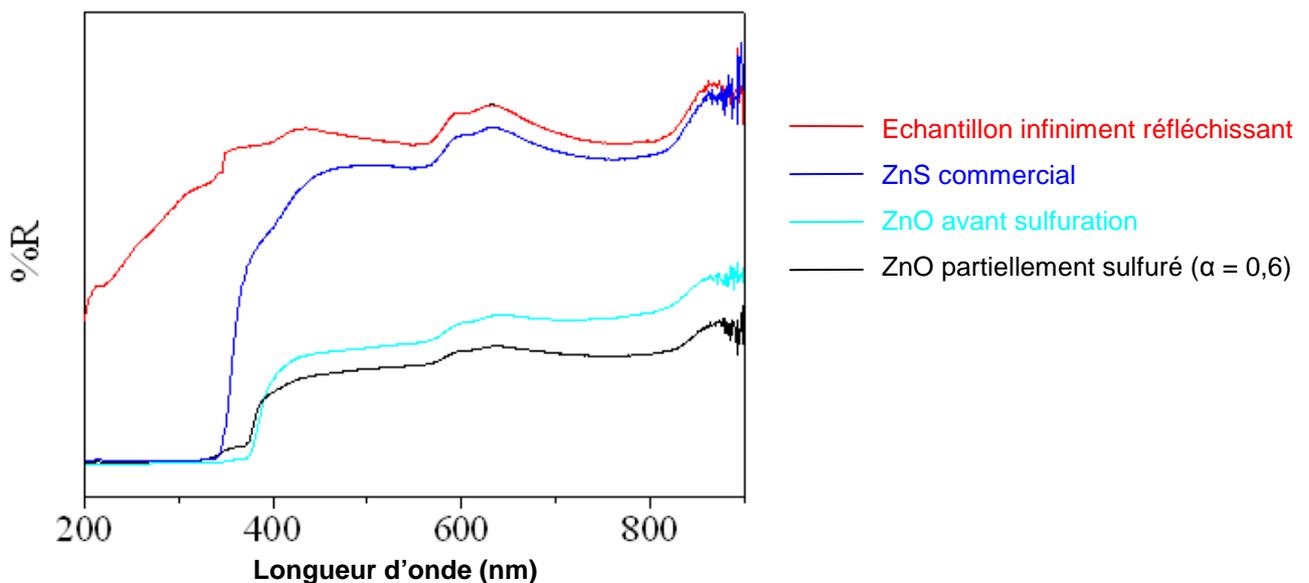


Figure 2. 35 : Spectres UV visible des échantillons de ZnS commercial, ZnO ex-acétate et ZnO ex-acétate partiellement sulfuré à 310°C ($\alpha = 0,6$), $P(H_2S) = 0,05$ bar et $P(H_2O) = 0,025$ bar.

D'après la Figure 2. 35, les valeurs des bandes interdites peuvent être calculées pour chaque échantillon à partir de l'Equation 2. 5, et sont reportées dans le Tableau 2. 6 :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Equation 2. 5}$$

avec h la constante de Planck ($4,14 \cdot 10^{-15}$ eV.s)

c la célérité ($3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹)

λ la longueur d'onde correspondant à la bande interdite (m)

Tableau 2. 6 : Valeurs de la bande interdite pour les échantillons de ZnS commercial, ZnO ex-acétate et ZnO ex-acétate partiellement sulfuré ($\alpha = 0,6$).

	<i>ZnS commercial</i>	<i>ZnO ex-acétate</i>	<i>ZnO ex-acétate partiellement sulfuré</i>	
<i>Longueur d'onde d'absorption (nm)</i>	348	382	348	376
<i>Valeur de la bande interdite (eV)</i>	3,57	3,25	3,57	3,30

L'échantillon de ZnO ex-acétate partiellement sulfuré présente deux valeurs de bande interdite, une égale à 3,57 eV et l'autre à 3,30 eV. La première valeur correspond à la phase ZnS et la seconde pourrait correspondre à une teneur en oxygène de environ 2 % molaire dans la phase ZnS selon le diagramme de Meyer *et al.* (Cf. Figure 2. 34) donnant la variation de la largeur de la zone interdite en fonction de la teneur en soufre dans ZnO.²³ De plus, cette valeur correspondrait, d'après la littérature, au maximum de solubilité de l'oxygène dans la phase ZnS wurtzite.²⁴ Ainsi, il semble possible qu'une solution solide Zn(S,O) soit formée durant la réaction de sulfuration de ZnO, ce qui serait en faveur d'une stabilisation de la phase ZnS wurtzite. A noter qu'il aurait été logique d'observer également un troisième signal pour l'échantillon de ZnO ex-acétate partiellement sulfuré correspondant à la valeur de la bande interdite de la phase ZnO, étant donné le degré d'avancement partiel du solide.

3.4.4. Synthèse des résultats

D'après la littérature (Cf. paragraphe 3.2. du chapitre 1), la sphalérite et la wurtzite sont généralement considérées comme respectivement la forme cubique lacunaire en zinc ($Zn_{1-x}S$) présente à basse température et la forme hexagonale lacunaire en soufre (ZnS_{1-x}) à haute température avec une température d'inversion vers $1020^{\circ}C$ à 1 atm.^{19,25,26} Plus récemment, il a été démontré que la transition sphalérite-wurtzite n'est pas une réaction invariante à $1020^{\circ}C$ à pression atmosphérique mais dépend également de la pression partielle de H_2S .¹⁹ En effet, plus la pression partielle de H_2S est élevée, plus la forme sphalérite est formée préférentiellement. Des études de luminescence mettent en évidence la formation de lacunes de soufre dans une phase ZnS chauffée sous vide ou sous vapeur de zinc, et la formation de lacunes de zinc lorsque la phase ZnS est chauffée sous vapeur de soufre.²⁷ Certains auteurs ont examiné les changements de phase dans des films fins composés d'un mélange de sphalérite et de wurtzite ayant été traités thermiquement sous vapeur de zinc puis sous vapeur de soufre entre 850 et $1000^{\circ}C$. Après traitement thermique sous vapeur de zinc, la proportion de wurtzite a fortement augmenté, en revanche sous vapeur de soufre l'effet inverse se produit et la phase hexagonale se transforme en sphalérite.²⁸ Bansagi *et al.* ont mis en évidence des résultats similaires, c'est-à-dire que la pression partielle de zinc et de soufre a un effet sur la cinétique de la transition sphalérite-wurtzite, et que la sphalérite est formée préférentiellement sous vapeur de soufre.²⁹ Par conséquent, la variation de la composition stœchiométrique de ZnS a potentiellement un effet sur sa structure cristalline. Cependant, toutes ces études ont été directement réalisées sur des cristaux de ZnS déjà formés et ne considèrent pas une transformation de ZnO en ZnS par sulfuration.

Par conséquent, dans nos conditions opératoires la sphalérite lacunaire en zinc est la phase supposée se former préférentiellement en raison de la température peu élevée ($300^{\circ}C$) et de la forte pression partielle de H_2S ($> 0,05$ bar). De plus, la mise en évidence d'une croissance externe de la phase ZnS impose un transport cationique c'est-à-dire par des lacunes de zinc.

Néanmoins, les deux méthodes utilisées pour caractériser les échantillons (DRX et diffraction des électrons) indiquent la présence d'une phase wurtzite très majoritaire. La

formation d'une phase ZnS wurtzite lacunaire en zinc, permettant la croissance externe de la phase ZnS, pourrait alors être expliquée par plusieurs facteurs :

- la taille nanométrique des particules de ZnS : en effet, certains résultats relatifs à la transition de phase de particules nanométriques de ZnS peuvent être trouvés dans la littérature. Ces études montrent que la température de transition de phase de la sphalérite vers la wurtzite peut être fortement réduite avec la taille des particules de ZnS,^{20-22,30,31}
- l'atmosphère riche en soufre lors des expériences de sulfuration qui favoriserait la formation des lacunes de zinc,²⁷
- l'épitaxie de la phase ZnS sur une particule de ZnO (croissance orientée) : puisque la phase ZnO et la phase ZnS wurtzite ont une structure cristalline semblable (même système cristallin et éléments de symétrie en commun dans leur réseau cristallin), la croissance de la phase ZnS sur un monocristal de ZnO pourrait favoriser la formation de la phase ZnS wurtzite,
- la formation d'une solution solide Zn(S,O) : l'oxygène pouvant se placer en substitution du soufre dans les deux formes cristallines de ZnS.³² Les systèmes cristallins des phases ZnO et ZnS hexagonal étant similaires, la présence d'oxygène en solution solide pourrait également contribuer à la formation de la phase hexagonale de ZnS.

Ces différents facteurs permettent donc d'envisager la formation d'une phase ZnS wurtzite lacunaire en zinc lors de la sulfuration de ZnO, bien que cette phase soit la phase considérée comme lacunaire en soufre dans la littérature.

4. Conclusion

Cinq échantillons d'oxyde de zinc ont été étudiés (dont quatre synthétisés et un commercial), de manière à disposer de particules de ZnO avec des tailles et des morphologies différentes. Pour chaque échantillon, les expériences de sulfuration suivies par thermogravimétrie ont montré une vitesse de sulfuration décroissante au cours du temps ainsi qu'un blocage cinétique. En effet, un fort ralentissement de la vitesse est observé à partir d'un degré d'avancement variable en fonction de la taille des particules de ZnO, et la conversion totale n'est jamais atteinte. L'étude de la dépendance de la vitesse de réaction avec la pression partielle de H₂S montre que la vitesse de la réaction varie de manière non linéaire avec P(H₂S) mais plutôt selon une loi de type $v = k P(H_2S)^b$ avec $b < 1$. D'après les mesures expérimentales de vitesse de sulfuration par thermogravimétrie, la vitesse de réaction augmente lorsque P(H₂S) augmente mais ne varie pas de manière linéaire avec P(H₂S).

Aucune dépendance de la vitesse par rapport à la pression partielle de vapeur d'eau n'a été mise en évidence sur le domaine étudié.

Les caractérisations par microscopies électroniques des solides avant et après sulfuration mettent en évidence la formation de vide au cœur de la particule entièrement sulfurée, ce qui témoigne d'une croissance avec développement externe de la phase ZnS. Ce résultat montre que le modèle à cœur rétrécissant, supposant une croissance interne de la phase ZnS, employé le plus souvent dans la littérature pour modéliser la réaction de sulfuration de ZnO, n'est pas représentatif de la réalité physico-chimique de cette transformation gaz-solide. Le développement externe de la phase ZnS implique en effet la diffusion des atomes de zinc et d'oxygène de l'interface interne vers la surface de la particule.

Dans nos conditions opératoires la sphalérite, lacunaire en zinc, est la phase supposée se former préférentiellement en raison de la température peu élevée (300°C) et de la forte pression partielle de H₂S (> 0,05 bar). Cependant, les caractérisations par DRX et diffraction des électrons montrent la formation de la wurtzite. La formation de cette phase wurtzite lacunaire en zinc pourrait alors s'expliquer par différents facteurs dans nos conditions, qui la stabiliseraient, comme la faible taille des particules de ZnS (~ 10 nm), l'atmosphère riche en soufre, un phénomène d'épitaxie et éventuellement la formation d'une solution solide de Zn(S,O). La formation d'une phase ZnS wurtzite lacunaire en zinc, permettant une croissance externe de la phase ZnS, sera alors envisagée lors de la sulfuration de ZnO.

Il est alors possible d'envisager un mécanisme de sulfuration de ZnO avec diffusion des atomes de zinc *via* les lacunes de zinc, et des atomes d'oxygène en position interstitielle ou aux joints de grains, dans la phase ZnS vers la surface de la particule. Enfin, la formation de cavités à l'interface interne ZnO/ZnS mise en évidence par MET pourrait gêner et ralentir la diffusion des atomes de zinc et d'oxygène de la phase ZnO vers la phase ZnS. Ce phénomène pourrait être à l'origine du ralentissement observé sur la vitesse expérimentale de la réaction.

Le chapitre suivant sera consacré aux tests de cinétique hétérogène facilitant la modélisation cinétique. Puis, en accord avec les caractérisations des solides, un mécanisme de sulfuration sera proposé, pour lequel nous chercherons à déterminer la nature de l'étape limitante de la réaction. Enfin, une expression de la vitesse de la réaction de sulfuration de ZnO sera proposée et confrontée aux résultats expérimentaux.

Références

1. Music, S.; Dragecevic, D.; Maljkovic, M.; Popovic, S. Influence of chemical synthesis on the crystallization and properties of zinc oxide *Materials Chemistry and Physics* **2003**, *77* (2), 521-530.
2. Lide, D. R. Handbook of chemistry and physics **2004**, *85th*.
3. Langford, J. I.; Wilson, A. J. C. Scherrer After 60 Years - Survey and Some New Results in Determination of Crystallite Size *Journal of Applied Crystallography* **1978**, *11* (2), 102-113.
4. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
5. Lynch, J. Caractérisation texturale des catalyseurs **2001**, *Technip* (1).
6. Pijolat, M.; Valdivieso, F.; Soustelle, M. Experimental test to validate the rate equation " $d\alpha/dt=kf(\alpha)$ " used in the kinetic analysis of solid state reactions *Thermochimica Acta* **2005**, *439* (1-2), 86-93.
7. Pijolat, M.; Soustelle, M. Experimental tests to validate the rate-limiting step assumption used in the kinetic analysis of solid-state reactions *Thermochimica Acta* **2008**, *478* (1-2), 34-40.
8. Barret, P. Cinétique hétérogène **1973**.
9. Lew, S.; Sarofim, A. F.; Flytzani-Stephanopoulos, M. Sulfidation of Zinc Titanate and Zinc-Oxide Solids *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31* (8), 1890-1899.
10. Davidson, J. M.; Lawrie, C. H.; Sohail, K. Kinetics of the Absorption of Hydrogen-Sulfide by High-Purity and Doped High-Surface-Area Zinc-Oxide *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34* (9), 2981-2989.
11. Davidson, J. M.; Denny, J. D.; Lawrie, C. H. Autocatalysis by water in the reaction of hydrogen sulphide with zinc oxyde *J. Chem. Soc.* **1989**, 1695-1696.
12. Novochinskii, I. I.; Song, C.; Ma, X.; Liu, X.; Shore, L.; Lampert, J.; Farrauto, R. J. Low-Temperature H₂S Removal from Steam-Containing Gas Mixtures with ZnO for Fuel Cell Application. 1. ZnO Particles and Extrudates *Energy Fuels* **2004**, *18* (2), 576-583.
13. Yang, H. Y.; Sothen, R.; Cahela, D. R.; Tatarchuk, B. J. Breakthrough Characteristics of Reformate Desulfurization Using ZnO Sorbents for Logistic Fuel Cell Power Systems *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (24), 10064-10070.
14. Sasaoka, E.; Hirano, S.; Kasaoka, S.; Sakata, Y. Characterization of Reaction Between Zinc-Oxide and Hydrogen-Sulfide *Energy Fuels* **1994**, *8* (5), 1100-1105.
15. Schweich, D. Génie de la réaction chimique **2001**, *Tec et Doc*.

16. Shao, H.; Qian, X.; Huang, B. Fabrication of single-crystal ZnO nanorods and ZnS nanotubes through a simple ultrasonic chemical solution method *Materials Letters* **2007**, *61* (17), 3639-3643.
17. Yi, R.; Qiu, G.; Liu, X. Rational synthetic strategy: From ZnO nanorods to ZnS nanotubes *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182* (10), 2791-2795.
18. Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Sing, K. S. W. Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications **1999**.
19. Scott, S. D.; Barnes, H. L. Sphalerite-wurtzite equilibria and stoichiometry *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1972**, *36* (11), 1275-1295.
20. Geilikman, M. B. Mechanisms of polytype stabilization during the wurtzite-sphalerite transition *Physics and Chemistry of Minerals* **1982**, *8* (1), 2-7.
21. Huang, F.; Banfield, J. F. Size-dependent phase transformation kinetics in nanocrystalline ZnS *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (12), 4523-4529.
22. Zhang, H. Z.; Huang, F.; Gilbert, B.; Banfield, J. F. Molecular dynamics simulations, thermodynamic analysis, and experimental study of phase stability of zinc sulfide nanoparticles *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (47), 13051-13060.
23. Meyer, B. K.; Polity, A.; Farangis, Y. H.; Hasselkamp, D.; Kramer, Th.; Wang, C. Structural properties and bandgap bowing of Zn(1-x)S_x thin films deposited by reactive sputtering *Applied Physics Letters* **2004**, *85* (21), 4929-4931.
24. Morozova, N. K.; Karetnikov, I. A.; Golub, K. V.; Gavrishchuk, E. M.; Yashina, E. V.; Plotnichenko, V. G.; Galstyan, V. G. Pressure and Temperature Effects on Point-Defect Equilibria and Band Gap of ZnS *Inorganic Materials* **2004**, *40* (11), 1138-1145.
25. Allen, E. T.; Crenshaw, J. L. The sulfides of zinc, cadmium and mercury; their crystalline forms and genetic conditions *Amer. J. Sci.* **1912**, *34* (4), 341-396.
26. Vaughan, D. J. Sulfide mineralogy and geochemistry **2006**, *61*.
27. Kröger, F. A.; Vink, H. J. Physico-chemical properties of diatomic crystals in relation to the incorporation of foreign atoms with deviating valency *Physica* **1954**, *20* (7-12), 950-964.
28. Morozova, N. K.; Veselkova, M. M.; Botnev, A. F.; Shalimova, K. V. Influence of point defects on the crystal structure of zinc sulfide powders *Soviet Physics - Crystallography* **1969**, *14*, 74-78.
29. Bansagi, T.; Secco, E. A.; Srivastava, O. K.; Martin R.R. Kinetics of hexagonal-cubic phase transformation of zinc sulfide in vacuo, in zinc vapor, and in sulfur vapor *The national research council of Canada* **1968**, *46* (18), 2881-2886.
30. Li, S.; Lian, J. S.; Jiang, Q. Modeling size and surface effects on ZnS phase selection *Chemical Physics Letters* **2008**, *455* (4-6), 202-206.

31. Qadri, S. B.; Skelton, E. F.; Hsu, D.; Dinsmore, A. D.; Yang, J.; Gray, H. F.; Ratna, B. R. Size-induced transition-temperature reduction in nanoparticles of ZnS *Physical Review B* **1999**, *60* (13), 9191-9193.
32. Skinner, B. J.; Barton, P. B. Jr. The substitution of oxygen for sulfur in wurtzite and sphalerite *American Mineralogist* **1960**, *45*, 612-625.

1. DETERMINATION DU MECANISME ET DU REGIME LIMITANT DE LA REACTION.....	111
1.1. Vérification de l'hypothèse de l'étape limitante : test du $\phi.S_m$	111
1.2. Mécanismes de diffusion possibles dans ZnS.....	115
1.3. Etapes élémentaires de la réaction.....	116
1.4. Calcul des lois de ϕ	119
1.5. Détermination du régime limitant	122
1.5.1. Régime limitant d'interface externe avec désorption de H ₂ O	124
1.5.2. Régime mixte d'interface externe avec désorption de H ₂ O et diffusion des atomes d'oxygène	130
2. ETABLISSEMENT DE L'EXPRESSION DE LA VITESSE DE SULFURATION	135
2.1. Expression de la vitesse de sulfuration	135
2.2. Comparaison entre vitesses expérimentales et calculées.....	141
2.3. Discussion du test du $\phi.S_m$	146
2.4. Interprétation de l'écart entre vitesses expérimentales et calculées	149
2.5. Modélisation de la germination-croissance des cavités	150
2.5.1. Expression générale de la vitesse de la réaction pour un modèle de germination-croissance	152
2.5.2. Modèle de Mampel.....	154
2.5.3. Simulations du modèle de Mampel par la méthode de Monte-Carlo	157
2.6. Détermination des fonctions ϕ_c et γ	159
2.7. Discussion sur le modèle cinétique.....	167
3. CONCLUSIONS	171
RÉFÉRENCES	173

Ce chapitre présente d'abord des tests de cinétique hétérogène préliminaires à la modélisation cinétique. Puis, un mécanisme de sulfuration est proposé, et la nature du régime limitant de la réaction est déterminée. Une expression de la vitesse de la réaction de sulfuration de ZnO est ensuite établie et confrontée aux résultats expérimentaux. Enfin, une modélisation basée sur la germination et la croissance des cavités à l'interface ZnO/ZnS est présentée afin d'obtenir une bonne adéquation entre vitesse calculée et expérimentale.

1. Détermination du mécanisme et du régime limitant de la réaction

1.1. Vérification de l'hypothèse de l'étape limitante : test du ϕS_m

En théorie, et de manière générale, l'établissement d'une expression rigoureuse de la vitesse de réaction, est tellement complexe que des approximations simplificatrices sont utilisées. Un régime cinétique est la solution de l'expression de vitesse obtenue avec une ou plusieurs approximations définies.

Un régime est dit à étape limitante si :

- le système est pseudo-stationnaire, c'est-à-dire si :

$$\forall i \quad \frac{d[X_i]}{dt} \approx 0 \quad \text{et} \quad n_{X_i} \text{ est petit} \quad \text{avec} \quad [X_i] = \frac{n_{X_i}}{aS}$$

avec $[X_i]$ la concentration en intermédiaires réactionnels X_i

n_{X_i} la quantité de X_i dans la zone considérée

S l'aire de la zone réactionnelle

a l'épaisseur de la zone réactionnelle

- les constantes de vitesse des différentes étapes élémentaires sont infinies sauf pour l'une d'entre elles dont les constantes sont finies et que l'on appelle l'étape limitante. Pour une étape non limitante, les ordres d'infinitude des constantes de vitesse des deux réactions opposées sont du même ordre de grandeur car leur rapport est fini et représente la constante d'équilibre,

- le mécanisme est linéaire, c'est-à-dire que chaque espèce est produite par une seule étape élémentaire et consommée par une seule étape également.

L'approximation de la pseudo-stationnarité d'une réaction peut être vérifiée expérimentalement. Le flux de chaleur et la vitesse de variation de masse pour une réaction peuvent être mesurés, puis si ces deux signaux sont superposables en fonction du temps, alors l'approximation est validée. Dans notre étude ce test n'a pas été réalisé car il n'était pas possible d'effectuer un couplage microcalorimétrie-thermogravimétrie. L'approximation de la pseudo-stationnarité est tout de même admise pour la réaction de sulfuration de ZnO, en effet pour des réactions gaz-solide cette approximation est très souvent vérifiée. Cependant, en début et en fin de réaction, cette hypothèse n'est pas justifiée car les intermédiaires doivent être créés ou détruits et leur concentration n'est pas constante. L'hypothèse de pseudo-stationnarité est donc rigoureusement faite sur la partie "centrale" de la réaction. L'expérience de sulfuration doit donc être suffisamment longue pour que le début et la fin soit "minoritaire", ce qui est le cas pour nos expériences de sulfuration de ZnO puisque la réaction dure plusieurs heures (environ 20 h) dans des conditions isobares et isothermes.

L'hypothèse d'un régime à étape limitante doit donc être vérifiée. L'existence d'une étape limitante peut être mise en évidence en testant la validité de l'Equation 3. 1 :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi(T, P_i) \cdot S_m(t) \quad \text{Equation 3. 1}$$

La fonction d'espace, S_m , correspond à la zone réactionnelle dans laquelle se déroule l'étape limitante de la réaction et la fonction réactivité surfacique de croissance, ϕ , dépend seulement des conditions opératoires dans lesquelles se déroule la réaction. Si il y a une étape limitante se déroulant dans une zone réactionnelle définie, il est alors possible de s'affranchir de la fonction S_m lors d'un rapport de vitesse de réaction. Pour cela les conditions opératoires sont brusquement modifiées et il est alors possible de calculer le rapport entre les vitesses après et avant modification (Cf. Equation 3. 2). Cela est possible expérimentalement en faisant plusieurs décrochements en température (ou en pression partielle) à différentes valeurs de degré d'avancement α (Cf. paragraphe 2.1. du chapitre 1).¹ Si le rapport des fonctions ϕ reste le même quelle que soit la valeur de α à laquelle s'effectue le décrochement, alors l'hypothèse de l'étape limitante est vérifiée.

En effet, le rapport entre la vitesse mesurée après le décrochement en température (v_d) et la vitesse mesurée avant le décrochement (v_g) est égal au rapport $\phi(T_1) / \phi(T_0)$ comme le montre l'Equation 3. 2 :

$$\frac{v_d(295^\circ\text{C})}{v_g(285^\circ\text{C})} = \frac{d\alpha/dt(T_1, t)}{d\alpha/dt(T_0, t)} = \frac{\phi(T_1)S_m(t)}{\phi(T_0)S_m(t)} = \frac{\phi(T_1)}{\phi(T_0)} \quad \text{Equation 3. 2}$$

où T_0 et T_1 sont respectivement les températures avant et après décrochement.

En effet, lors d'un décrochement, la valeur prise par la fonction S_m reste pratiquement constante, alors que la valeur de la fonction ϕ varie puisque la température change. Les valeurs des rapports des vitesses de sulfuration $d\alpha/dt$ mesurées après et avant un décrochement en température sont reportées, en fonction de α , sur la Figure 3.1. Chaque décrochement de 285 à 295°C est réalisé, avec les mêmes conditions opératoires, lors de la sulfuration d'un nouvel échantillon à différents degrés d'avancement. Les vitesses sont calculées en dérivant les courbes représentant le degré d'avancement, par rapport au temps, de chaque côté du décrochement.

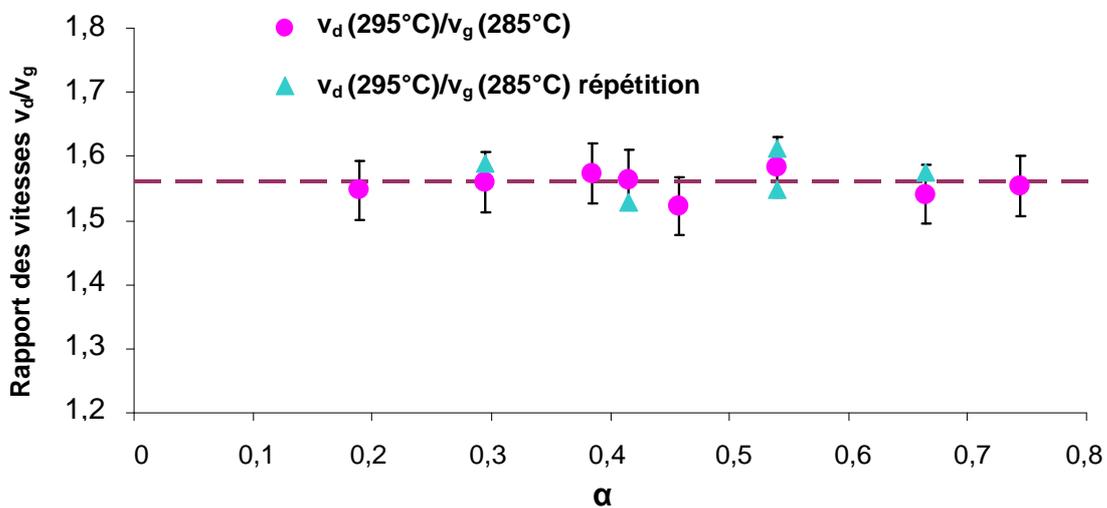


Figure 3.1 : Rapport des vitesses de sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-acétate après et avant les décrochements de 285 à 295°C en fonction de α pour $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar.

Les résultats (Cf. Figure 3.1) montrent que les rapports de vitesse sont pratiquement égaux sur le domaine de α exploré (0,2-0,8), l'Equation 3. 2 est donc bien vérifiée. Par

conséquent, l'Equation 3. 1 et l'hypothèse de l'étape limitante semblent valides pour la réaction de sulfuration de ZnO sur le domaine de α exploré. Le même résultat est obtenu pour l'échantillon de ZnO co-précipité avec des décrochements en température de 360 à 370°C (Cf. Annexe 12).

D'après l'allure des courbes cinétiques obtenues pour tous les échantillons de ZnO, la vitesse de réaction décroît avec le temps ou le degré d'avancement, lorsque $P(\text{H}_2\text{S})$ est constant c'est-à-dire après remplissage de la balance (Cf. Figure 2.3. du chapitre 2). Or, la vitesse de la réaction peut s'écrire comme le produit de deux fonctions ϕ et S_m , comme mis en évidence dans ce paragraphe et décrit précédemment (Cf. paragraphe 2.1. du chapitre 1).² Dans cette relation la fonction $\phi (T, P(\text{H}_2\text{S}), P(\text{H}_2\text{O}))$, réactivité surfacique de croissance en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, représente une constante cinétique qui dépend des conditions opératoires ($T, P(\text{H}_2\text{S}), P(\text{H}_2\text{O})$). La fonction d'espace, $S_m(t)$, exprimée en $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$, correspond à la zone géométrique où se déroule l'étape limitante de la réaction. Comme la pression partielle de H_2S et la température sont constantes durant la réaction de sulfuration, la fonction ϕ reste donc constante. En revanche, la fonction S_m doit donc diminuer avec le temps puisque la vitesse de réaction diminue. Avec un développement externe de la phase de ZnS, l'interface interne reste théoriquement constante lors de la réaction alors que l'interface externe croît. Dans le cas d'une étape limitante se déroulant à l'interface externe (adsorption, désorption, réaction d'interface externe), la surface de la particule augmentant, la vitesse de la réaction devrait augmenter avec le temps. En revanche, si l'étape limitante de la réaction est localisée à l'interface interne entre les deux phases ZnO et ZnS, la vitesse de la réaction devrait être constante puisque l'interface interne reste constante. Cependant, d'après les observations par microscopie électronique (Cf. Figure 2.20. du chapitre 2), l'interface interne ZnO/ZnS semble décroître, la vitesse de la réaction pourrait alors possiblement diminuer dans le cas d'une étape limitante d'interface interne. Dans le cas d'une étape limitante de diffusion, la vitesse de la réaction devrait elle aussi diminuer. En effet, si l'épaisseur de solide où se déroule l'étape de diffusion augmente alors le flux de matière diminue :

$$J = D \frac{\Delta C}{x} \text{ avec } J \text{ le flux de matière entre deux interfaces (mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})$$

ΔC la différence de concentration des espèces qui diffusent entre les deux interfaces (mol.m^{-3})

x l'épaisseur de la couche de solide (m)

D le coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

Ainsi, l'allure des courbes de vitesse et les observations microscopiques permettent de conclure que l'étape limitante de la réaction semble être soit une étape d'interface se déroulant à l'interface interne, soit une étape de diffusion.

1.2. Mécanismes de diffusion possibles dans ZnS

Les atomes de zinc ont la possibilité de diffuser *via* des lacunes de zinc présentes dans ZnS. En revanche, les atomes d'oxygène pourraient diffuser soit en position interstitielle dans le réseau cristallin de ZnS soit aux joints de grains. Il est donc nécessaire de vérifier si la présence d'atomes d'oxygène en position interstitielle est envisageable d'un point de vue stérique.

Le Tableau 3. 1 donne les rayons ioniques des différents ions mis en jeu dans le mécanisme de sulfuration de ZnO.

Tableau 3. 1 : Rayons ioniques des ions de coordinence IV et VI, susceptibles d'être mis en jeu dans le mécanisme de sulfuration de ZnO.³

	$Zn^{2+} (IV)$	$S^{2-} (IV)$	$O^{2-} (IV)$	$O^{2-} (VI)$
Rayon ionique (Å)	0,60	1,84	1,38	1,40

Dans la forme hexagonale du ZnS (wurtzite), deux sites tétraédriques et deux sites octaédriques libres sont présents (Cf. Figure 3. 2). Les distances entre les sites libres et l'atome de zinc le plus proche sont de 2,35 Å pour les sites tétraédriques. Les sites tétraédriques interstitiels étant équivalents aux sites tétraédriques contenant les atomes de soufre dans la maille élémentaire, ils sont capables de contenir des atomes d'oxygène de coordinence IV, plus petits (Cf. Tableau 3. 1). La valeur de la distance site libre et atome de zinc le plus proche étant de 2,70 Å pour un site octaédrique, il est également envisageable qu'un atome d'oxygène de coordinence VI puisse se positionner sur ces sites (Cf. Tableau 3. 1).

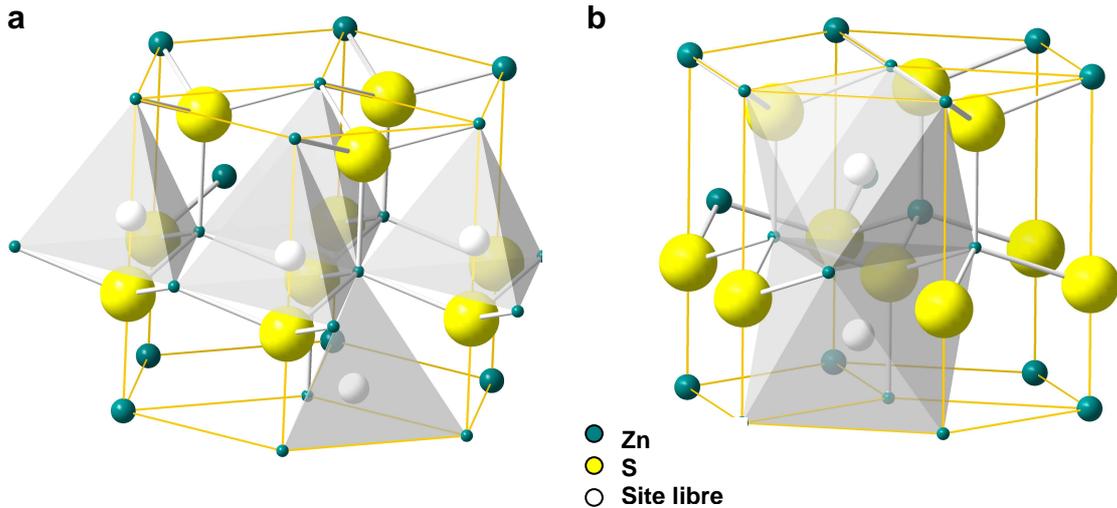


Figure 3. 2 : (a) Sites tétraédriques libres (représentés sur la figure par les tétraèdres), et (b) sites octaédriques libres dans la maille élémentaire de la forme hexagonale de ZnS (wurtzite), deux sites grisés sont représentés ici.

La diffusion des atomes d'oxygène *via* des sites interstitiels de la forme hexagonale de ZnS (wurtzite) serait donc envisageable d'un point de vue stérique.

En revanche, il est important de noter que les interactions électrostatiques n'ont pas été prises en compte ici.

Cependant, des calculs par simulations atomiques, en prenant en compte les charges électriques, menés par le professeur Saiful Islam (Université de Bath) à l'aide du logiciel GULP ont montré qu'un atome d'oxygène pouvait se placer en position interstitielle dans le réseau cristallin du ZnS hexagonal. L'énergie de création de ce défaut ponctuel serait négative et varierait entre -18,50 et -8,23 eV selon les positions de l'atome d'oxygène.

1.3. Etapes élémentaires de la réaction

A partir des caractérisations des solides, un mécanisme de sulfuration de ZnO, avec croissance externe de la phase ZnS, peut être proposé. Le phénomène de croissance externe de la phase ZnS implique la diffusion des atomes de zinc et d'oxygène. Comme précédemment décrit dans le paragraphe 3.4.4. du chapitre 2, les défauts créés les plus probables dans la phase de ZnS, dans nos conditions opératoires, seraient des lacunes de zinc. Par conséquent, les atomes de zinc pourraient diffuser *via* les lacunes de zinc présentes dans la phase de ZnS

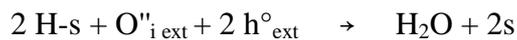
et les atomes d'oxygène pourraient diffuser *via* les sites interstitiels de ZnS. De plus, la phase ZnS lacunaire en zinc étant un semi-conducteur de type p, les porteurs de charge présents sont les trous d'électrons.⁴ Le mécanisme de réaction proposé est écrit avec la notation de Kröger-Vink à l'aide de défauts ponctuels. Trois zones réactionnelles sont définies : l'interface interne entre les phases ZnO et ZnS, l'interface externe entre la phase solide produite ZnS et la phase gaz, et enfin la couche de la phase ZnS où les diffusions ont lieu. Les étapes élémentaires suivantes sont proposées :

(1) Adsorption dissociative de H₂S à l'interface externe :

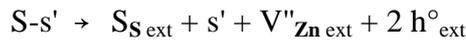


s et s' étant des sites libres à la surface de ZnS comme vu à au paragraphe 3.8. du chapitre 1 (Cf. Figure 1. 12).

(2) Réaction d'interface externe avec désorption de H₂O :



(3) Réaction d'interface externe avec création d'une unité de construction ZnS à la surface de la phase ZnS :



(4) Diffusion des atomes de zinc *via* les lacunes de zinc de l'interface interne ZnO/ZnS vers l'interface externe à travers la couche de ZnS :



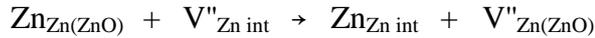
(5) Diffusion des atomes d'oxygène à travers la couche de ZnS de l'interface interne vers l'interface externe de la phase de ZnS *via* des sites interstitiels :



(6) Réaction d'interface interne avec création du défaut anionique dans la phase ZnS :



(7) Réaction d'interface interne avec création des lacunes d'oxygène et de zinc dans la phase ZnO :



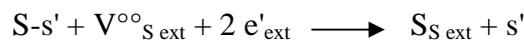
(8) Réaction d'annihilation entre les lacunes de zinc et d'oxygène conduisant progressivement à la formation de cavités dans la phase ZnO :



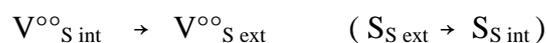
La combinaison linéaire des étapes (1) à (8) avec des coefficients multiplicateurs égaux à 1 permet de retrouver la réaction bilan entre ZnO et H₂S.

Un mécanisme de sulfuration de ZnO par H₂S avec formation ZnS lacunaire en soufre ne peut pas être envisagé. En effet, dans ce cas, les atomes de soufre diffuseraient *via* les lacunes de soufre de l'interface externe vers l'interface interne afin de permettre la conversion de la phase ZnO en ZnS. Par conséquent, la croissance de la phase ZnS interviendrait par développement interne selon le mécanisme suivant, et serait en désaccord avec les observations expérimentales :

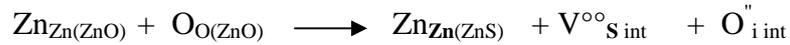
Les deux premières étapes du mécanisme seraient similaires aux deux premières étapes avec formation de la phase ZnS lacunaire en zinc. La troisième étape consisterait au passage d'un atome de soufre adsorbé à la surface de la phase ZnS dans une lacune de soufre à l'interface externe :



Puis, la diffusion des lacunes de soufre entraînerait la diffusion des atomes de soufre de l'interface externe vers l'interface interne. Simultanément, les atomes d'oxygène diffuseraient en position interstitielle dans la phase ZnS de l'interface interne vers l'interface externe de la particule :



A l'interface interne se créeraient l'unité de construction ZnS, les lacunes de soufre et les atomes d'oxygène en position interstitielle dans la phase ZnS :



La formation d'une phase ZnS lacunaire en zinc est donc bien la phase permettant d'obtenir une croissance avec développement externe.

1.4. Calcul des lois de ϕ

A partir de l'écriture du mécanisme de sulfuration dans le paragraphe 1.3. de ce chapitre, les fonctions réactivité surfacique de croissance ϕ , spécifique à chaque étape réactionnelle, peuvent être calculées en considérant une étape limitante et toutes les autres à l'équilibre. Ainsi, huit lois de vitesse correspondant aux huit étapes limitantes possibles peuvent être calculées. Les expressions des fonctions ϕ sont obtenues grâce à la résolution d'un système d'équations données dans le Tableau 3. 2.

Les notations utilisées sont k_i ($1 \leq i \leq 8$) pour les constantes de vitesse, K_i ($1 \leq i \leq 3$ et $5 \leq i \leq 8$) pour les constantes d'équilibre, i correspondant à chaque étape du mécanisme, D pour les coefficients de diffusion, et θ pour les fractions de sites à la surface de la phase ZnS. Dans le Tableau 3. 2, les équations (1) à (3) et (6) à (8) représentent les expressions des constantes d'équilibre des étapes élémentaires correspondantes. Les équations (4) et (5) correspondent respectivement à l'égalité des concentrations des lacunes de zinc et atomes d'oxygène en positions interstitielles aux deux interfaces, lorsqu'une étape de diffusion est à l'équilibre (conservation des flux). L'équation (9) représente l'équation d'électro-neutralité à l'interface externe pour laquelle deux cas de Brouwer (9a) et (9b) peuvent être envisagés. L'électro-neutralité dans la phase ZnO est représentée par l'équation (10). Les équations (11) et (12) sont les équations de conservation des sites à la surface de la phase ZnS. Pour l'obtention de l'expression de chaque fonction ϕ , en considérant chaque étape comme limitante et toutes les autres à l'équilibre, chaque système d'équation à résoudre est différent. En effet, l'expression de la constante d'équilibre de l'étape supposée limitante n'est pas considérée, puisque celle-ci n'est pas à l'équilibre. En particulier, si une étape de diffusion est

considérée comme limitante, les équations d'égalité des concentrations aux interfaces ne sont plus valables.

Tableau 3. 2 : Expressions des constantes d'équilibres, des équations d'électro-neutralité et des équations de conservation des sites pour chaque étape du mécanisme réactionnel avec croissance externe d'une phase ZnS lacunaire en zinc.

Equations	Inconnues
(1) $K_1 = \frac{\theta_{H-s}^2 \theta_{S-s'}}{P_{H_2S} \theta_s^2 \theta_{s'}}$	$[O''_{i\ int}]$
(2) $K_2 = \frac{P(H_2O)\theta_s^2}{\theta_{H-s}^2 [O''_{i\ ext}] [h^{\circ}_{ext}]^2}$	$[O''_{i\ ext}]$ $[V''_{Zn\ int}]$
(3) $K_3 = \frac{\theta_{s'} [V''_{Zn\ ext}] [h^{\circ}_{ext}]^2}{\theta_{S-s'}}$	$[V''_{Zn\ ext}]$ $[h^{\circ}_{ext}]$
(4) $[V''_{Zn\ int}] = [V''_{Zn\ ext}]$	$[V^{\circ\circ}_{O(ZnO)}]$
(5) $[O''_{i\ int}] = [O''_{i\ ext}]$	$[V''_{Zn(ZnO)}]$
(6) $K_6 = [V^{\circ\circ}_{O(ZnO)}] [O''_{i\ int}]$	θ_s θ_{H-s}
(7) $K_7 = \frac{[V''_{Zn(ZnO)}]}{[V''_{Zn\ int}]}$	$\theta_{s'}$ $\theta_{S-s'}$
(8) $K_8 = \frac{1}{[V''_{Zn(ZnO)}] [V^{\circ\circ}_{O(ZnO)}]}$	
(9) $2 [V''_{Zn\ ext}] + 2 [O''_{i\ ext}] = [h^{\circ}_{ext}]$	
(9 a) $2 [V''_{Zn\ ext}] = [h^{\circ}_{ext}]$	
(9 b) $2 [O''_{i\ ext}] = [h^{\circ}_{ext}]$	
(10) $[V^{\circ\circ}_{O(ZnO)}] = [V''_{Zn(ZnO)}]$	
(11) $\theta_s + \theta_{H-s} = 1$	
(12) $\theta_{s'} + \theta_{S-s'} = 1$	

Les expressions des fonctions ϕ après résolution des différents systèmes avec le cas de Brouwer (9a) (Cf. Tableau 3. 2), en fonction des pressions partielles de H_2S et H_2O , sont présentées dans le Tableau 3. 3. La résolution des systèmes avec la prise en compte du cas de Brouwer (9b) donne les mêmes variations de la fonction ϕ avec les pressions partielles de H_2S et H_2O . L'écart à l'équilibre est négligeable dans nos conditions expérimentales et la réaction inverse pour chaque étape n'a donc pas été prise en compte (Cf. paragraphe 3.3 du chapitre 1).

Tableau 3. 3 : Expression des lois réactivités surfaciques de croissance ϕ , pour la sulfuration de ZnO avec croissance externe d'une phase ZnS lacunaire en zinc, pour chaque étape du mécanisme considérée comme limitante avec le cas de Brouwer (9a) : Etapes (1) à (8). La notation l_0 correspond à une longueur arbitrairement prise égale à 1 m de façon à avoir des unités homogènes.

Etape limitante	Loi ϕ
(1)	$\phi_1 = k_1 P(H_2S) \theta_s^2 \theta_{s'} = k_1 P_{H_2S} \left(\frac{1}{1 + \frac{\sqrt{P_{H_2O}}}{2\sqrt{K_2 K_6^{3/2} K_8^{3/4}}}} \right)^2 \left(\frac{1}{1 + \frac{4 K_6^2 K_7 K_8^{3/2}}{K_3}} \right)$
(2)	$\phi_2 = k_2 \theta_{H-s}^2 [O''_{i\text{ext}}] [h^{\circ}_{\text{ext}}]^2 = k_2 \left(\frac{1}{1 + \frac{2 K_6 \sqrt{K_7} K_8^{3/4}}{\sqrt{K_1 K_3} P_{H_2S}}} \right)^2 \times 4 K_6^3 K_8^{3/2}$
(3)	$\phi_3 = k_3 \theta_{S-s'} = k_3 \left(\frac{1}{1 + \frac{P_{H_2O}}{K_1 K_2 4 K_6^3 K_8^{3/2} P_{H_2S}}} \right)$
(4)	$\phi_4 l_0 = D \Delta C = D(V''_{Zn}) [V''_{Zn\text{ext}}] = D(V''_{Zn}) \frac{K_1 K_2 K_3 K_6 \sqrt{K_8} P_{H_2S}}{P_{H_2O}}$
(5)	$\phi_5 l_0 = D \Delta C = D(O''_i) [O''_{i\text{int}}] = D(O''_i) K_6 \sqrt{K_8}$
(6)	$\phi_6 = k_6$
(7)	$\phi_7 = k_7 [V''_{Zn\text{int}}] = k_7 \frac{K_1 K_2 K_3 K_6 \sqrt{K_8} P_{H_2S}}{P_{H_2O}}$
(8)	$\phi_8 = k_8 [V''_{Zn(ZnO)}] [V^{\circ\circ}_{O(ZnO)}] = k_8 \frac{K_1 K_2 K_3 K_6 K_7 P_{H_2S}}{P_{H_2O}}$

1.5. Détermination du régime limitant

Nous avons vu précédemment (paragraphe 2.4. du chapitre 2) que la vitesse expérimentale de la réaction de sulfuration était indépendante de $P(\text{H}_2\text{O})$, et augmentait avec $P(\text{H}_2\text{S})$. Or les fonctions ϕ calculées pour les étapes (1) et (3) supposées limitantes dépendent de la pression partielle en eau (Cf. Tableau 3. 3, équations 1 et 3). Ces étapes ne sont donc pas les étapes limitantes de la réaction. De plus, les fonctions ϕ calculées pour les étapes (5) et (6) supposées limitantes ne dépendent d'aucune pression partielle de gaz, elles ne peuvent donc pas non plus être limitantes pour la réaction (Cf. Tableau 3. 3, équations 5 et 6).

Des expériences de sulfuration ont alors été réalisées avec un rapport de $P(\text{H}_2\text{S})/P(\text{H}_2\text{O})$ constant afin de pouvoir éliminer ou non les étapes (4), (7) et (8) comme étant limitantes pour la réaction. En effet, pour ces étapes, la fonction ϕ ne dépend que du rapport $P(\text{H}_2\text{S})/P(\text{H}_2\text{O})$ et de la température (Cf. Tableau 3. 3, équations 4, 7 et 8). Les courbes cinétiques représentant le degré d'avancement en fonction du temps et la vitesse de la réaction en fonction du degré d'avancement devraient alors être confondues quelles que soient les valeurs des pressions partielles de H_2S et de H_2O tant que le rapport des deux grandeurs est fixé. La Figure 3. 3 présente les courbes représentant le degré d'avancement en fonction du temps et la vitesse en fonction du degré d'avancement de trois expériences de sulfuration à 295°C réalisées avec différentes valeurs de $P(\text{H}_2\text{S})$ et de $P(\text{H}_2\text{O})$, et un rapport entre les deux pressions partielles égal à 2. On constate que les courbes cinétiques de sulfuration obtenues dans ces conditions, ne sont pas superposées, ce qui confirme que les étapes (4), (7) et (8) ne sont pas limitantes pour la réaction de sulfuration de ZnO .

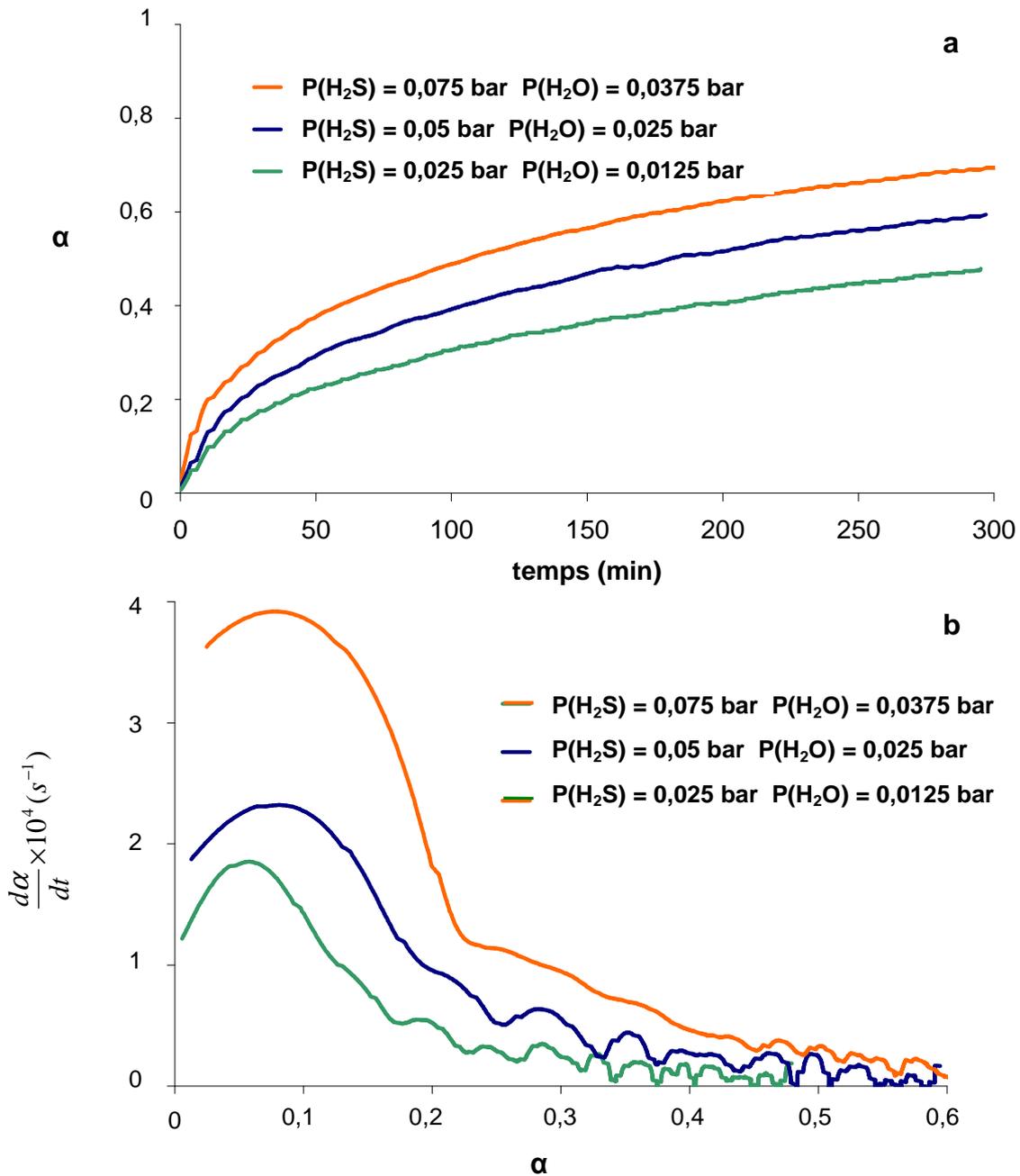


Figure 3. 3 : Courbes de sulfuration du ZnO ex-acétate à 295°C, avec $P(\text{H}_2\text{S})/ P(\text{H}_2\text{O}) = 2$ représentant (a) la variation du degré d'avancement en fonction du temps, (b) la variation de la vitesse de la réaction en fonction du degré d'avancement de la réaction.

1.5.1. Régime limitant d'interface externe avec désorption de H₂O

Seule la variation de la fonction ϕ pour l'étape (2) supposée limitante permet de représenter la variation expérimentale de la vitesse avec la pression partielle de H₂S (Cf. Figure 3. 4).

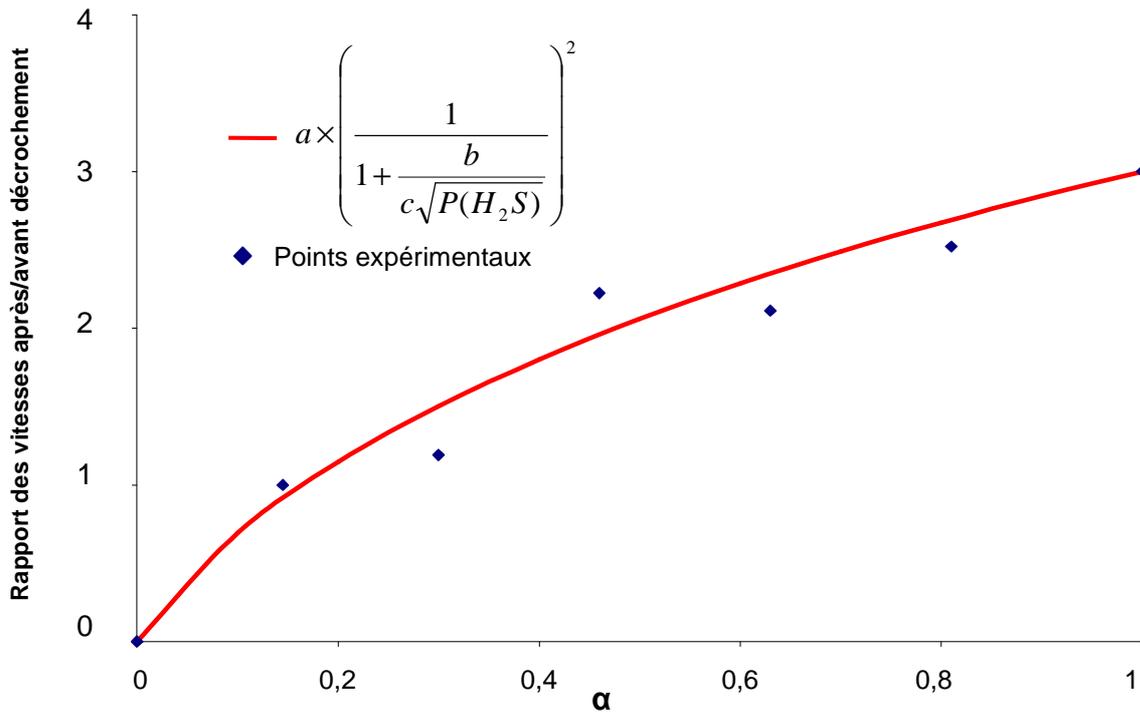


Figure 3. 4 : Rapports des vitesses de réaction de sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-acétate après et avant décrochement en pression partielle de H₂S de 0,145 bar à des pressions partielles de H₂S variables en fonction de P(H₂S) à 260°C, P(H₂O) = 0,018 bar, α = 0,34. Le trait plein correspond à la variation théorique de la fonction ϕ pour la réaction (2) d'interface externe avec désorption de molécules d'eau supposée limitante avec a = 12 b=1 et c=1.

Cependant, la fonction S_m dépendant de la zone géométrique dans laquelle se déroule l'étape limitante de la réaction, s'il s'agissait d'une étape limitante d'interface externe (comme l'étape (2)), la vitesse de réaction augmenterait avec le temps puisque la surface des particules est supposée augmenter dans le cas d'un développement externe.

Il est possible de comparer la courbe de vitesse calculée à partir d'une étape limitante d'interface externe avec désorption de l'eau et la courbe de vitesse expérimentale de sulfuration associée. Pour une étape limitante d'interface externe avec désorption de l'eau, la vitesse de la réaction s'écrit selon l'Equation 3.3 :

$$v = \phi(T, P_i) \cdot S_{m2} \quad \text{Equation 3. 3}$$

avec $\phi(T, P_i)$ la fonction réactivité surfacique de croissance, constante pour une sulfuration isotherme et isobare,

S_{m2} la fonction d'espace pour une étape limitante d'interface externe pour une particule sphérique donnée par l'Equation 3. 4 (Cf. calcul détaillé en Annexe 15).

$$S_{m2} = \frac{3V_{mZnO}}{r_0} (1 + z\alpha)^{2/3} \quad \text{Equation 3. 4}$$

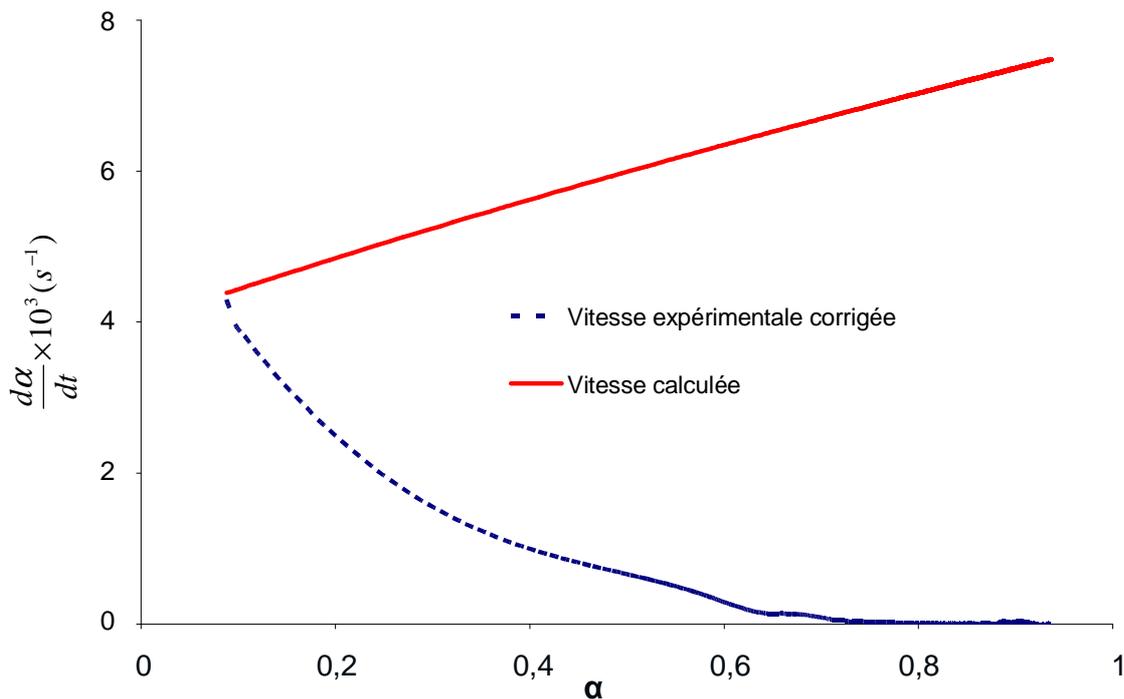


Figure 3. 5 : Comparaison entre la vitesse expérimentale de la réaction de sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-carbonate, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar et $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ bar à 310°C et la vitesse calculée $v = \phi \cdot S_{m2}$ avec $\phi = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ en cas simple de d'interface externe avec désorption de l'eau.

L'ajustement entre les courbes calculée et expérimentale n'est pas satisfaisant tel que le montre la Figure 3. 5. Cependant, la modélisation cinétique ainsi effectuée ne prend pas en compte la diminution de surface spécifique lors de la réaction (diminution de surface externe molaire). En effet, nous avons montré au chapitre 2, paragraphe 3.3 que la surface spécifique des solides diminuait lors de la sulfuration (excepté pour le ZnO commercial). Dans le cas d'une étape limitante se déroulant à l'interface externe, l'évolution de la surface externe molaire peut être prise en compte dans l'expression de la vitesse de la réaction selon l'Equation 3.5 :

$$v = \phi(T, P_i) \cdot S(\alpha) \quad \text{Equation 3.5}$$

avec $S(\alpha)$ la surface externe molaire des particules en $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

La surface externe molaire des particules peut s'exprimer par l'Equation 3.6 :

$$S(\alpha) = S_{spé} \times (\alpha M_{ZnS} + (1 - \alpha) M_{ZnO}) \quad \text{Equation 3.6}$$

avec M_{ZnS} et M_{ZnO} les masses molaires respectives de ZnS et ZnO

Cette surface externe molaire $S(\alpha)$ a été évaluée à partir des valeurs expérimentales de la surface spécifique mesurée sur un échantillon de ZnO avant et après sulfuration ($\alpha = 0,9$) (Cf. Tableau 2.4 du chapitre 2). L'évolution de la surface spécifique lors de la réaction a été supposée linéaire en première approximation, car aucune valeur intermédiaire n'a été obtenue expérimentalement. Les variations expérimentales de surface spécifique et de surface externe molaire calculée par l'Equation 3.6 sont représentées sur la Figure 3.6.

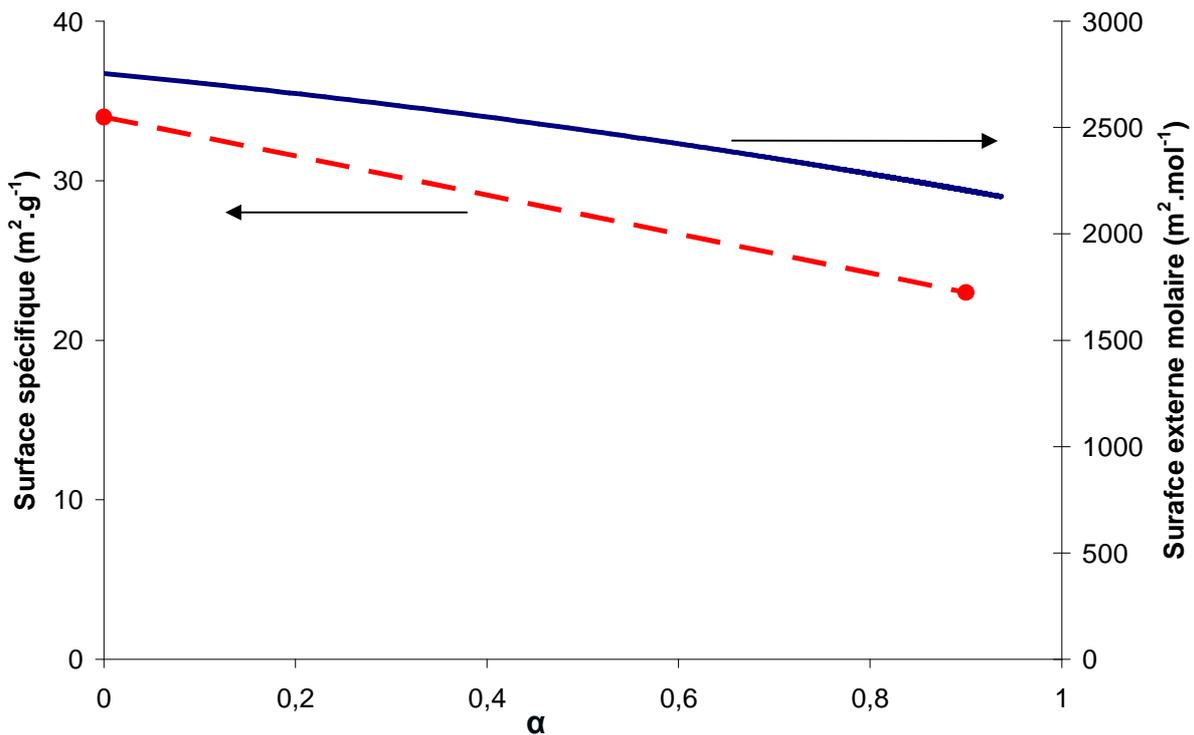


Figure 3.6 : Evolution de la surface spécifique et de la surface externe molaire lors de la sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-carbonate, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar et $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ bar à 310°C en supposant une variation linéaire entre les surfaces spécifiques mesurées avant et après sulfuration ($\alpha = 0,9$) (Cf. Tableau 2.4). Les pointillés représentent la surface spécifique en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et le trait plein la surface externe molaire en $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

La courbe de vitesse calculée en prenant en compte la diminution de surface externe molaire et la courbe expérimentale de vitesse de sulfuration peuvent alors être comparées. Il est nécessaire que le solide ait été sulfuré dans les mêmes conditions opératoires pour l'obtention de la courbe de vitesse et de la valeur de la surface spécifique mesurée après sulfuration. En effet, une différence de température de sulfuration pourrait entraîner un comportement très différent vis-à-vis de la coalescence des particules.

La Figure 3. 7 représente les variations des courbes de vitesse calculée en prenant en compte la diminution de surface externe molaire et de vitesse expérimentale pour l'échantillon de ZnO ex-carbonate sulfuré à 310°C.

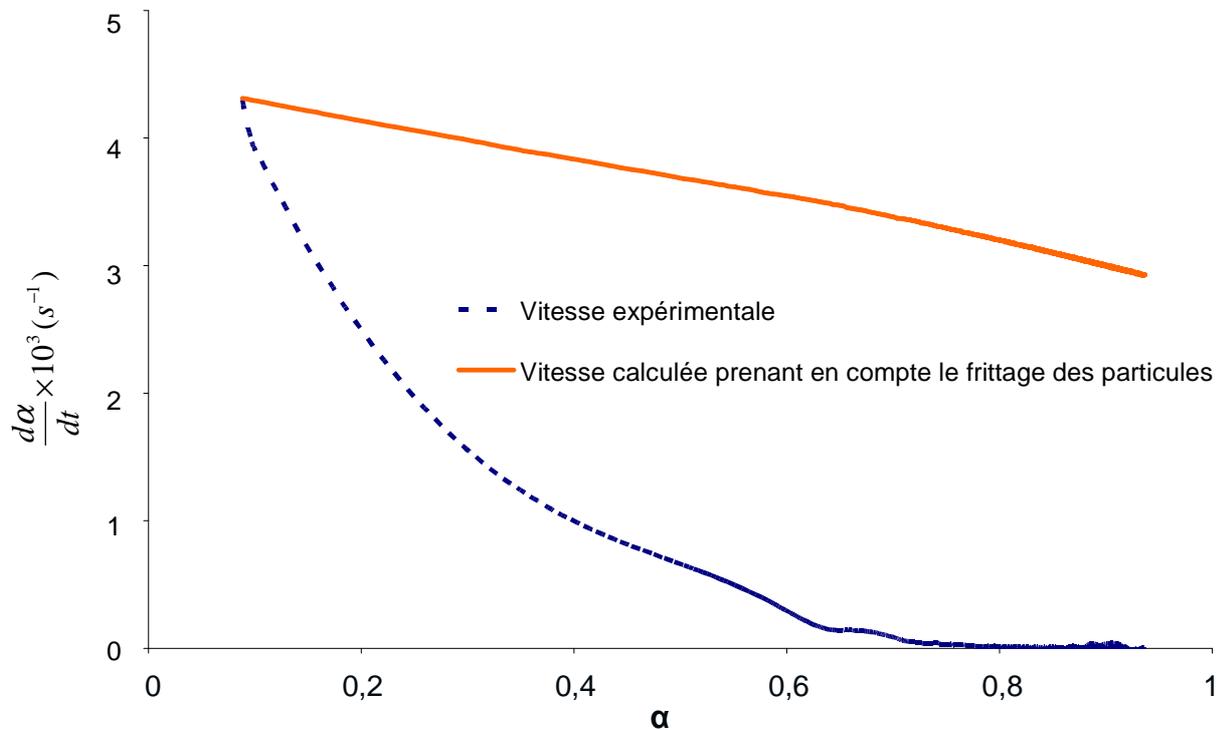


Figure 3. 7 : Comparaison entre la vitesse expérimentale de la réaction de sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-carbonate, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar et $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ bar à 310°C et la vitesse calculée $v = \phi.S(\alpha)$ avec prise en compte de la diminution de surface externe molaire avec $\phi = 1,63.10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ en cas simple d'interface externe avec désorption de l'eau.

D'après la Figure 3. 7, il apparaît que la diminution de surface externe molaire liée à la coalescence ou à la diminution de surface poreuse lors de la réaction ne permet pas d'expliquer le fort ralentissement cinétique observé sur la courbe de vitesse expérimentale. De

plus, quelle que soit l'allure de courbe de surface spécifique considérée en fonction du degré d'avancement (supposée ici linéaire), cette modélisation ne permettrait pas non plus d'ajuster les courbes de vitesse calculée et expérimentale puisque la valeur de vitesse calculée en fin de réaction ($\alpha = 0,9$) resterait toujours très supérieure à la valeur de vitesse expérimentale (environ 300 fois supérieure à la vitesse expérimentale).

Une explication au très fort ralentissement cinétique observé expérimentalement lors de la sulfuration (Cf. Figures 2.2 et 2.3 du Chapitre 2) serait la diminution de la zone de contact entre les phases ZnO et ZnS à l'interface interne, diminution qui a été mise en évidence sur la Figure 2.22 dans le Chapitre 2. Néanmoins, la surface de cette interface interne n'intervient pas dans l'expression de la vitesse de réaction dans le cas d'une étape limitante d'interface externe avec désorption de l'eau. En effet, dans l'hypothèse d'une étape limitante d'interface externe, les phénomènes intervenant à l'interface interne sont supposés à l'équilibre et ne sont donc pas censés contrôler la vitesse de la réaction de sulfuration.

De plus, la diminution de l'aire de l'interface interne ne semble pas non plus avoir d'effet sur l'aire de la surface externe à prendre en compte pour la modélisation cinétique. En effet, l'épaisseur de la couche de la phase ZnS est uniforme sur l'ensemble des particules sulfurées observées par microscopie électronique, et ce quel que soit le degré d'avancement. Les Figures 3.8 et 3.9 représentent des clichés MEB et MET de particules partiellement sulfurées où l'épaisseur de la phase ZnS reste uniforme, que la phase ZnO soit en contact avec la phase ZnS à l'interface interne ou non. La Figure 2.24 du Chapitre 2 ainsi que la Figure 3.18 de ce chapitre témoignent également d'une épaisseur uniforme de la couche de ZnS formée quelle que soit la zone du grain considérée. Aucune observation ne met en évidence des particules déformées avec une couche de ZnS d'épaisseur inhomogène qui serait la manifestation d'un arrêt de réaction au niveau de la phase de ZnS en contact avec les cavités.

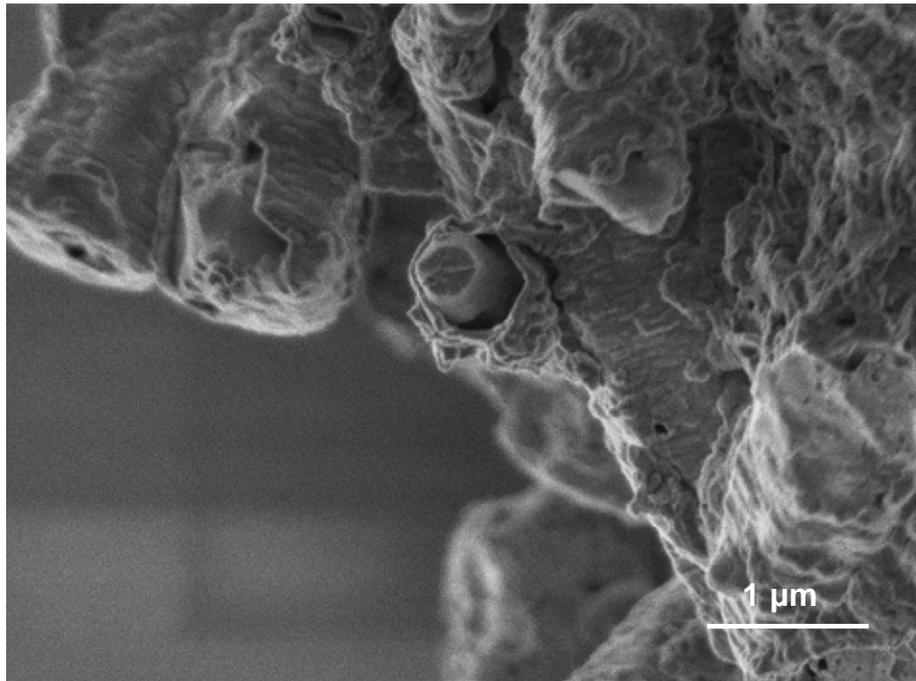


Figure 3. 8 : Cliché MEB de particules de ZnO co-précipité après sulfuration à 385°C et $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$ bar ($\alpha = 0,38$).

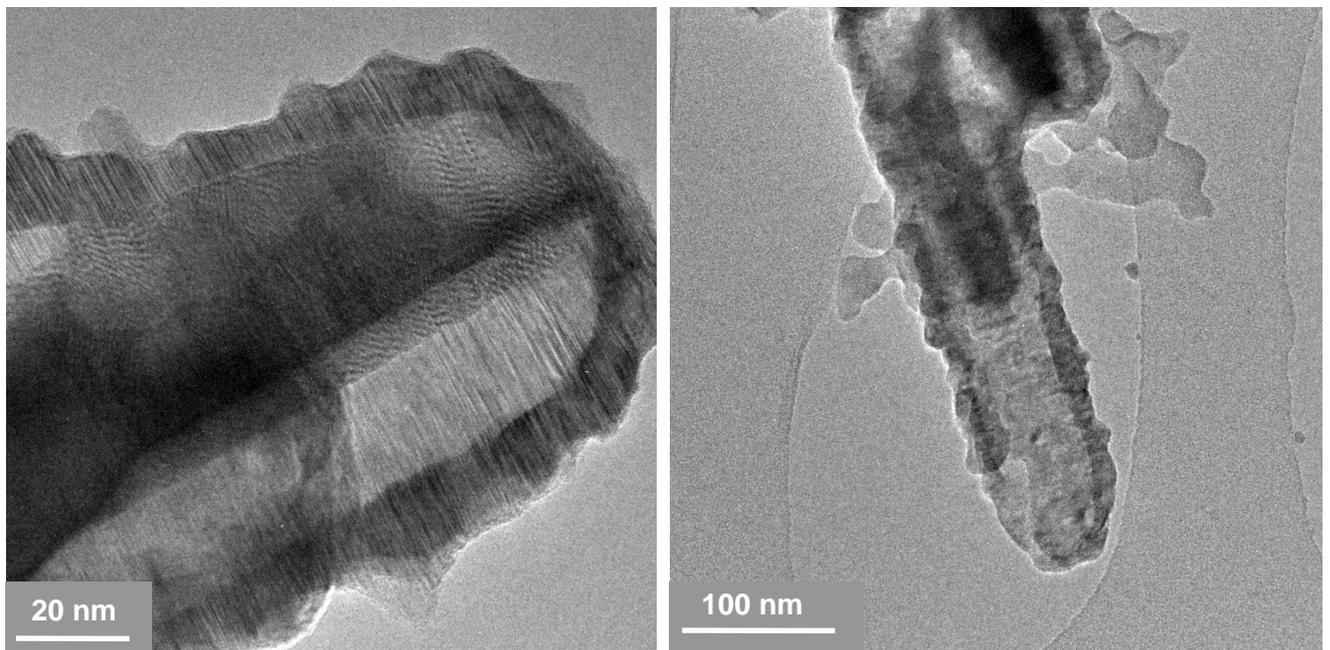


Figure 3. 9 : Clichés MET d'une particule de ZnO ex-acétate après sulfuration à 230°C et $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ et $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ bar ($\alpha = 0,3$).

A la vue de ces résultats expérimentaux, la surface externe totale est donc à prendre en compte pour la modélisation cinétique dans le cas d'une étape limitante d'interface externe.

Par conséquent, il ne semblerait pas cohérent de considérer la diminution d'interface de la zone de contact entre les phases ZnO et ZnS pour la modélisation cinétique dans le cas d'une étape limitante d'interface externe. L'important écart entre les courbes de vitesse calculée et expérimentale observé sur la Figure 3. 7 ne peut donc pas être compensé par la prise en compte de ce phénomène de formation de cavités à l'interface interne.

En résumé, une étape limitante d'interface externe avec désorption de l'eau ne permet pas de rendre compte de la forte diminution de vitesse de réaction avec le temps et cela même en prenant en compte une coalescence des particules lors de la réaction. De plus, l'observation des clichés de microscopie électronique de particules de ZnO sulfurées est en contradiction avec l'hypothèse d'un arrêt de réaction au dessus des cavités formées à l'interface interne.

Ces observations semblent indiquer qu'aucune des étapes considérées ne serait l'étape limitante de la réaction car aucune des expressions de ϕ proposées n'est cohérente avec les observations expérimentales.

1.5.2. Régime mixte d'interface externe avec désorption de H₂O et diffusion des atomes d'oxygène

Un cas pur, avec une seule étape limitante, ne permettant pas d'expliquer les variations expérimentales de la vitesse avec les pressions partielles de P(H₂S) et P(H₂O), un cas mixte, a donc été envisagé.

Un régime mixte de diffusion des atomes d'oxygène et de réaction d'interface externe avec désorption de molécules d'eau a alors été envisagé. La prise en compte de ce régime mixte permet de s'affranchir de la pression partielle de H₂O. En effet, l'expression de la constante d'équilibre de l'étape élémentaire de la réaction d'interface externe avec désorption de l'eau n'est pas considérée pour la résolution du système d'équation, l'étape n'étant pas à l'équilibre. Cependant, dans le cas d'un régime mixte, il est nécessaire de prendre un compte le retour à l'équilibre d'une des deux étapes afin de satisfaire l'hypothèse de pseudo-stationnarité. La raison de la prise en compte du retour à l'équilibre est détaillée en Annexe 13.

Le système d'équation permettant d'obtenir l'expression de la vitesse de réaction en régime mixte est présenté dans le Tableau 3. 4. L'hypothèse d'un cas mixte de deux étapes élémentaires comme régime limitant de la réaction impose que les vitesses de ces deux étapes

soient égales (Cf. Tableau 3. 4, équation (1)). L'expression des constantes d'équilibre des étapes élémentaires à l'équilibre sont utilisées (Cf. Tableau 3. 4, équations (2), (3), (4), (5) et (6)). L'électro-neutralité dans la phase ZnO permet d'écrire l'équation (7) (Cf. Tableau 3. 4). Les équations de conservation des sites libres et occupés à l'interface externe, pour les atomes de soufre et d'hydrogène respectivement, s'écrivent selon les équations (8) et (9) (Cf. Tableau 3. 4). L'hypothèse de sites libres très nombreux par rapport aux sites occupés est émise. Enfin, la diffusion des atomes de zinc n'étant pas limitante, la concentration des atomes d'oxygène à l'interface interne est égale à la concentration des atomes d'oxygène à l'interface externe (équation (10)).

Tableau 3. 4 : Système d'équations pour l'obtention de l'expression de la fonction ϕ et de la vitesse de la réaction pour une étape mixte de réaction d'interface externe avec désorption de l'eau et de diffusion de l'oxygène correspondant respectivement aux étapes (2) et (5) du paragraphe 1.3. de ce chapitre.

Equations	Inconnues
(1) $v_2 = v_5 \Rightarrow k_2 \theta_{H-s}^2 [O''_{i\ ext}] [h^\circ] S_{m2} = D_{O''_i} ([O''_{i\ int}] - [O''_{i\ ext}]) S_{m5}$	$[O''_{i\ int}]$
(2) $K_1 = \frac{\theta_{H-s}^2 \theta_{S-s'}}{P_{H_2S} \theta_s^2 \theta_{s'}}$	$[O''_{i\ ext}]$
(3) $K_3 = \frac{\theta_{s'} [V''_{Zn\ ext}] [h^\circ\ ext]^2}{\theta_{S-s'}}$	$[V''_{Zn\ ext}]$
(4) $K_6 = [V^{\circ\circ}_{O(ZnO)}] [O''_{i\ int}]$	$[h^\circ\ ext]$
(5) $K_7 = \frac{[V''_{Zn(ZnO)}]}{[V''_{Zn\ int}]}$	$[V^{\circ\circ}_{O(ZnO)}]$
(6) $K_8 = \frac{1}{[V''_{Zn(ZnO)}] [V^{\circ\circ}_{O(ZnO)}]}$	$[V''_{Zn(ZnO)}]$
(7) $[V^{\circ\circ}_{O(ZnO)}] = [V''_{Zn(ZnO)}]$	θ_{H-s}
(8) $\theta_{s'} + \theta_{S-s'} = 1 \Rightarrow \theta_{s'} = 1$	$\theta_{S-s'}$
(9) $\theta_s + \theta_{H-s} = 1 \Rightarrow \theta_s = 1$	
(10) $[V''_{Zn\ int}] = [V''_{Zn\ ext}]$	

Ainsi par résolution du système d'équations décrit dans le Tableau 3. 4, l'expression de la fonction ϕ correspondant à un régime mixte de diffusion des atomes d'oxygène et de réaction d'interface externe avec désorption de l'eau peut être obtenue. Le calcul est détaillé ci-après. Afin d'exprimer les vitesses des étapes élémentaires, le produit $\phi.S_m$ doit être exprimé et la fonction d'espace correspondant à l'étape i sera notée S_{mi} .

L'égalité des vitesses des étapes de réaction d'interface externe avec désorption des molécules d'eau et de diffusion des atomes d'oxygène (correspondant respectivement aux étapes (2) et (5) du paragraphe 1.3. de ce chapitre) s'écrit selon l' Equation 3. 7

$$k_2 \theta_{H-s}^2 [O''_{i\ ext}] [h^\circ] S_{m2} = D_{O''_i} ([O''_{i\ int}] - [O''_{i\ ext}]) S_{m5} \quad \text{Equation 3. 7}$$

$$\text{Or, } K_1 K_3 = \frac{\theta_{H-s}^2 [h^\circ_{\ ext}]^2 [V''_{Zn\ ext}]}{\theta_s^2 P_{H_2S}}$$

$$\text{Donc, } \theta_{H-s}^2 [h^\circ_{\ ext}]^2 = \frac{K_1 K_3 P_{H_2S}}{[V''_{Zn\ ext}]}$$

En remplaçant $\theta_{H-s}^2 [h^\circ_{\ ext}]^2$ dans l' Equation 3. 7 alors :

$$k_2 \frac{K_1 K_3 P(H_2S)}{[V''_{Zn\ ext}]} [O''_{i\ ext}] S_{m2} = D_{O''_i} ([O''_{i\ int}] - [O''_{i\ ext}]) S_{m5}$$

$$[O''_{i\ ext}] \left(k_2 \frac{K_1 K_3 P(H_2S)}{[V''_{Zn\ ext}]} S_{m2} + D_{O''_i} S_{m5} \right) = D_{O''_i} [O''_{i\ int}] S_{m5}$$

$$\text{Or, } [O''_{i\ int}] = K_6 K_8^{1/2} \text{ et } [V''_{Zn\ ext}] = [V''_{Zn\ int}] = K_7^{-1} K_8^{-1/2}$$

$$\text{Donc, } [O''_{i\ ext}] \left(k_2 K_1 K_3 K_7 K_8^{1/2} P(H_2S) S_{m2} + D_{O''_i} S_{m5} \right) = D_{O''_i} K_6 K_8^{1/2} S_{m5}$$

$$[O''_{i\ ext}] = \frac{D_{O''_i} K_6 K_8^{1/2} S_{m5}}{k_2 K_1 K_3 K_7 K_8^{1/2} P(H_2S) S_{m2} + D_{O''_i} S_{m5}}$$

En remplaçant $[O''_{i\ ext}]$ dans l' Equation 3. 7, l'expression de la vitesse en régime mixte de diffusion des atomes d'oxygène et de réaction d'interface externe avec désorption des molécules d'eau est obtenue :

$$v_{2,5} = \frac{k_2 K_1 K_3 K_6 K_7 K_8 P(H_2S) D_{O^i} S_{m2} S_{m5}}{k_2 K_1 K_3 K_7 K_8^{1/2} P(H_2S) S_{m2} + D_{O^i} S_{m5}} \quad \text{Equation 3. 8}$$

La loi de vitesse correspondant à un régime mixte de diffusion des atomes d'oxygène et de réaction d'interface externe avec désorption des molécules d'eau varie avec la pression partielle de H₂S selon une loi non linéaire, et ne présente pas de dépendance selon P(H₂O). Cette indépendance par rapport à P(H₂O) est en accord avec les observations expérimentales. La variation de la vitesse en fonction de la pression partielle de H₂S selon l'Equation 3. 8 doit maintenant être confrontée aux résultats expérimentaux.

L'expression de la vitesse en fonction de la pression partielle de H₂S à un degré d'avancement donné, pour un régime mixte de diffusion des atomes d'oxygène et de réaction d'interface externe avec désorption des molécules d'eau peut s'écrire de manière simplifiée selon l'Equation 3. 9 :

$$v_{2,5} = \frac{aP(H_2S)}{P(H_2S) + b} \quad \text{Equation 3. 9} \quad \text{avec } a = K_6 K_8^{1/2} D_{O^i} S_{m5} \quad \text{et } b = \frac{D_{O^i} S_{m5}}{k_2 K_1 K_3 K_7 K_8^{1/2} S_{m2}}$$

Les termes S_{m2} et S_{m5} sont les fonctions d'espace relatives aux deux étapes (2) et (5) du mécanisme de sulfuration (Cf. paragraphe 1.3. de ce chapitre) et leurs valeurs sont fixées par le degré d'avancement considéré et peuvent donc être assimilés à des constantes pour effectuer la confrontation aux résultats expérimentaux.

La Figure 3. 10 représente la variation expérimentale de la vitesse de la réaction en fonction de la pression partielle de H₂S à un degré d'avancement égal à 0,3.

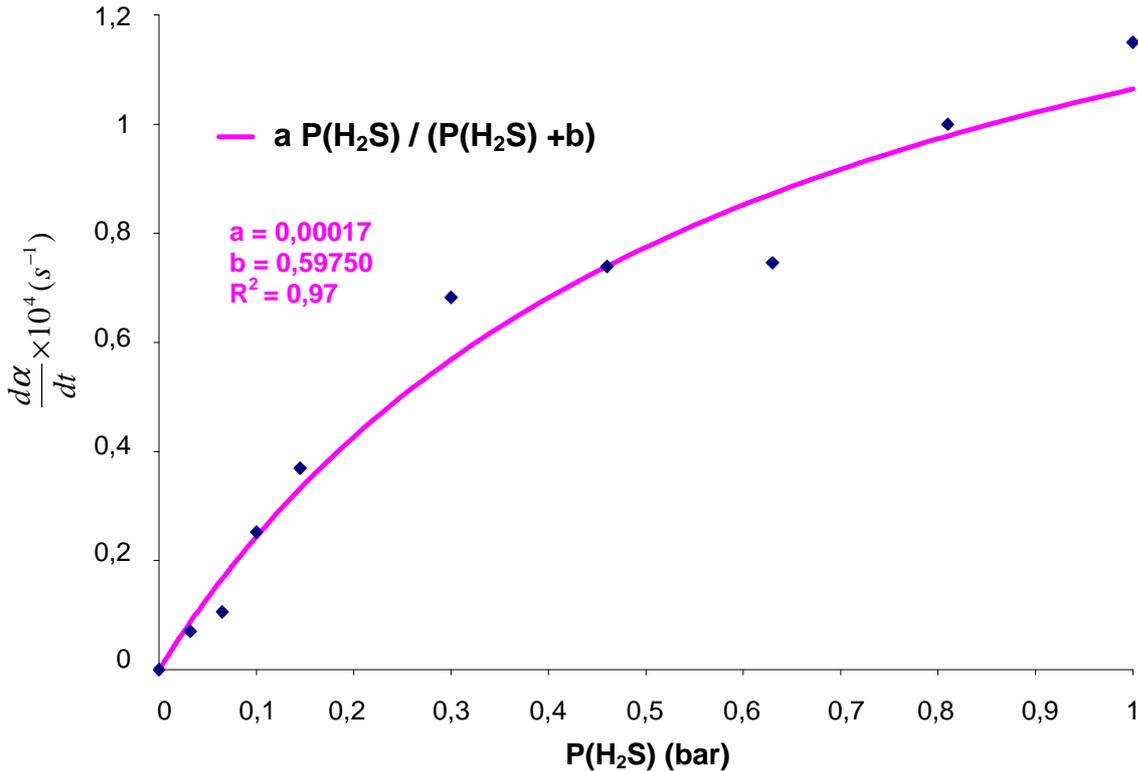


Figure 3. 10 : Variation de la vitesse de réaction de sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-acétate en fonction de $\text{P(H}_2\text{S)}$ pour $\alpha = 0,3$ à 260°C , $\text{P(H}_2\text{S)}$ variable jusqu'à 1 bar, $\text{P(H}_2\text{O)} = 0,018$ bar. Les losanges représentent les points expérimentaux et le trait plein, le résultat de l'ajustement à l'Equation 3. 9 (régime mixte de diffusion des atomes d'oxygène et de réaction d'interface externe avec désorption de l'eau).

La variation expérimentale est en très bon accord avec la variation théorique de la vitesse en fonction de $\text{P(H}_2\text{S)}$ obtenue à partir du mécanisme et de l'hypothèse d'un régime mixte de diffusion des atomes d'oxygène et de réaction d'interface externe avec désorption de molécules d'eau selon l'Equation 3. 9 (Cf. Figure 3. 10). A noter également que cette loi de vitesse permet une bien meilleure représentation qu'une loi linéaire.

Ce résultat valide donc l'hypothèse d'un régime mixte de diffusion des atomes d'oxygène et de réaction d'interface externe avec désorption d'eau pour la réaction de sulfuration du ZnO ainsi que l'écriture du mécanisme et l'hypothèse de sites libres très nombreux à la surface de ZnS par rapport aux sites occupés.

Le cas d'un régime mixte de diffusion des atomes de zinc et de réaction d'interface externe avec désorption d'eau a également été résolu (Cf. calcul en Annexe 14). Toutefois, la

loi de vitesse obtenue ne permet pas d'ajuster correctement les variations de la vitesse expérimentale avec $P(H_2S)$. Ce cas mixte n'a donc pas été retenu.

Un modèle cinétique peut maintenant être établi de façon à représenter les courbes cinétiques obtenues expérimentalement.

2. Etablissement de l'expression de la vitesse de sulfuration

Cette partie expose l'établissement d'une loi de vitesse pour la réaction de sulfuration de ZnO avec la comparaison des vitesses calculées et expérimentales. Par ailleurs, nous montrerons que la formation de cavités observée expérimentalement dans les particules au cours de la sulfuration est susceptible d'influencer la vitesse de la réaction. Une modélisation du phénomène de formation des cavités sera ensuite proposée, selon le modèle de germination-croissance de Mampel.⁵

2.1. Expression de la vitesse de sulfuration

La vitesse de la réaction (Equation 3. 8) déterminée à partir du mécanisme de sulfuration et du régime mixte de diffusion des atomes d'oxygène et de réaction d'interface externe avec désorption d'eau, peut s'écrire selon l'Equation 3. 10 :

$$v_{2,5} = \frac{c S_{m2} S_{m5}}{S_{m2} + d S_{m5}} \quad \text{Equation 3. 10}$$

$$\text{avec } c = \frac{D_{O^i} K_6}{k_2 K_1 K_3 K_7 P(H_2S)} \quad \text{et } d = \frac{D_{O^i}}{k_2 K_1 K_3 K_7 K_8^{1/2} P(H_2S)}$$

Les termes S_{m2} et S_{m5} sont les fonctions d'espace relatives aux deux étapes (2) et (5) du mécanisme de sulfuration (Cf. paragraphe 1.3. de ce chapitre).

Nous avons vu dans le paragraphe 2.2. du chapitre 2 que dans le cas de la sulfuration de ZnO, ces fonctions peuvent s'exprimer par une fonction du degré d'avancement de la réaction sous la forme :

$$S_m(\alpha) = \frac{G_D s(\alpha)}{n_0} \quad \text{Equation 3. 11}$$

avec $s(\alpha)$ l'aire de la zone réactionnelle concernée, et G_D une fonction qui prend la valeur 1 pour une réaction d'interface, et qui a différentes expressions pour une réaction de diffusion selon le sens de développement et la géométrie du solide
 n_0 la quantité initiale de ZnO

Il aurait été possible de tenir compte de la diminution de surface spécifique pour le calcul des fonctions d'espace. Cependant cela n'a pas été effectué car l'influence de ce phénomène sur la vitesse de sulfuration semble mineure par rapport au fort ralentissement cinétique observé expérimentalement (vitesse quasi nulle).

Pour une diffusion avec croissance externe et si $s(\alpha)$ est l'aire de l'interface interne, G_D s'exprime selon les relations suivantes :²

✓ En symétrie sphérique :
$$\frac{l_0 r_e}{r_0 (r_e - r_0)}$$

✓ En symétrie cylindrique :
$$\frac{l_0}{r_0 \operatorname{Ln}\left(\frac{r_e}{r_0}\right)}$$

avec r_e le rayon externe de la particule (m)

r_0 le rayon initial de la particule (m)

l_0 une longueur arbitrairement prise égale à 1 de façon à avoir des unités homogènes (m)

Les fonctions S_{m2} et S_{m5} représentent respectivement pour l'étape de réaction d'interface externe avec désorption d'eau et l'étape de diffusion du zinc, l'étendue de la zone où l'étape limitante de croissance a lieu, c'est-à-dire la surface d'une particule pour S_{m2} et l'épaisseur de la couche de ZnS pour S_{m5} . Ces fonctions peuvent être obtenues par le calcul en considérant la géométrie de la particule.

Dans le cas d'un développement externe avec une étape limitante de diffusion et des particules cylindriques, l'expression de la fonction S_{m5} s'obtient à partir de l'Equation 3. 11 avec :

$$G_D = \frac{l_0}{r_0 \operatorname{Ln}\left(\frac{r_e}{r_0}\right)}$$

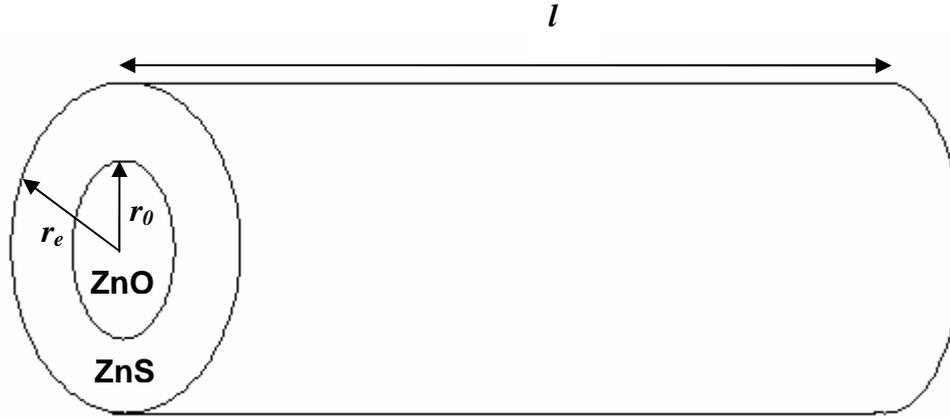


Figure 3. 11 : Schéma représentant un bâtonnet cylindrique de ZnO partiellement sulfuré, r_e étant le rayon externe et r_0 le rayon initial.

Par conséquent, en considérant la géométrie de la particule représentée sur la Figure 3. 11 et en exprimant l'aire de l'interface interne :

$$S_{m5} = \frac{l_0}{r_0 \text{Ln}\left(\frac{r_e}{r_0}\right)} \frac{2\pi r_0 l}{n_0} \quad \text{Equation 3. 12}$$

Le degré d'avancement de la réaction s'exprime à partir du volume V_{ZnS} de ZnS au temps t du volume initial V_0 de ZnO et du coefficient d'expansion volumique z défini dans le paragraphe 2.1. du chapitre 1 :

$$\alpha = \frac{V_{\text{ZnS}}}{zV_0} \text{ avec } V_{\text{ZnS}} = l\pi(r_e^2 - r_0^2) \text{ et } V_0 = l\pi r_0^2$$

$$\text{donc } z\alpha = \frac{r_e^2}{r_0^2} - 1$$

$$(z\alpha + 1)^{1/2} = \frac{r_e}{r_0}$$

En remplaçant l'expression de $\frac{r_e}{r_0}$ dans l'Equation 3. 12, l'expression suivante de la fonction d'espace S_{m5} est obtenue :

$$S_{m5} = \frac{2\pi l_0 l}{n_0 \text{Ln}(z\alpha + 1)^{1/2}} \quad \text{Equation 3. 13}$$

Le volume de ZnO peut être exprimé en fonction du degré d'avancement par :

$$V_{ZnO} = V_0(1 - \alpha) \quad \text{Equation 3. 14}$$

D'un point de vue géométrique, ce volume s'exprime par :

$$V_{ZnO} = l\pi r_0^2 - l\pi(r_e^2 - r_0^2)$$

$$V_{ZnO} = l\pi(2r_0^2 - r_e^2) \quad \text{Equation 3. 15}$$

La quantité initiale de ZnO est égale à :

$$n_0 = \frac{V_0}{V_{mZnO}} \quad \text{Equation 3. 16}$$

En combinant les expressions des Equations 3. 14, 3. 15 et 3. 16, la quantité initiale de ZnO devient :

$$n_0 = \frac{l\pi(2r_0^2 - r_e^2)}{V_{mZnO}(1 - \alpha)}$$

En injectant cette expression de n_0 dans l'Equation 3. 13, l'expression suivante de S_{m5} est obtenue :

$$S_{m5} = \frac{2 l_0 V_{mZnO}(1 - \alpha)}{(2r_0^2 - r_e^2)Ln(z\alpha + 1)^{1/2}}$$

$$\text{or } r_0^2(\alpha + 1) = r_e^2$$

alors :

$$S_{m5} = \frac{4l_0 V_{mZnO}}{r_0^2 Ln(z\alpha + 1)}$$

Les expressions des fonctions S_m pour d'autres géométries avec des étapes limitantes différentes sont obtenues de la même façon en considérant la géométrie de la particule ainsi que le développement externe de la phase de ZnS. Le détail des calculs des expressions des fonctions S_m , présentées dans le Tableau 3. 5, pour les géométries cylindre et sphère avec étape limitante d'interface interne ou de diffusion est donné dans l'Annexe 15.

Tableau 3. 5 : Expressions de la fonction S_m pour un cylindre et une sphère pour une étape limitante à l'interface externe ou de diffusion.²

	<i>Interface externe</i>	<i>Diffusion</i>
<i>Cylindre</i>	$S_{m2} = \frac{2V_{mZnO}}{r_0} (1 + z\alpha)^{1/2}$	$S_{m5} = \frac{4l_0 V_{mZnO}}{r_0^2 \text{Ln}(1 + z\alpha)}$
<i>Sphère</i>	$S_{m2} = \frac{3V_{mZnO}}{r_0} (1 + z\alpha)^{2/3}$	$S_{m5} = \frac{3l_0 V_{mZnO} (1 + z\alpha)^{1/3}}{r_0^2 [(1 + z\alpha)^{1/3} - 1]}$

avec V_{mZnO} le volume molaire de ZnO ($1,43 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

z le coefficient d'expansion volumique de la réaction ($V_{mZnS} / V_{mZnO} = 1,66$)

r_0 le rayon initial de la particule de ZnO (m).

A noter que si dans l'expression de la loi de vitesse de la réaction (Cf. Equation 3. 8), le coefficient de diffusion des atomes d'oxygène $D_{O^{2-}}$ devient très grand par rapport à la constante cinétique k_2 de l'étape de réaction d'interface externe avec désorption d'eau, l'expression tend vers celle du cas pur de régime limitant d'interface externe. La réaction serait alors contrôlée par la réaction d'interface externe avec désorption d'eau. Inversement, si le coefficient de diffusion $D_{O^{2-}}$ devient très faible devant la constante cinétique k_2 , alors la réaction est contrôlée par la diffusion. Il serait alors éventuellement possible de passer d'un régime limitant à un autre en changeant par exemple la température de la réaction de sulfuration.

L'expression de la vitesse de la réaction de sulfuration (Cf. Equation 3. 8) peut également être retrouvée à partir de la loi des lenteurs ou loi d'additivité des résistances.⁶⁻⁸ Pour un système constitué de deux étapes i et j , la loi des lenteurs s'énonce de la manière suivante :

L'inverse de la vitesse de la réaction globale est égal à la somme des deux inverses des vitesses des étapes du mécanisme considérées comme limitantes. Ce théorème s'applique également pour une réaction avec un mécanisme à plus de deux étapes, si les étapes autres que i et j ont des constantes de vitesse infinies. Les étapes i et j sont alors les étapes limitantes de la réaction. Soit $v_{i,j}$ la vitesse de la réaction en régime mixte des étapes i et j , v_i la vitesse de la réaction sous un régime dans lequel l'étape i serait seule limitante et v_j la vitesse de la réaction sous un régime dans lequel l'étape j serait seule limitante. La loi des lenteurs s'écrit :

$$\frac{1}{v_{i,j}} = \frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_j}$$

Cependant les conditions de validité de cette expression sont bien déterminées. Le régime sous lequel se déroule la réaction doit être pseudo-stationnaire, c'est-à-dire que les quantités des intermédiaires réactionnels mis en jeu dans le mécanisme doivent rester approximativement constantes au cours de la réaction. Les deux étapes i et j doivent appartenir à une séquence principale linéaire du schéma réactionnel et enfin les étapes i et j doivent avoir le même coefficient multiplicateur dans la combinaison linéaire de toutes les étapes, qui permet de trouver la réaction globale. Si ces conditions ne sont pas respectées, l'utilisation de cette loi peut mener à des erreurs significatives. Toutes ces conditions sont vérifiées dans le cas de la sulfuration de ZnO avec une étape mixte de diffusion des atomes d'oxygène et de réaction d'interface externe avec désorption d'eau. Le calcul de la vitesse de réaction de sulfuration de ZnO effectué selon la loi des lenteurs est détaillé ci-dessous :

$$\frac{1}{v_{2,5}} = \frac{1}{v_2} + \frac{1}{v_5}$$

$$\frac{1}{v_{2,5}} = \frac{1}{k^2 \theta^2_{H-s} [O''_{i\text{ext}}][h^\circ_{\text{ext}}] S_{m2}} + \frac{1}{D_{O''_i} [O''_{i\text{int}}] S_{m5}}$$

$$\frac{1}{v_{2,5}} = \frac{1}{k_2 K_1 K_3 K_7 K_6 K_8 P(H_2 S) S_{m2}} + \frac{1}{D_{O''_i} K_6 K_8^{1/2} S_{m5}}$$

$$\frac{1}{v_{2,5}} = \frac{D_{O''_i} K_6 K_8^{1/2} S_{m5} + k_2 K_1 K_3 K_7 K_6 K_8 P(H_2 S) S_{m2}}{k_2 K_1 K_3 K_7 K_6^2 K_8^{3/2} P(H_2 S) D_{O''_i} S_{m5} S_{m2}}$$

$$v_{2,5} = \frac{k_2 K_1 K_3 K_7 K_6 K_8 P(H_2 S) D_{O''_i} S_{m5} S_{m2}}{k_2 K_1 K_3 K_7 K_8^{1/2} P(H_2 S) S_{m2} + D_{O''_i} S_{m5}}$$

L'expression de la vitesse de réaction en cas mixte de diffusion des atomes d'oxygène et de réaction d'interface externe avec désorption d'eau obtenue par la loi des lenteurs est bien

la même que celle obtenue à partir du mécanisme proposé selon les mêmes hypothèses (Cf. Equation 3. 8).

L'expression générale de la vitesse de réaction de sulfuration du ZnO $v_{2,5}$ s'écrit donc selon l'Equation 3. 17 :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{k_2 K_1 K_3 K_7 K_6 K_8 P(H_2 S) D_{O^i} S_{m5} S_{m2}}{k_2 K_1 K_3 K_7 K_8^{1/2} P(H_2 S) S_{m2} + D_{O^i} S_{m5}} \quad \text{Equation 3. 17}$$

avec pour une particule cylindrique $S_{m2} = \frac{2V_{mZnO}}{r_0} (1 + z\alpha)^{1/2}$ et $S_{m5} = \frac{4l_0 V_{mZnO}}{r_0^2 \ln(1 + z\alpha)}$

pour une particule sphérique $S_{m2} = \frac{3V_{mZnO}}{r_0} (1 + z\alpha)^{2/3}$ et $S_{m5} = \frac{3l_0 V_{mZnO} (1 + z\alpha)^{1/3}}{r_0^2 [(1 + z\alpha)^{1/3} - 1]}$

2.2. Comparaison entre vitesses expérimentales et calculées

La comparaison des courbes de vitesse expérimentale de l'échantillon de ZnO ex-acétate et des vitesses calculées à partir de l'Equation 3. 17 sont présentées sur la Figure 3. 12. Les valeurs des constantes c et d, telles que définies par l'Equation 3. 10, sont obtenues par ajustement numérique de la courbe calculée sur la courbe expérimentale à l'aide du logiciel Origin 6.1. Le rayon r_0 des particules initiales de l'échantillon de ZnO ex-acétate a été fixé à 25.10^{-9} m selon les observations par microscopie électronique. Pour rappel, toutes les vitesses de réaction expérimentales présentées ont été corrigées de la variation de pression partielle de H_2S dès le début de la réaction (Cf. paragraphe 2.6. du chapitre 2).

L'ajustement de la courbe calculée est effectué au début de la courbe expérimentale corrigée (pour un α compris entre 0 et 0,1), car à des avancements plus élevés, le phénomène de blocage cinétique intervient (Cf. paragraphe 2.1. du chapitre 2) et les valeurs des constantes c et d pourraient alors être faussées lors de l'optimisation des paramètres. De plus, il n'est pas possible d'obtenir un ajustement et un coefficient de corrélation corrects si la courbe de vitesse entière est utilisée pour l'optimisation des paramètres c et d.

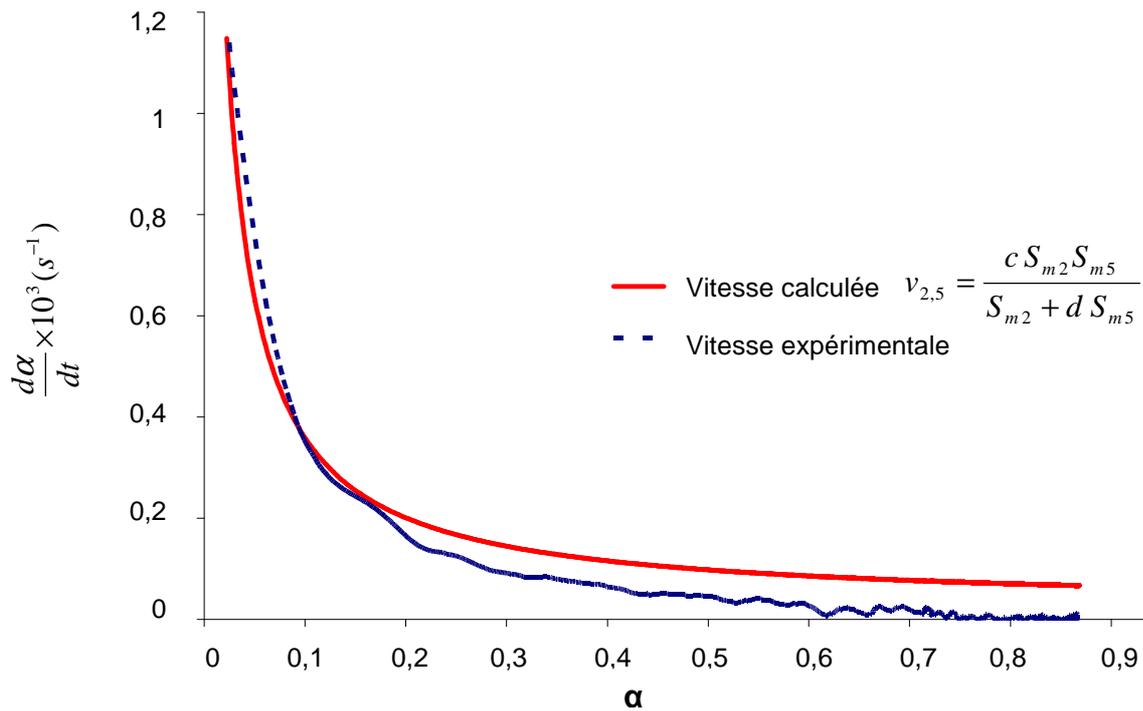


Figure 3. 12 : Comparaison entre la vitesse expérimentale de la réaction de sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-acétate, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar et $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ bar à 310°C , et la vitesse calculée $v_{2,5}$ avec $c = 7,53 \cdot 10^{-16}$ et $d = 2,11 \cdot 10^{-10}$ ($R^2 = 0,98$).

D'après la Figure 3. 12, la courbe de vitesse calculée présente une allure similaire à la courbe de vitesse expérimentale. Toutefois, un écart entre les deux courbes de vitesse est observé à partir d'un degré d'avancement égal à environ 0,2.

La Figure 3. 13 présente la comparaison entre les courbes de vitesses calculées et les courbes de vitesses expérimentales pour les autres échantillons de ZnO.

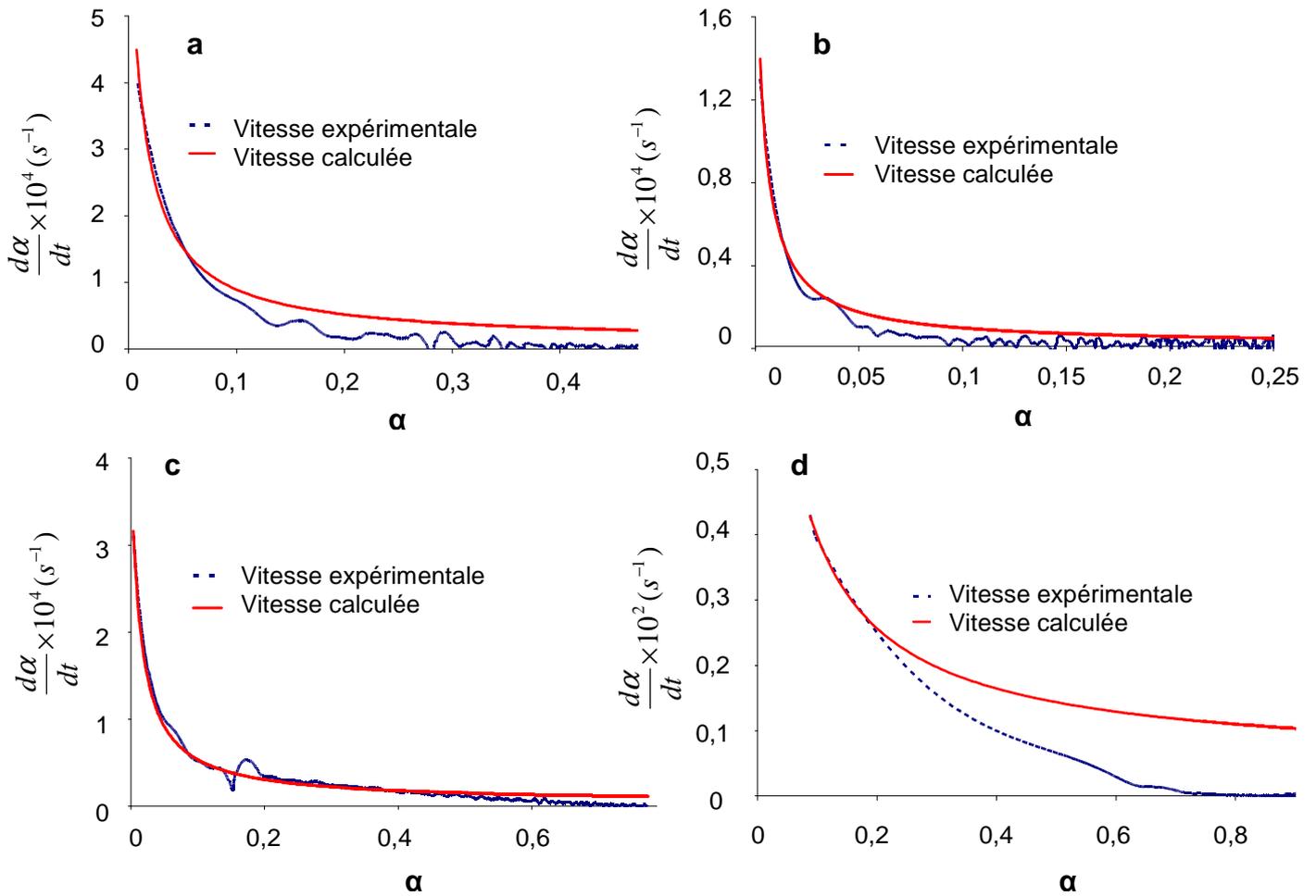


Figure 3. 13 : Comparaison entre la vitesse expérimentale de la réaction de sulfuration de ZnO, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar et $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ bar, et la vitesse calculée : (a) ZnO ex-nitrate à 495°C, (b) ZnO co-précipité à 310°C, (c) ZnO commercial à 310°C, (d) ZnO ex-carbonate à 310°C.

Les valeurs des rayons initiaux r_0 des particules de ZnO utilisées pour calculer les fonctions S_{m2} et S_{m5} présentes dans l'expression des vitesses de réaction pour chaque échantillon de ZnO sont répertoriées dans le Tableau 3. 6.

Tableau 3. 6 : Valeurs des rayons initiaux r_0 des particules de ZnO pour chaque échantillon, estimées par observation en microscopie électronique, utilisées pour le calcul de la vitesse de réaction $v_{2,5}$.

	<i>ZnO ex-nitrate</i>	<i>ZnO co-précipité</i>	<i>ZnO commercial</i>	<i>ZnO ex-acétate</i>	<i>ZnO ex-carbonate</i>
r_0 (m)	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$100 \cdot 10^{-9}$	$175 \cdot 10^{-9}$	$25 \cdot 10^{-9}$	$15 \cdot 10^{-9}$

Les valeurs des constantes c et d de l'équation de vitesse $v_{2,5}$ de sulfuration (Cf. Equation 3. 10) sont listées dans le Tableau 3. 7.

Tableau 3. 7: Valeurs des constantes c et d dans l'équation de vitesse $v_{2,5}$ (Cf. Equation 3. 10) et du coefficient de corrélation obtenu par optimisation des paramètres sur la courbe de vitesse expérimentale jusqu'à un degré d'avancement de $\sim 0,1$ pour les différents échantillons de ZnO.

	<i>ZnO ex-nitrate</i>	<i>ZnO co-précipité</i>	<i>ZnO commercial</i>	<i>ZnO ex-acétate</i>	<i>ZnO ex-carbonate</i>
<i>c</i>	$7,32 \cdot 10^{-13}$	$2,50 \cdot 10^{-16}$	$5,55 \cdot 10^{-15}$	$7,53 \cdot 10^{-16}$	$1,50 \cdot 10^{-15}$
<i>d</i>	$1,79 \cdot 10^{-8}$	$3,27 \cdot 10^{-10}$	$2,26 \cdot 10^{-9}$	$2,11 \cdot 10^{-10}$	$3,64 \cdot 10^{-10}$
<i>R²</i>	0,98	0,98	0,99	0,98	0,99
<i>Domaine de α sur lequel est effectué l'ajustement</i>	0 – 0,1	0 – 0,05	0 – 0,1	0 – 0,1	0 – 0,2

Comme pour l'échantillon de ZnO ex-acétate, d'après la Figure 3. 13, les vitesses calculées et les vitesses expérimentales présentent une allure similaire. Un écart entre les deux courbes est observé à partir d'un faible degré d'avancement qui est variable pour les différents échantillons de ZnO ($\alpha \sim 0,05$ pour les échantillons de ZnO ex-nitrate et co-précipité, $\alpha \sim 0,2$ pour le ZnO ex-carbonate). Seul l'échantillon de ZnO commercial semble avoir un comportement différent des autres échantillons. En effet, les courbes de vitesse expérimentale et calculée sont mieux ajustées et l'écart entre les deux courbes est plus faible et intervient beaucoup plus tard, à partir d'un degré d'avancement égal à $\sim 0,5$. Cette différence de comportement sera discutée dans la suite du chapitre.

La sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-carbonate à 310°C étant très rapide, la correction de pression de H₂S intervient jusqu'à un degré d'avancement élevé ($\alpha \sim 0,5$). En effet, pour les autres échantillons de ZnO, la correction intervient jusqu'à un degré d'avancement de $\sim 0,1$. De plus, à cause de cette vitesse élevée, le début de la courbe de vitesse ne peut pas être obtenu. La comparaison de la vitesse expérimentale et de la vitesse calculée a alors été effectuée pour une expérience de sulfuration à plus basse température

(200°C), pour laquelle la vitesse de la réaction est plus lente. La Figure 3. 14 présente les courbes de vitesse calculée et expérimentale de l'échantillon de ZnO ex-carbonate sulfuré à 200°C.

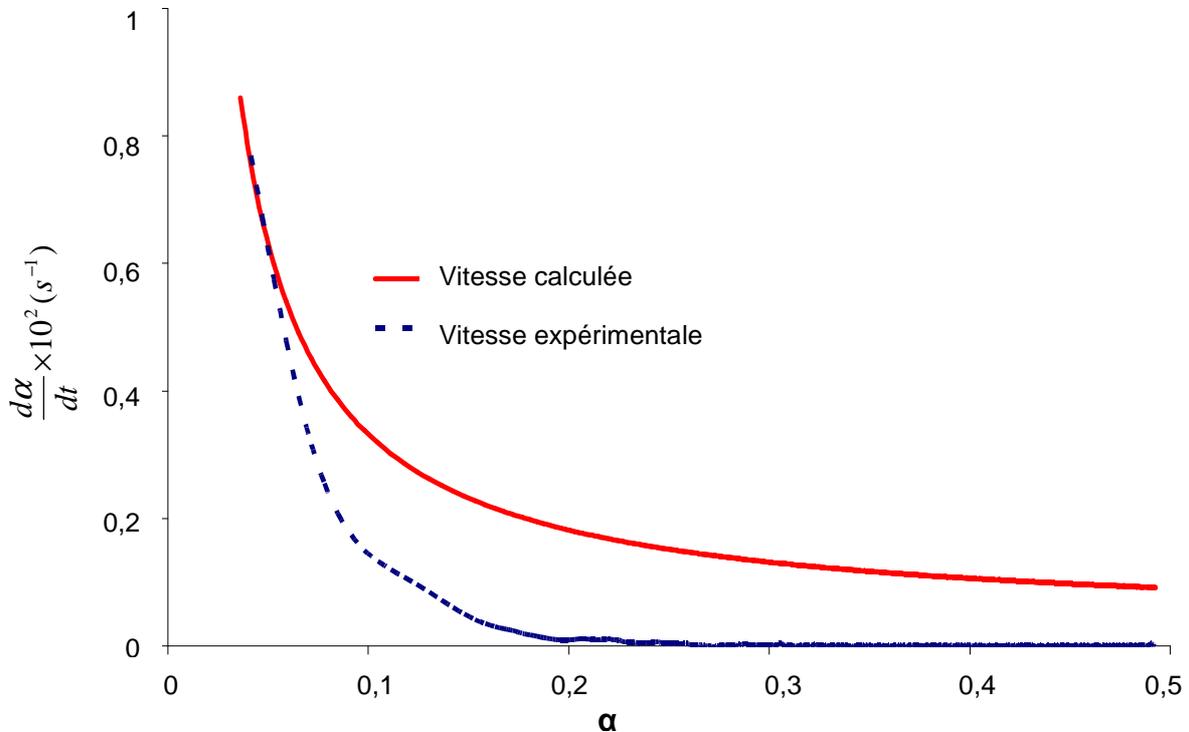


Figure 3. 14 : Comparaison entre la vitesse expérimentale de la réaction de sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-carbonate à 200°C, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar et $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ bar, et la vitesse calculée avec $c = 8,69 \cdot 10^{-16}$ et $d = 1,60 \cdot 10^{-16}$ ($R^2 = 0,98$) dans l'équation de vitesse calculée $v_{2,5}$ (Cf. Equation 3. 10) (ajustement effectué sur la plage de α entre 0 et 0,1).

Il est important de noter qu'en utilisant une vitesse calculée à partir d'une étape limitante de diffusion des atomes d'oxygène ou de zinc (Cf. Equation 3. 18), l'ajustement entre les courbes calculée et expérimentale n'est pas satisfaisant tel que le montre la Figure 3. 15. En effet, dans un cas simple de diffusion des atomes d'oxygène ou de zinc la vitesse de la réaction s'écrit (la fonction d'espace étant la même pour une étape limitante de diffusion des atomes de zinc ou d'oxygène) :

$$v = \phi(T, P_i) \cdot S_{m5} \quad \text{Equation 3. 18}$$

avec $\phi(T, P_i)$ la fonction réactivité surfacique de croissance, constante pour une sulfuration isotherme et isobare

S_{m5} la fonction d'espace pour une étape limitante de diffusion dans une particule cylindrique (Cf. Tableau 3. 5).

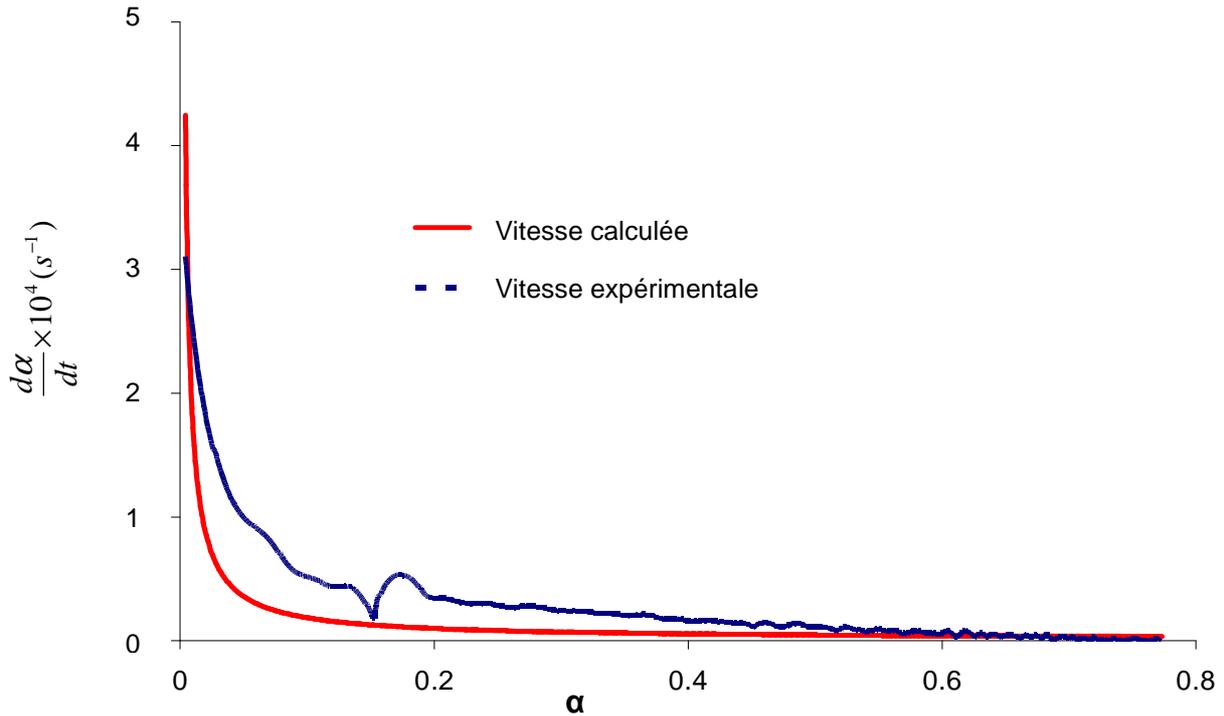


Figure 3. 15 : Comparaison entre la vitesse expérimentale de la réaction de sulfuration de l'échantillon de ZnO commercial, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar et $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ bar à 310°C et la vitesse calculée $v = \phi.S_m$ avec $\phi = 1,53.10^{-15}$ en cas simple de diffusion des atomes d'oxygène ou de zinc (ajustement effectué sur la plage de α entre 0 et 0,1).

Il est certes audacieux d'ajuster les courbes calculées et expérimentales, qui sont de plus des courbes corrigées, sur une faible partie des courbes, avec deux paramètres. Cependant, avec une simple loi de diffusion, il est impossible d'obtenir un bon ajustement. Toutefois, il est important de retenir que la démarche globale est rigoureuse et cohérente dans son ensemble.

2.3. Discussion du test du $\phi.S_m$

Il est intéressant de noter que l'expression de la vitesse de la réaction pour un régime mixte de réaction d'interface externe avec désorption d'eau et de diffusion des atomes d'oxygène (Equation 3. 17) ne satisfait plus le test du $\phi.S_m$ du fait de la somme présente au dénominateur. Or, le test vérifiant que la vitesse pouvait s'écrire sous la forme du produit $\phi.S_m$ a été validé expérimentalement (paragraphe 1.1. de ce chapitre). En effet, le test se base sur l'élimination de la fonction S_m dans les rapports de vitesse. Cependant cette simplification

n'est plus possible avec le formalisme proposé pour décrire la vitesse de la réaction (Equation 3. 17). La variation théorique du rapport des vitesses obtenue à partir de décrochements en température en fonction du degré d'avancement a donc été étudiée dans le but de rechercher si une faible variation de la valeur des rapports pourrait permettre d'expliquer la validation expérimentale du test du $\phi.S_m$.

Pour cela, les valeurs des constantes c et d de l'équation de vitesse (Cf. Equation 3. 10) doivent être obtenues pour les deux températures utilisées lors du test du $\phi.S_m$, soient 285 et 295°C. Ces constantes c et d sont disponibles expérimentalement à 295°C, en revanche, à 285°C il est nécessaire de faire une extrapolation pour obtenir ces valeurs à partir d'expériences de sulfuration réalisées à 295, 310, 325, et 350°C.

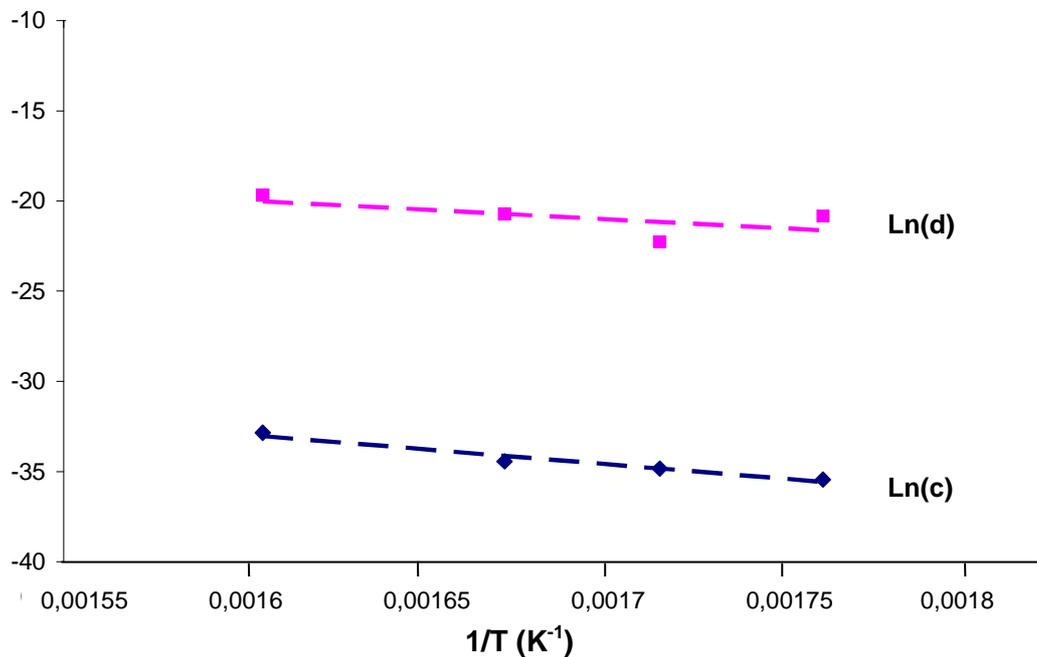


Figure 3. 16 : Variations de Ln(c) et Ln(d) en fonction de 1/T pour la sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-acétate à différentes températures 295-310-325-350°C, $P(H_2S) = 0,05$ bar, $P(H_2O) = 0,025$ bar, avec c et d les constantes dans l'équation de vitesse (Cf. Equation 3. 10).

Par extrapolation à partir des données de la Figure 3. 16, il est possible de déterminer les valeurs de c et d à 285°C. Le rapport de vitesse après et avant le décrochement en température de 285°C à 295°C peut donc être calculé en utilisant l'Equation 3. 19.

$$\frac{v_{2,5d}(295^{\circ}C)}{v_{2,5g}(285^{\circ}C)} = \frac{\frac{c(295^{\circ}C)S_{m2}S_{m5}}{S_{m2} + d(295^{\circ}C)S_{m5}}}{\frac{c(285^{\circ}C)S_{m2}S_{m5}}{S_{m2} + d(285^{\circ}C)S_{m5}}} \quad \text{Equation 3. 19}$$

La Figure 3. 17 montre les rapports de vitesse calculés pour des décrochements en température de 285°C à 295°C. Ces rapports calculés peuvent alors être comparés aux rapports obtenus expérimentalement.

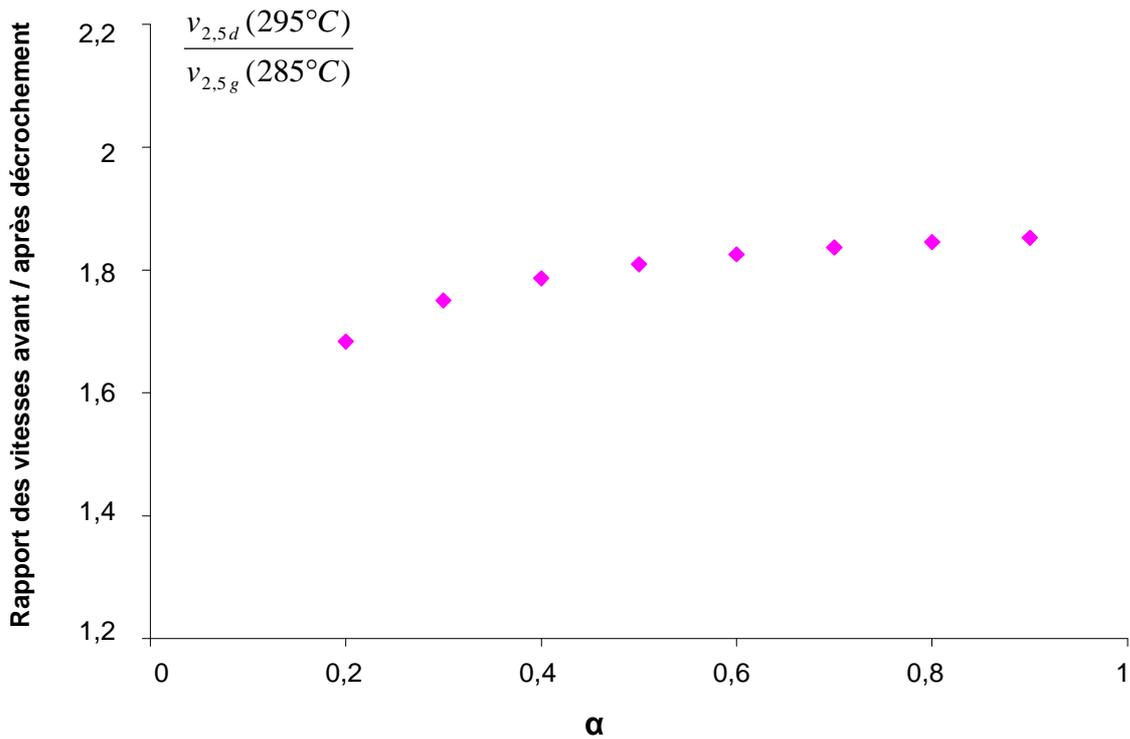


Figure 3. 17 : Rapport des vitesses calculées après et avant un décrochement en température de 285 à 295°C en fonction de α , $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar et $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ bar.

La variation des rapports de vitesse calculés pour différentes valeurs du degré d'avancement est du même ordre de grandeur que l'incertitude de mesure de rapports des vitesses expérimentaux (environ $\pm 5\%$) sur le domaine de degré d'avancement exploré (de 0,2 à 0,8). Cependant, la valeur moyenne obtenue pour les rapports calculés (1,80) est un peu plus élevée que celle des rapports expérimentaux (1,56). Cela pourrait provenir de l'ajustement entre vitesses calculées et expérimentales qui n'est pas optimal sur la gamme de degré d'avancement explorée pour ce test.

2.4. Interprétation de l'écart entre vitesses expérimentales et calculées

L'écart observé entre les courbes expérimentales et calculées sur les Figure 3. 12 et Figure 3. 13 correspond au ralentissement cinétique observé expérimentalement (Cf. paragraphe 2.1. du chapitre 2). Il est possible de corrélérer ce phénomène à la formation de cavités à l'interface interne ZnO/ZnS, caractérisés par MET pour l'échantillon de ZnO ex-acétate (Cf. Figure 3. 18), et déjà discuté dans le paragraphe 3.1. du chapitre 2.

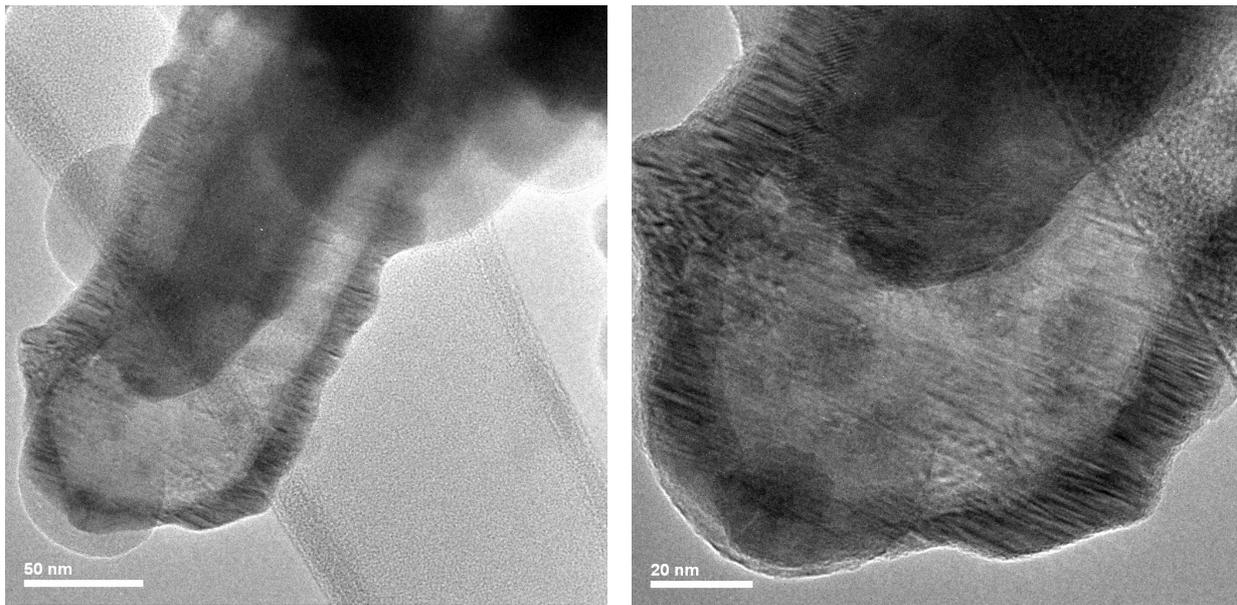


Figure 3. 18 : Clichés MET d'une particule de ZnO ex-acétate après sulfuration à 295°C et $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$ bar ($\alpha = 0,6$).

En effet, ces cavités mènent à une diminution de surface de contact entre les deux phases ZnO et ZnS. Par conséquent, la surface disponible pour la diffusion des atomes de zinc et d'oxygène de la phase ZnO vers la phase ZnS diminue, entraînant nécessairement une diminution du flux de diffusion. Dans le calcul de l'expression de la vitesse de réaction, la surface interne ZnO/ZnS considérée dans la fonction d'espace S_{m5} , est supposée constante, ce qui n'est pas correct d'après les observations par microscopie électronique à transmission. Une correction de l'expression de la vitesse de sulfuration de ZnO (Cf. Equation 3. 17) est donc nécessaire de manière à prendre en compte le phénomène de diminution de la surface de contact ZnO/ZnS.

Afin d'évaluer la diminution de surface de contact entre les deux phases ZnO et ZnS à l'interface interne en fonction du degré d'avancement de la réaction, le phénomène de formation de cavités à l'interface interne ZnO/ZnS a été modélisé. Pour cela une analogie avec un modèle de germination-croissance utilisé pour les réactions gaz-solide a été réalisée.

2.5. Modélisation de la germination-croissance des cavités

La formation de cavités à l'interface interne peut être modélisée par une germination aléatoire de cavités à cette interface suivie d'une croissance isotrope avec développement interne des cavités vers le centre de la particule de ZnO. Une représentation du phénomène est proposée sur la Figure 3. 19, qui met en évidence la variation de la surface de contact ZnO/ZnS à l'interface interne. Ce phénomène mène par la suite à la création d'un trou au cœur des particules après sulfuration totale (coalescence des cavités).

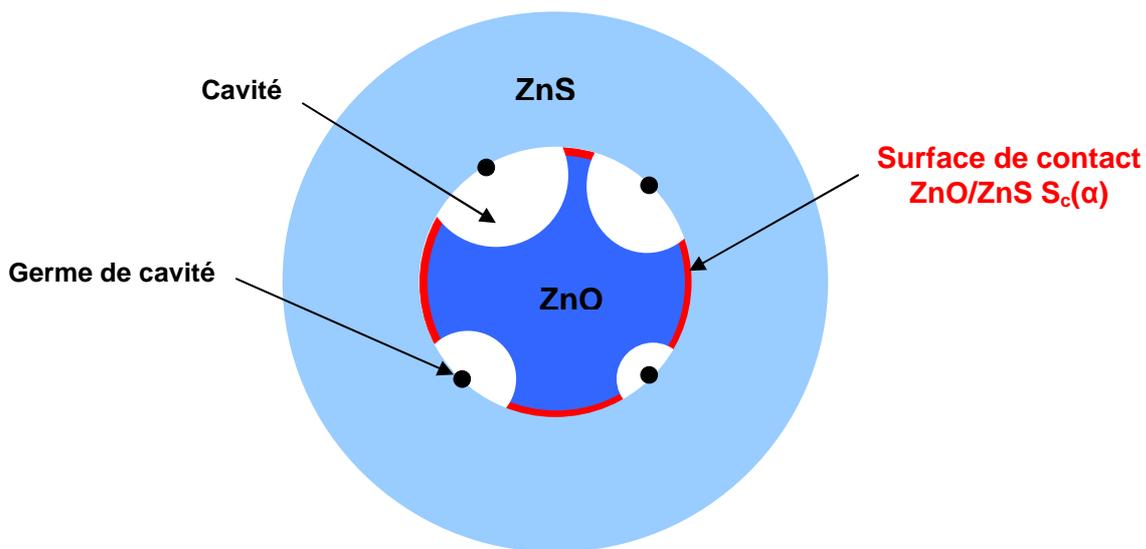


Figure 3. 19 : Représentation d'une particule de ZnO partiellement sulfurée avec formation de cavités par développement interne à l'interface interne ZnO/ZnS. La surface de contact ZnO/ZnS est représentée par la fonction $S_c(\alpha)$.

Dans, le mécanisme proposé dans le paragraphe 1.3. de ce chapitre, les lacunes de zinc et d'oxygène se forment dans la phase ZnO à l'interface interne ZnO/ZnS, et peuvent ensuite diffuser dans le cœur du ZnO. La concentration en lacunes de zinc et d'oxygène dans la phase ZnO va alors augmenter au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur correspondant à la

saturation, au-delà de laquelle un premier germe de cavité est créé à l'interface ZnO/ZnS. Puis, cette cavité va croître par apport d'autres lacunes. En supposant le phénomène à l'état pseudo-stationnaire, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'accumulation des lacunes de zinc et d'oxygène dans la phase ZnO, on admet que la vitesse de formation des lacunes de zinc et d'oxygène est égale à la vitesse de formation de la phase ZnS. Le degré d'avancement de la formation de la phase ZnS correspond, par conséquent, au degré d'avancement de la formation des cavités à la solubilité des lacunes dans la phase ZnO près.

La solubilité des lacunes de zinc et d'oxygène dans la phase ZnO a été évaluée à partir de données de la littérature.⁹ Les produits de solubilité des défauts de Schottky dans la phase ZnO sont présentés Tableau 3. 8.

Tableau 3. 8 : Valeurs des produits de solubilité (K_s) et des enthalpies de formation des défauts de Schottky (H^*) dans la phase ZnO.⁹

	K_s (1350 K)	H^* (eV)
$0 \leftrightarrow V_{Zn} + V_O$	$2,8.10^8$	6,29
$0 \leftrightarrow V'_{Zn} + V^{\circ}_O$	10^5	4,04

Les valeurs des produits de solubilité peuvent être obtenues à 300°C selon le calcul suivant :

$$K(T_1) = K(T_0) e^{\left(\frac{-H^*}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right)\right)}$$

avec k la constante de Boltzmann ($8,61.10^{-5}$ eV)

$$T_0 = 1350 \text{ K}$$

$$T_1 = 573 \text{ K}$$

On trouve que $K(T_1)$ vaut $3,8.10^{-24}$.

Alors, $[V_{Zn}] \approx [V_O] \approx 1,9.10^{-15} \text{ mol.cm}^{-3}$ à 300°C

(fraction molaire des lacunes dans ZnO = $2,75.10^{-14}$)

De la même façon on obtient :

$[V'_{Zn}] \approx [V^{\circ}_O] \approx 1,8.10^{-11} \text{ mol.cm}^{-3}$ à 300°C

(fraction molaire des lacunes dans ZnO = $2,61.10^{-10}$)

D'après les valeurs de la littérature, la solubilité des lacunes de zinc et d'oxygène neutres et une fois ionisées dans la phase ZnO est négligeable (1 cm³ de ZnO contient 0,069 mol de Zn). Cependant aucune valeur du produit de solubilité pour les défauts de Schottky chargés +II et -II n'a été trouvée dans la littérature.

De façon à considérer le phénomène de formation des cavités à l'interface interne, la diminution de la surface de contact entre les phases ZnO et ZnS, doit être introduite dans l'équation globale de la vitesse. Pour cela, la fonction S_{m5} correspondant à la zone de diffusion est corrigée par pondération par la fraction de surface de contact entre les phases ZnO et ZnS à l'interface interne. En effet, la fonction S_{m5} est calculée en considérant une surface interne ZnO/ZnS constante, ce qui n'est pas en accord avec les observations expérimentales. La fraction de surface de contact entre les phases ZnO et ZnS à l'interface interne $F_c(\alpha)$ est définie selon l'Equation 3. 20.

$$F_c(\alpha) = \frac{S_c(\alpha)}{S_0} \quad \text{Equation 3. 20}$$

avec $S_c(\alpha)$ la surface de contact entre les phases ZnO et ZnS

S_0 la surface initiale de la particule de ZnO

La fraction de surface de l'interface interne est alors introduite en pondérant la fonction S_{m5} dans l'expression de la vitesse de la réaction, telle que décrit dans l'Equation 3. 21 :

$$v_{2,5} = \frac{c S_{m2} F_c(\alpha) S_{m5}}{S_{m2} + d F_c(\alpha) S_{m5}} \quad \text{Equation 3. 21}$$

2.5.1. Expression générale de la vitesse de la réaction pour un modèle de germination-croissance

Le phénomène de formation des cavités à l'interface interne ZnO/ZnS a été modélisé par un modèle de germination-croissance. Dans ces modèles, la loi de vitesse doit intégrer les deux processus du point de vue de leurs vitesses et de leurs zones réactionnelles respectives.

Le processus de germination est caractérisé par une fréquence surfacique de germination γ (nombre de germes.m⁻².s⁻¹) qui est supposée être indépendante du temps en conditions isotherme et isobare. Pour la germination, il faut quantifier la surface libre pour l'apparition de nouveaux germes au temps t , $S_L(t)$ et pour la croissance il faut quantifier la fonction d'espace S_m au temps t relative à l'ensemble des germes apparus à des instants précédents.

La vitesse est calculée au temps t et l'apparition d'un germe se produit à un temps τ antérieur au temps t . Pendant un intervalle de temps $d\tau$, le nombre de germes apparaissant à la surface $S_L(\tau)$ est égal à :

$$\gamma(\tau)S_L(\tau)d\tau$$

A l'instant $t > \tau$, ces germes se sont développés suivant le processus de croissance caractérisé par la réactivité surfacique de croissance ϕ et la fonction d'espace s_m pour un germe. Au temps t , la vitesse de croissance d'un germe né au temps τ est donné par :

$$\phi(t)s_m(t, \tau) \text{ avec } s_m(t, \tau) = s(t, \tau) G_D(t, \tau)$$

$s(t, \tau)$ étant la surface de la zone réactionnelle relative à l'étape limitante de croissance pour un germe né au temps τ s'étant développé par croissance au temps t , et G_D une fonction définie au paragraphe 2.1. de ce chapitre.

Par conséquent, la contribution à la vitesse globale des germes apparus pendant le temps $d\tau$ est égale à :

$$\gamma(\tau)S_L(\tau)\phi(t)s(t, \tau)G_D(t, \tau)d\tau$$

En intégrant sur la durée de la réaction on obtient l'expression suivante pour la vitesse de la réaction, avec S_m la fonction d'espace pour la poudre :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \gamma \int_0^t S_L(\tau)s(t, \tau)G_D(t, \tau)d\tau \text{ avec } S_m = \gamma \int_0^t S_L(\tau)s(t, \tau)G_D(t, \tau)d\tau$$

Les fonctions γ et ϕ en conditions isotherme et isobare étant indépendantes du temps.

Cette expression est l'expression générale de la loi de vitesse globale pour des modèles de germination-croissance. Ces modèles comprennent donc plusieurs cas particuliers

comme les modèles de germination-croissance anisotrope (c'est-à-dire lorsque la vitesse tangentielle de croissance des germes est infiniment grande par rapport à la vitesse radiale). Différentes possibilités sont alors envisageables pour la croissance des germes : développement interne ou externe, avec étape limitante d'interface interne ou externe ou de diffusion.

Des modèles de germination-croissance isotrope existent également, dont une approche est celle du modèle de Mampel⁵ que nous avons utilisé pour la suite de la modélisation cinétique.

En effet, la modélisation de la germination-croissance des cavités peut être effectuée en utilisant le modèle de germination-croissance de Mampel, par analogie entre les phénomènes de transformation de phase et la formation de cavités.

2.5.2. Modèle de Mampel

Le modèle de Mampel⁵ est un modèle de germination aléatoire en surface d'une particule de solide et considérant une croissance isotrope d'une phase B dans une phase initiale A. Il date de 1940 et est attribué à Mampel car il a été le premier à publier les détails des calculs, ces calculs étant déjà effectués dans des parties annexes non publiées de Johnson et Mehl.¹⁰ Le sens de développement des germes est interne, et l'étape limitante de la réaction se déroule à l'interface interne germe/particule. La réaction se déroule dans des conditions isobares et isothermes, telles que les fonctions ϕ_c et γ soient constantes. Nous noterons ϕ_c la fonction réactivité surfacique de croissance du modèle de germination-croissance isotrope de cavités dans la suite du manuscrit, distincte de la fonction ϕ de la croissance de la phase ZnS.

Le modèle permet à tout instant d'exprimer le degré d'avancement de la réaction en fonction du temps, et par conséquent la vitesse de la réaction en fonction du temps ou du degré d'avancement. Le modèle considère l'évolution de la transformation d'une particule moyenne. La germination est traitée comme un processus probabiliste (processus de Poisson) contrairement à la croissance qui est de type déterministe.

Une particule sphérique de rayon r_0 , de volume V_0 et de surface S_0 et un germe né à la date τ qui a grossi jusqu'au temps t sont considérés. Le volume du grain est découpé en surfaces concentriques de rayon ρ , avec $\rho \leq r_0$ (Cf. Figure 3. 20).

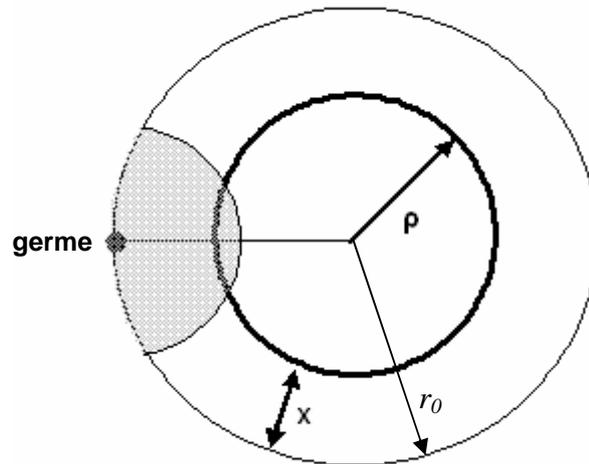


Figure 3. 20 : Représentation schématique d'une particule sphérique partiellement transformée. La particule est découpée en surfaces sphériques concentriques de rayon $\rho = r_0 - x$.

Soit $\alpha(x,t)$ le degré d'avancement au temps t de chaque couche de rayon ρ et d'épaisseur dx . Si l'épaisseur dx est très faible, le volume transformé correspond alors à la surface de calotte découpée par ce germe sur la sphère de rayon ρ . Il est alors nécessaire de calculer la surface occupée par toutes les calottes sphériques correspondant aux différents germes apparus entre 0 et t . Le recouvrement possible des calottes doit également être pris en compte. La fraction de surface non transformée s'écrit alors $1 - \alpha(x,t)$.

Soit $w(x,t)$ la probabilité pour qu'un point de la surface interne ne soit pas recouvert par une calotte. Si le nombre de sphères et de calottes est très grand, une image statistique moyenne de ce qui se passe dans l'échantillon est obtenue :

$$w(x,t) = 1 - \alpha(x,t)$$

Cette probabilité s'exprime pour un ensemble de germes apparus sur les particules au temps τ selon une loi de Poisson :

$$w(x,t,\tau) = e^{(-N(x,t,\tau)S_g(x,t,\tau))}$$

où $N(x,t,\tau)$ est le nombre de calottes des germes (nés à τ et ayant grossi jusqu'à t) de même surface $S_g(x,t,\tau)$.

En effet, selon une loi de Poisson, la probabilité pour que n points jetés au hasard tombent à l'intérieur de N surfaces de dimension S_g vaut :

$$w_n = \frac{(NS_g)^n e^{-NS_g}}{n!}$$

On utilise ici la probabilité w_0 pour qu'aucun point ne tombe sur la fraction transformée.

Pour l'ensemble des germes apparus entre $t = 0$ et τ , la probabilité pour qu'un point de la surface interne ne soit pas recouvert par une calotte est le produit des probabilités pour chaque date d'apparition, ce qui donne :

$$w(x, t) = e^{-\int_0^t NS_g(x, t, \tau) d\tau}$$

Le degré d'avancement des couches de rayon $(r_0 - x)$ au temps t est donc égal à :

$$\alpha(x, t) = 1 - e^{-\int_0^t NS_g(x, t, \tau) d\tau}$$

Le degré d'avancement α de la réaction est calculé en considérant les volumes moyens transformés dans chaque couche d'épaisseur dx , en faisant varier x entre 0 et r_0 :

$$\alpha = \frac{4\pi}{v_0} \int_0^{r_0} (r_0 - x)^2 \alpha(x, t) dx$$

Avec v_0 le volume initial de la particule.

Pour une particule sphérique, on obtient :

$$\alpha = \frac{3}{r_0^3} \int_0^{r_0} (r_0 - x)^2 \alpha(x, t) dx$$

Le calcul est ensuite conduit à partir de considérations géométriques afin d'exprimer la fonction $\alpha(x,t)$.

Cependant, le modèle de Mampel permet d'obtenir une solution analytique du degré d'avancement ou de la vitesse en fonction du temps pour certaines géométries,¹¹ et non l'évolution de la fraction de surface $F_c(\alpha)$ nécessaire pour prendre en compte la formation de cavités à l'interface interne au cours de la sulfuration de ZnO. Une approche numérique du modèle de Mampel par la méthode de Monte-Carlo a été développée par C. Helbert sur le logiciel MATLAB (société MathWorks) lors de ses travaux de thèse.^{12,13} Ces travaux ont été utilisés dans le cadre de la thèse de L. Favergeon pour la modélisation cinétique de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté.¹⁴ Cette approche a permis de calculer le degré d'avancement en fonction du temps pour des géométries quelconques. A partir de ces travaux, il a été possible de modifier le code de calcul afin d'accéder aux valeurs de fraction de surface $F_c(\alpha)$, nécessaires à notre étude. Dans notre étude, les simulations ont été réalisées sur des sphères ou des cylindres.

D'autres lois, appelées lois d'Avrami, sont également couramment utilisées pour rendre compte des processus de germination-croissance. Ces lois n'ont pas été utilisées dans le cadre de ce travail car elles sont basées sur l'apparition de germes en volume, ce qui est différent du système étudié.¹⁵⁻¹⁷

2.5.3. Simulations du modèle de Mampel par la méthode de Monte-Carlo

La méthode de Monte-Carlo vise à calculer des valeurs numériques en utilisant des procédés aléatoires, c'est-à-dire des techniques probabilistes. Cette méthode est particulièrement utilisée pour calculer des intégrales de dimensions supérieures à un, en particulier, pour calculer des surfaces et des volumes.

La modélisation du phénomène de germination-croissance isotrope de cavités par la méthode de Monte-Carlo consiste à générer différentes configurations de particules avec des caractéristiques déterminées de la manière suivante :

- le nombre de germes de cavité pour une particule est déterminé par une distribution de Poisson,

- les positions des germes à la surface d'une particule sont déterminées selon une distribution uniforme,
- les rayons des cavités sont déterminés selon une distribution uniforme.

L'évaluation du degré d'avancement se fait également par la méthode de Monte-Carlo par un tirage de points sur tout le volume d'un grain selon une distribution uniforme. L'appartenance d'un point à une cavité ou non permet de déterminer le degré d'avancement de la réaction. L'évaluation de la fraction de surface $F_c(\alpha)$ correspondant à la zone de contact entre les deux phases ZnO et ZnS, s'effectue de la même façon, avec un tirage de points sur la surface d'un grain selon une distribution uniforme. L'appartenance d'un point à une cavité ou non permet de déterminer la fraction de surface $F_c(\alpha)$.

Un paramètre A, impliquant le rapport entre les deux constantes cinétiques γ et ϕ_c liées aux processus de germination et de croissance des cavités, est utilisé pour effectuer les calculs. Ce paramètre est défini selon l'Equation 3. 22 :

$$A = \frac{4\pi\gamma}{V_{m\text{ZnO}}\phi_c} \quad \text{Equation 3. 22}$$

avec γ la fréquence surfacique de germination (nombre de germes.m⁻².s⁻¹)

ϕ_c la fonction réactivité surfacique de croissance des cavités (mol.m⁻².s⁻¹)

$V_{m\text{ZnO}}$ le volume molaire de ZnO ($1,43.10^{-5}$ m³.mol⁻¹)

Le calcul est facilité par l'utilisation d'une variable θ définie selon l'Equation 3. 23 :

$$\theta = \phi_c V_{m\text{ZnO}} t \quad \text{Equation 3. 23}$$

avec t le temps (s)

Les expériences de sulfuration étant réalisées sous conditions isobares et isothermes, les fonctions γ et ϕ_c sont considérées comme constantes.

2.6. Détermination des fonctions ϕ_c et γ

Il est nécessaire de déterminer le couple de valeurs prises par les fonctions γ et ϕ_c qui caractérisent le phénomène de germination-croissance des cavités, et qui permettent l'ajustement entre courbe de vitesse expérimentale de sulfuration et courbe de vitesse calculée selon l'Equation 3. 19. La courbe représentant la fonction $F_c(\alpha)$ est obtenue, par simulation du modèle de Mampel, pour une valeur de A définie. La courbe représentant la fonction $F_{c \text{ exp}}(\alpha)$ en fonction du temps expérimental peut être obtenue à partir d'une courbe expérimentale de vitesse et de la courbe de vitesse calculée correspondante pour une sulfuration donnée, selon la relation suivante (obtenue à partir de l'Equation 3. 21) :

$$F_{c \text{ exp}}(\alpha) = \frac{\frac{d\alpha}{dt}_{\text{exp}} S_{m2}}{c S_{m2} S_{m5} - d S_{m5} \frac{d\alpha}{dt}_{\text{exp}}}$$

Puis, une courbe représentant θ calculé par le modèle de Mampel pour une valeur de A fixée pour des valeurs de $F_c(\alpha)$ identiques peut alors être tracée en fonction du temps expérimental. Par la même approche, plusieurs courbes $\theta = f(t)$ peuvent ensuite être obtenues pour différentes valeurs de A. La variation attendue de θ en fonction du temps expérimental est linéaire. L'ajustement modèle/expérience consiste à atteindre la linéarité de $\theta = f(t)$ en faisant varier la valeur de A. La valeur de la pente de la droite permet ensuite d'obtenir la valeur de la fonction ϕ_c (Cf. Equation 3. 23).

Il est ensuite possible de calculer γ à partir de l'expression de A par la relation :

$$\gamma = \frac{AV_{m \text{ ZnO}} \phi_c}{4\pi}$$

La Figure 3. 21 représente les variations de θ en fonction du temps expérimental, pour différentes valeurs de A, pour une expérience de sulfuration de l'échantillon de ZnO exacte.

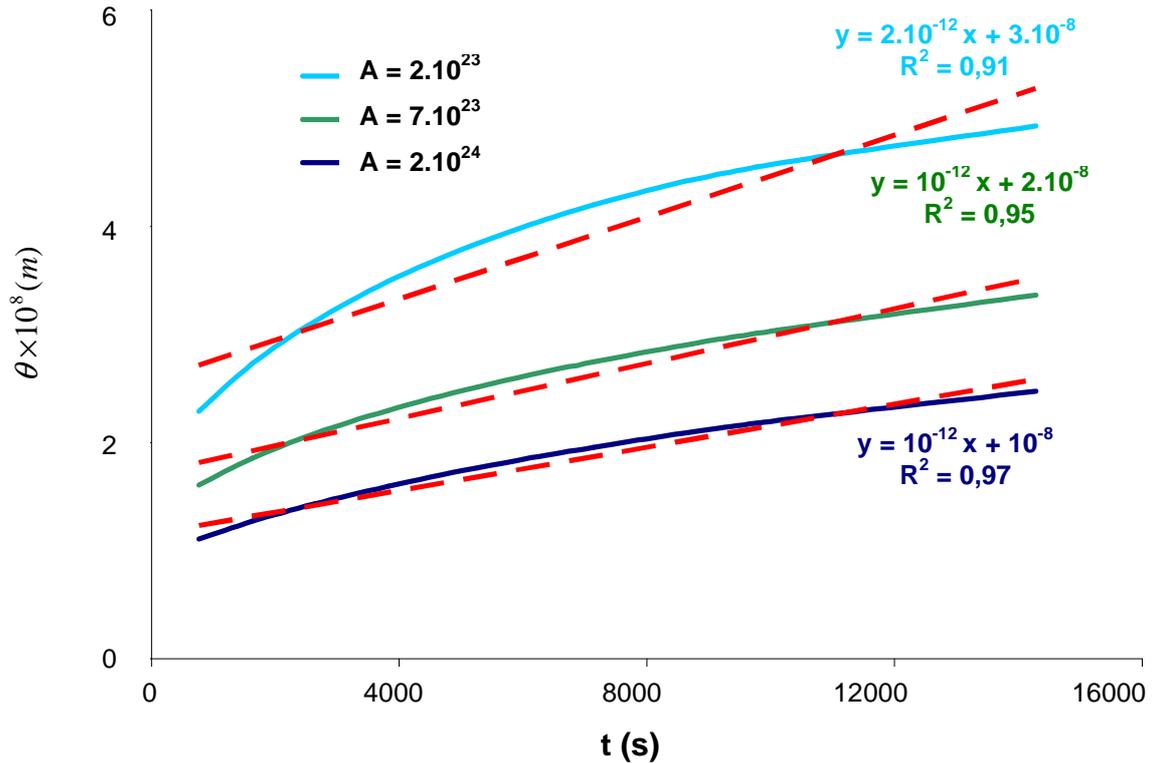


Figure 3. 21 : Valeurs prises par θ calculé en fonction du temps expérimental pour différentes valeurs de A pour la sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-acétate à 310°C, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar, $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ bar.

La courbe $\theta = f(t)$ pour une valeur de A égale à 2.10^{24} a le meilleur coefficient de corrélation de régression linéaire (0,97) des trois courbes obtenues à partir des différentes valeurs de A. Les valeurs de γ et ϕ_c ont donc été déduites de la valeur de la pente de la courbe $\theta = f(t)$ avec une valeur de A égale à 2.10^{24} .

$$\phi_c = \frac{10^{-12}}{V_{m\text{ZnO}}} = 7.10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

$$\gamma = \frac{AV_{m\text{ZnO}}\phi_c}{4\pi} = 1,6.10^{11} \text{ germes.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

Ces valeurs ont été estimées satisfaisantes. Un ajustement plus fin aurait également été possible.

L'évolution de la fraction de surface de contact $F_c(\alpha)$ à l'interface interne ZnO/ZnS peut alors être obtenue en fonction du degré d'avancement de la réaction grâce au modèle de Mampel et la simulation par la méthode de Monte-Carlo. La Figure 3. 22 présente les variations de la fonction $F_c(\alpha)$ pour l'échantillon de ZnO ex-acétate pour une valeur de A égale à 2.10^{24} , ainsi que la variation $F_{c\ exp}(\alpha)$ estimée expérimentalement.

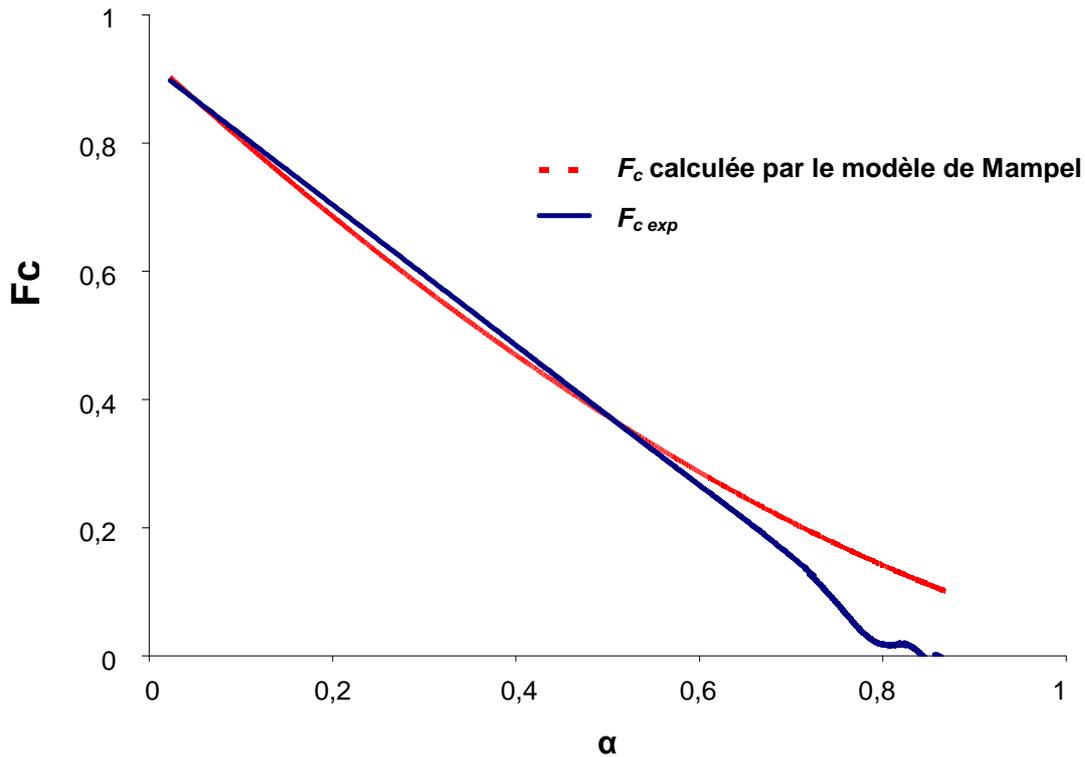


Figure 3. 22 : Evolution de la fraction de surface de contact entre ZnO et ZnS à l'interface interne, $F_c(\alpha)$, obtenue selon le modèle de Mampel par la méthode de Monte-Carlo avec $A = 2.10^{24}$, et de la fonction $F_{c\ exp}(\alpha)$ obtenue expérimentalement à partir de la courbe de vitesse calculée et expérimentale pour la sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-acétate, à 310°C $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar, $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ bar.

La Figure 3. 22 montre une bonne adéquation entre la fraction de surface ZnO/ZnS, $F_c(\alpha)$, obtenue par le modèle de Mampel et celle obtenue expérimentalement. La fraction de surface calculée par le modèle de Mampel, $F_c(\alpha)$, peut alors être utilisée afin de corriger la vitesse calculée à partir du mécanisme de sulfuration.

La Figure 3. 23 présente la comparaison entre la courbe de vitesse expérimentale de sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-acétate, la vitesse calculée selon l'Equation 3. 17 (sans

que soit prise en compte la fonction $F_c(\alpha)$, et la vitesse calculée prenant en compte la diminution de surface ZnO/ZnS, $F_c(\alpha)$, à l'interface interne (Cf. Equation 3. 21).

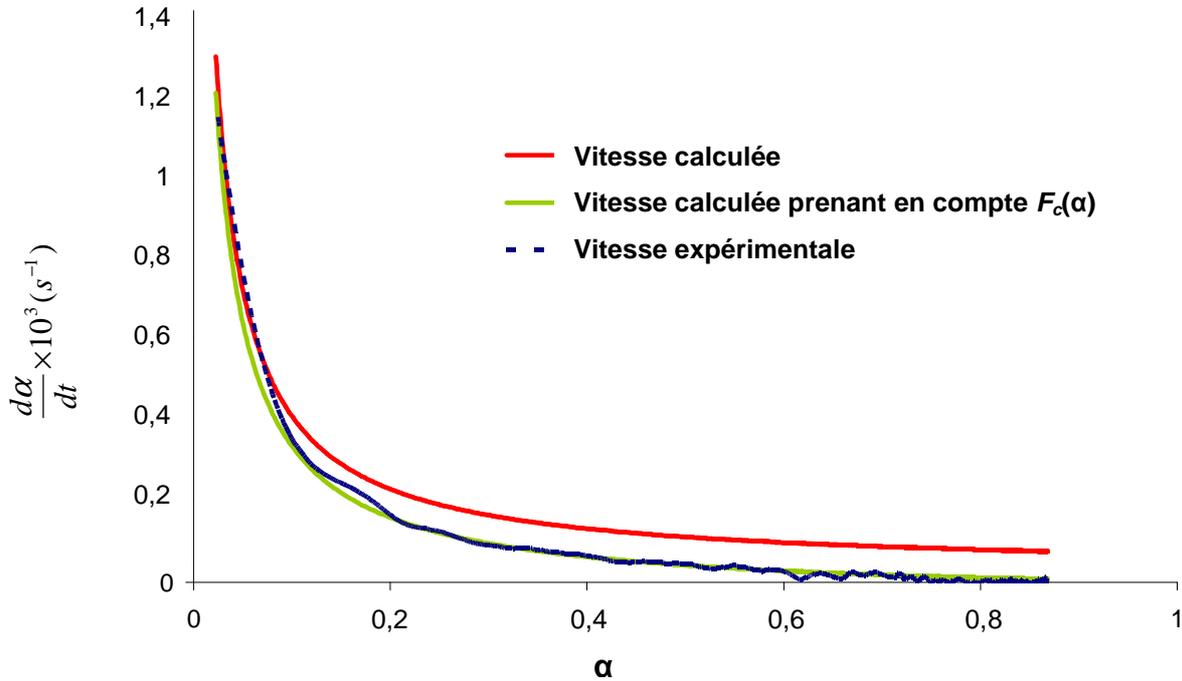


Figure 3. 23 : Comparaison entre la vitesse expérimentale de sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-acétate, 310°C P(H₂S) = 0,05 bar, P(H₂O) = 0,025 bar, la vitesse calculée selon l'Equation 3. 17, et la vitesse calculée prenant en compte la diminution de surface ZnO/ZnS, $F_c(\alpha)$, à l'interface interne (Cf. Equation 3. 21).

Un très bon accord est obtenu entre les courbes de vitesse expérimentale de sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-acétate, et calculée en prenant en compte la diminution de surface à l'interface interne entre les phases ZnO et ZnS. Le phénomène de diminution de surface entre les phases ZnO et ZnS à l'origine du freinage cinétique observé sur les courbes expérimentales de vitesse de sulfuration, a été correctement modélisé par l'approche de Monte-Carlo du modèle de Mampel. La prise en compte de ce phénomène a donc permis d'obtenir une expression de vitesse de sulfuration qui représente très bien la vitesse de sulfuration expérimentale.

Un faible écart est observé entre courbe expérimentale et courbe calculée corrigée par $F_c(\alpha)$ à un degré d'avancement inférieur à 0,1. En effet, les valeurs de vitesse expérimentale, dans ce domaine de α , sont légèrement supérieures aux valeurs de vitesse calculée, prenant en compte $F_c(\alpha)$. Cet écart pourrait être dû au fait que expérimentalement, un temps de latence de

formation des cavités, qui n'apparaît pas dans le modèle de Mampel, existe. Ce temps de latence pourrait correspondre à une accumulation des lacunes de zinc et d'oxygène dans la phase ZnO avant d'atteindre le maximum de solubilité des lacunes. Cependant, d'après l'estimation de la concentration en lacunes dans la phase ZnO, à partir des données du Tableau 3. 8, la solubilité des lacunes dans la phase ZnO est très faible. Le temps de latence de formation des cavités devrait donc, a priori, être négligeable.

A l'exception de l'échantillon de ZnO commercial qui présentait déjà une bonne adéquation entre courbe calculée et courbe expérimentale (Cf. Figure 3. 13), la même approche a été utilisée pour modéliser la diminution de fraction d'interface ZnO/ZnS pour les autres échantillons de ZnO. Dans le cas de l'échantillon de ZnO ex-carbonate, la modélisation de la diminution de fraction de surface ZnO/ZnS, F_c , a été effectuée sur une expérience de sulfuration à 200°C. En effet, la vitesse de sulfuration de ce solide à 310°C étant très rapide jusqu'à $\alpha = 0,5$, le nombre de points de mesure est insuffisant.

La Figure 3. 24 montre les courbes représentant $\theta = f(t)$ ainsi que la comparaison des fractions de surface de contact ZnO/ZnS à l'interface interne, $F_c(\alpha)$, calculées par le modèle de Mampel pour des valeurs de A données et des fractions de surface de contact ZnO/ZnS obtenues expérimentalement pour la sulfuration des échantillons de ZnO ex-nitrate, ZnO co-précipité et ZnO ex-carbonate.

On constate une bonne concordance entre les variations des fonctions $F_c(\alpha)$, obtenues par le modèle de germination-croissance des cavités et les fonctions $F_{c\ exp}(\alpha)$, obtenues à partir des courbes expérimentales et calculées. Les valeurs prises par les fonctions $F_c(\alpha)$ ont été ensuite utilisées pour le calcul de la vitesse de réaction selon l'Equation 3. 21, pour les sulfurations des échantillons de ZnO ex-nitrate, ZnO co-précipité et ZnO ex-carbonate.

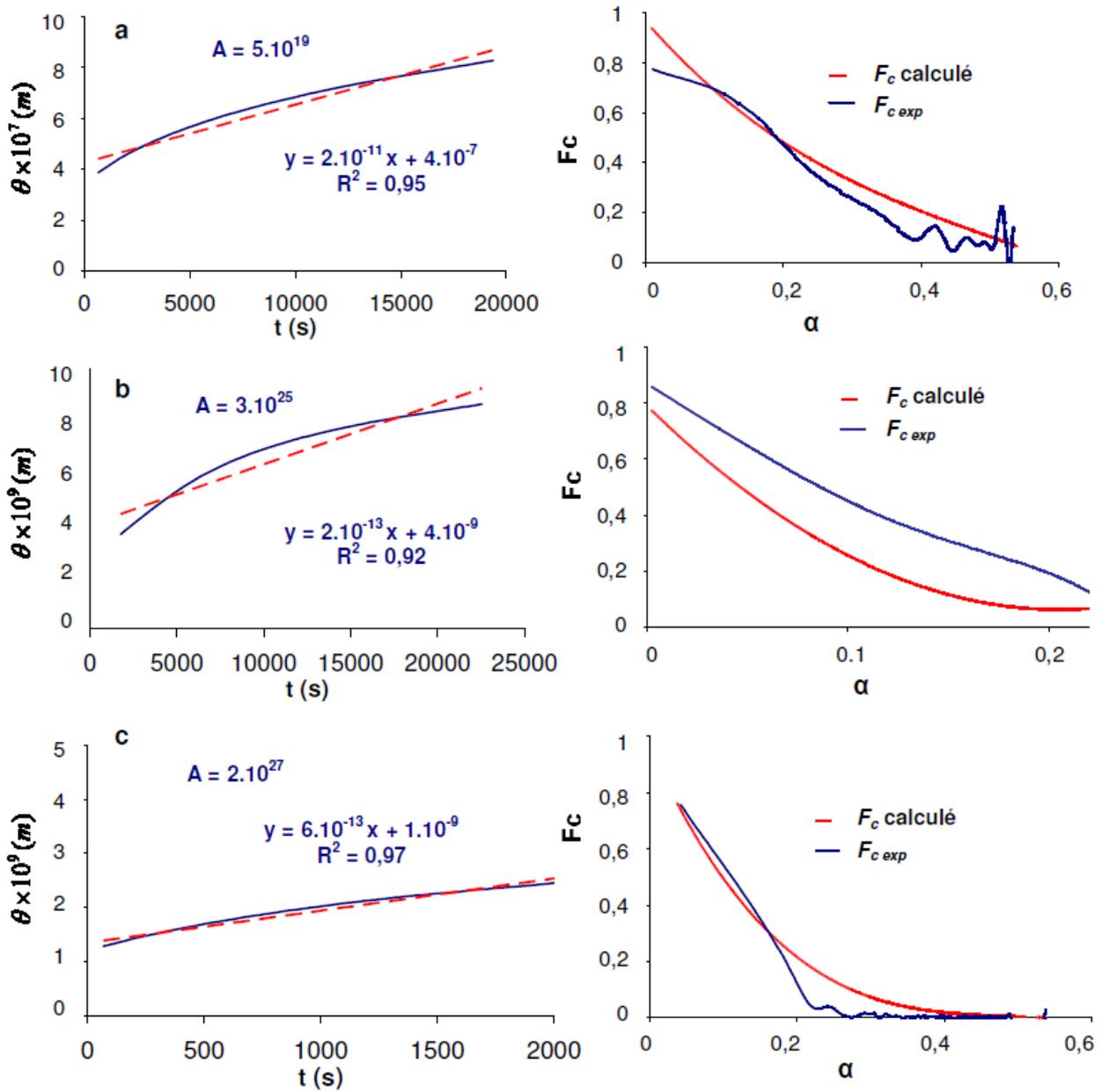


Figure 3. 24 : Représentation de $\theta = f(t)$ ainsi que de la fonction $F_c(\alpha)$, obtenue selon le modèle de Mampel par la méthode de Monte-Carlo, et de la fonction $F_{c\ exp}(\alpha)$, obtenue expérimentalement à partir de la courbe de vitesse calculée et expérimentale, en fonction du degré d'avancement α , pour la sulfuration de différents échantillons de ZnO : (a) ZnO ex-nitrate sulfuré à 495°C, (b) ZnO co-précipité sulfuré à 310°C, (c) ZnO ex-carbonate sulfuré à 200°C.

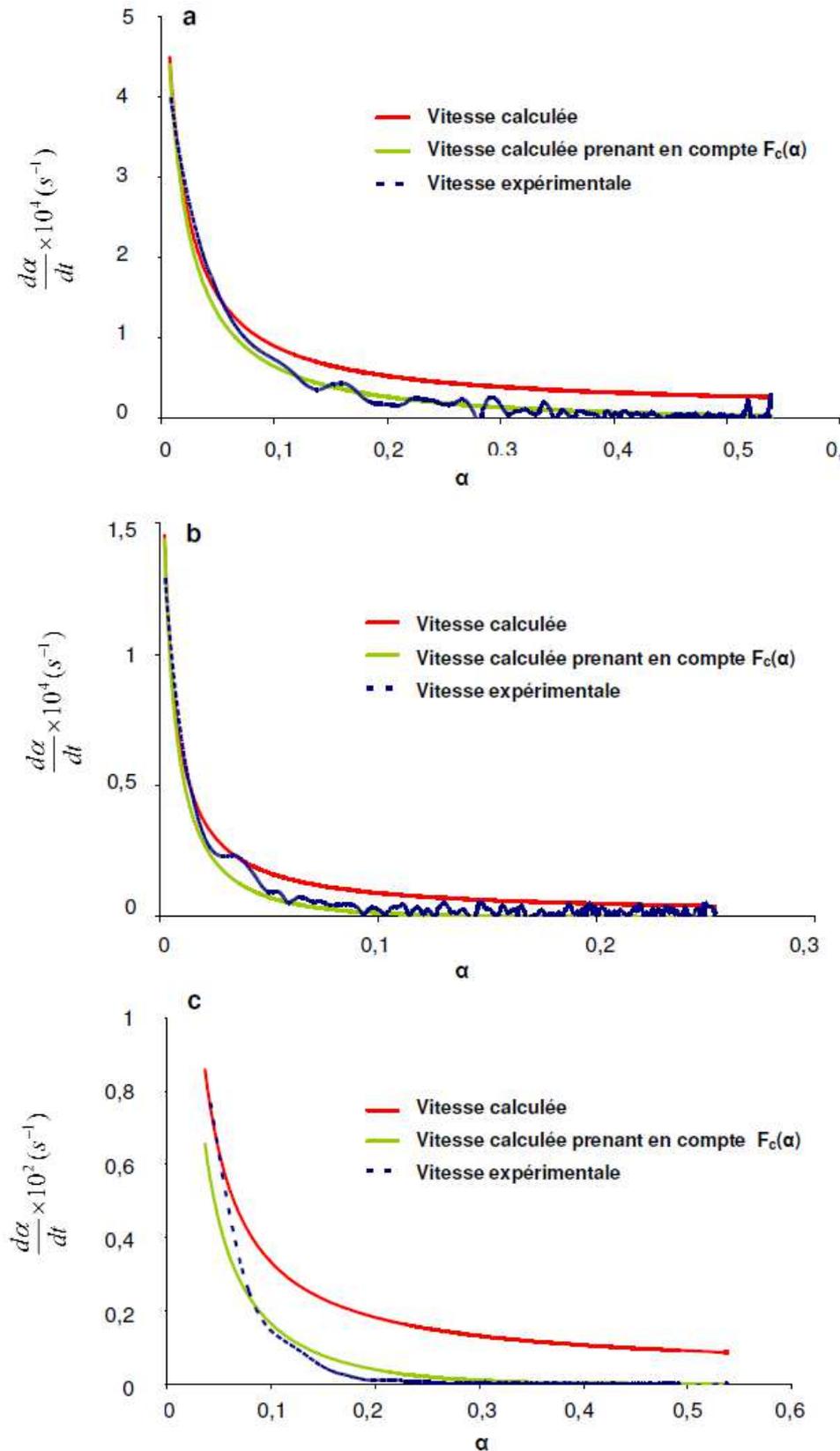


Figure 3. 25 : Comparaison entre la vitesse expérimentale corrigée de la réaction de sulfuration de ZnO, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar et $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ bar, la vitesse calculée selon l'Equation 3. 17, et la vitesse calculée intégrant la diminution de surface ZnO/ZnS à l'interface interne (Cf. Equation 3. 21) : (a) ZnO ex-nitrate sulfuré à 495°C, (b) ZnO co-précipité sulfuré à 310°C, (c) ZnO ex-carbonate sulfuré à 200°C.

L'accord entre courbe de vitesse calculées et prenant en compte la diminution de fraction de surface et courbe de vitesse expérimentale est très bon. Cependant, pour le ZnO ex-carbonate, l'adéquation entre courbe de vitesse prenant en compte $F_c(\alpha)$ et courbe de vitesse expérimentale est un peu moins satisfaisante (Cf. Figure 3. 25). En effet, pour ce dernier, la vitesse de sulfuration est plus grande que pour les autres solides. Cela entraîne alors une incertitude de mesure plus grande au début de réaction, la réaction étant très rapide, comparé aux autres échantillons de ZnO.

Le très bon accord entre courbe de vitesse calculée et expérimentale pour l'échantillon de ZnO commercial peut être dû à une fraction d'interface de contact entre les phases ZnO et ZnS égale à 1 jusqu'à un degré d'avancement plus avancé par rapport aux autres échantillons de ZnO (~ 0,5). En effet, pour ce solide, il n'est pas nécessaire de prendre en compte la diminution de fraction de contact ZnO/ZnS à l'interface interne dans le calcul de la vitesse. Par conséquent, il reste sans doute du ZnO, même sur une faible épaisseur, en contact avec la phase ZnS à l'interface interne pour des degrés d'avancement plus élevés que pour les autres solides.

Les valeurs du rapport A utilisées pour la modélisation de la germination-croissance de cavités ainsi que les valeurs des fonctions γ et ϕ_c pour les différents échantillons de ZnO et les conditions expérimentales de sulfuration sont répertoriées dans le Tableau 3. 9.

Tableau 3. 9 : Valeurs de A, γ et de ϕ_c pour tous les échantillons de ZnO excepté de ZnO commercial.

	A	γ (nombre de germes. $m^{-2}.s^{-1}$)	ϕ_c (mol de défauts de Schottky. $m^{-2}.s^{-1}$)	P(H ₂ S) (bar)	T (°C)
<i>ZnO ex-nitrate</i>	5.10^{19}	$7,9.10^8$	$1,4.10^{-6}$	0,05	497
<i>ZnO co-précipité</i>	3.10^{25}	$4,8.10^{11}$	$1,4.10^{-8}$	0,05	310
<i>ZnO ex-acétate</i>	2.10^{24}	$1,6.10^{11}$	$7,0.10^{-8}$	0,05	310
<i>ZnO ex-carbonate</i>	2.10^{27}	$9,5.10^{13}$	$4,2.10^{-8}$	0,05	200

Les valeurs de A , γ et ϕ_c obtenues pour l'échantillon de ZnO ex-nitrate ainsi que pour l'échantillon de ZnO ex-carbonate ne peuvent pas être directement comparées aux valeurs des deux autres échantillons de ZnO car les courbes cinétiques n'ont pas été obtenues à la même température. En revanche, les valeurs de γ et ϕ_c pour les deux autres échantillons de ZnO pourraient éventuellement être comparées, et sont du même ordre de grandeur. Cependant ces valeurs ne sont sans doute pas à relier directement à la germination-croissance des cavités comme supposé dans le modèle (Cf. Section 2.7.).

2.7. Discussion sur le modèle cinétique

Le modèle de vitesse selon l'Equation 3. 17 a été affiné par la prise en compte de la diminution de surface entre les phases ZnO et ZnS à l'interface interne et a permis d'obtenir une très bonne adéquation entre courbes de vitesse calculées et expérimentales.

Lors de la modélisation de la diminution de fraction de surface ZnO/ZnS, nous avons fait l'hypothèse que la fonction ϕ_c était constante au cours du temps, les expériences de sulfuration étant réalisées sous conditions isobares et isothermes. Or cette hypothèse est discutable. En effet, dans notre cas le processus de germination-croissance de cavités et la croissance de la phase ZnS ont lieu simultanément. L'hypothèse d'une fonction ϕ_c constante n'est donc valable que si la croissance des cavités n'est pas limitée par l'apport de lacunes de zinc et d'oxygène dans ZnO. Cela signifie qu'il est nécessaire que la vitesse de formation de la phase ZnS selon l'Equation 3. 17, c'est-à-dire sans prendre en compte la diminution d'interface interne ZnO/ZnS, égale à la vitesse de formation des lacunes, soit très supérieure à la vitesse de croissance des cavités. En effet, la vitesse de croissance des cavités est égale au produit de la fonction ϕ_c par la surface où se déroule l'étape limitante du processus c'est-à-dire à l'interface interne cavités/ZnO, $S_i(\alpha)$, représentée selon le schéma sur la Figure 3. 26.

Par conséquent, afin de considérer une fonction réactivité surfacique de croissance des cavités ϕ_c constante, l'Equation 3. 24 devrait être vérifiée.

$$n_0 \frac{d\alpha}{dt}_{ZnS} \gg S_i(\alpha) \cdot \phi_c \quad \text{Equation 3. 24}$$

avec n_0 le nombre de mole de ZnO (mol)

$\frac{d\alpha}{dt}_{ZnS}$ la vitesse de croissance calculée de la phase ZnS selon l'Equation 3. 17

avec l'hypothèse de l'interface interne ZnO/ZnS constante (s^{-1})

$S_i(\alpha)$ l'interface interne de contact cavités/ZnO (m^2)

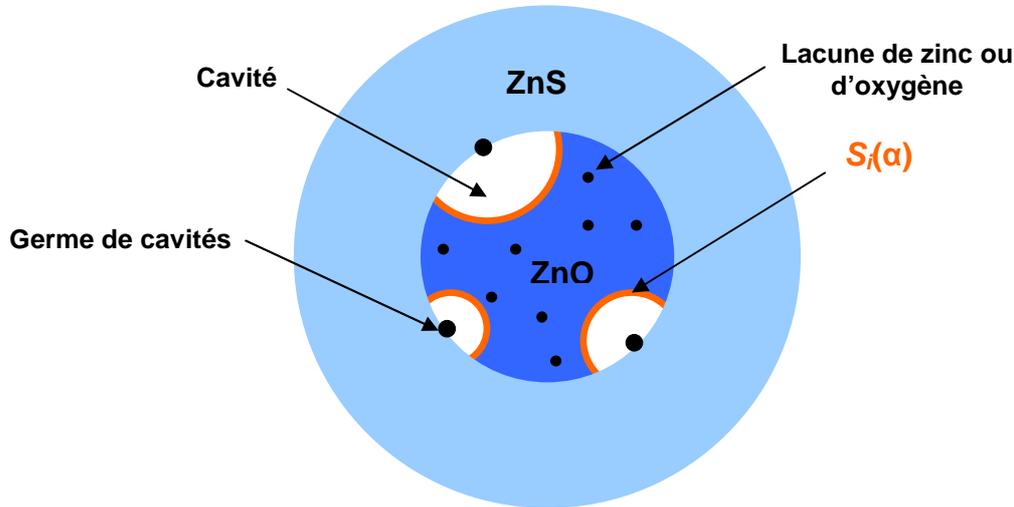


Figure 3. 26 : Représentation schématique de la surface interne de contact cavités/ZnO $S_i(\alpha)$ sur une particule de ZnO partiellement sulfurée, avec formation de cavités par développement interne à l'interface interne ZnO/ZnS.

L'évaluation de la surface $S_i(\alpha)$ par la méthode de Monte-Carlo du modèle de Mampel, correspondant à la surface de l'interface cavité/ZnO, se fait par un tirage de points sur le volume d'un grain selon une distribution uniforme. L'appartenance d'un point à une surface d'une cavité ou non permet de déterminer la surface $S_i(\alpha)$.

La Figure 3. 27 présente l'allure d'une courbe simulée par le modèle de Mampel, obtenue par la méthode de Monte-Carlo, représentant la variation de surface $S_i(\alpha)$ de l'interface cavités/ZnO en fonction du degré d'avancement pour la sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-acétate.

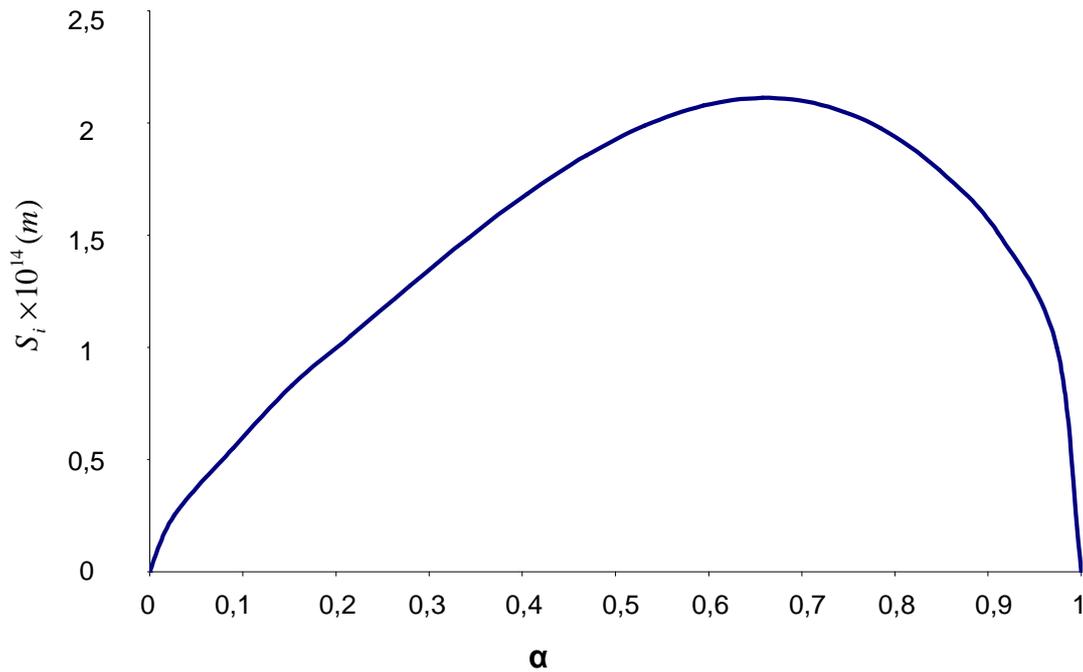


Figure 3. 27 : Variations de l'interface cavités/ZnO, $S_i(\alpha)$, calculées par la méthode de Monte-Carlo en fonction de α pour la sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-acétate à 310°C, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar, $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ bar.

A partir des variations de l'interface cavités/ZnO $S_i(\alpha)$, représentées sur la Figure 3. 27 et de la valeur de la fonction ϕ_c du Tableau 3. 9, les variations du rapport entre la vitesse de formation de la phase ZnS selon l'Equation 3. 17 et la vitesse de formation des cavités ($S_i(\alpha) \cdot \phi_c$) pour la réaction sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-acétate ont été calculées, et représentées sur la Figure 3. 28.

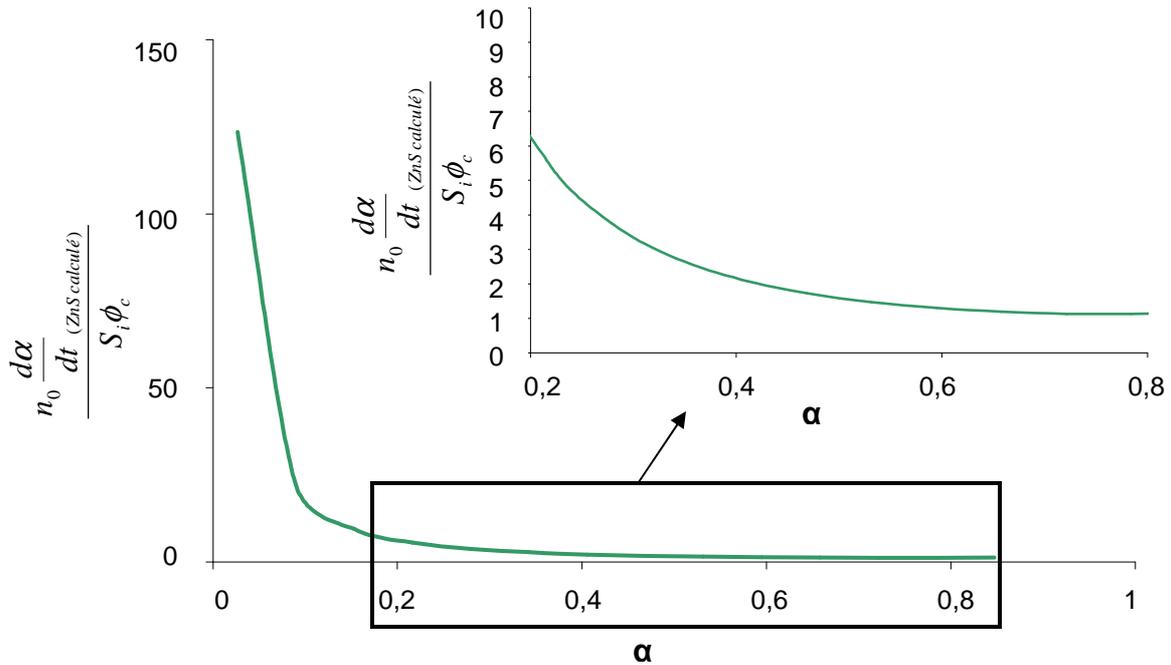


Figure 3. 28 : Variation du rapport entre la vitesse de croissance calculée de la phase ZnS selon l'Equation 3. 17 (c'est-à-dire en supposant l'interface ZnO/ZnS constante) et la vitesse de formation des cavités ($S_i \phi_c$), en fonction du degré d'avancement de la réaction de sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-acétate à 310°C, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar, $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ bar.

La Figure 3. 28 montre que le rapport entre vitesses de croissance de la phase ZnS selon l'Equation 3. 17 et la vitesse de formation des cavités n'est pas constant en fonction du degré d'avancement. Pour des faibles degrés d'avancement (entre 0 et 0,1) la vitesse de formation de la phase ZnS est très supérieure à la vitesse de formation des lacunes. En revanche, à partir du degré d'avancement d'environ 0,2 les deux vitesses sont du même ordre de grandeur. Il semblerait donc qu'au delà d'un degré d'avancement donné, la fonction réactivité de croissance surfacique des cavités ϕ_c ne soit pas constante. En effet, la vitesse de formation des cavités serait limitée par l'apport en lacunes dans la phase ZnO, ce qui impliquerait une fonction ϕ_c dépendant de la concentration en lacunes dans ZnO.

De plus, dans le cas du modèle de Mampel, la croissance d'une phase B se fait aux dépens d'une phase A. La formation de la phase B n'est donc pas ralentie par la diminution de surface de la phase A et il y a toujours croissance de la phase B même lorsque toute la surface initiale de A a disparu. En revanche dans notre cas, on considère la croissance de cavités liée à la formation de la phase ZnS lors de la sulfuration de ZnO. La croissance est donc ralentie par la diminution de surface ZnO/ZnS et lorsqu'il n'y a plus de surface de contact la réaction

s'arrête. Afin d'être plus juste en termes de représentation des phénomènes physiques, le modèle pourrait être modifié comme suit :

En admettant que la vitesse de sulfuration de ZnO à travers l'interface ZnO/ZnS est égale à la vitesse de croissance des cavités, on a :

$$\phi_c \cdot S_i(\alpha) = \phi_{ZnS} \cdot S_c(\alpha)$$

$$\phi_c = \phi_{ZnS} \cdot \frac{S_c(\alpha)}{S_i(\alpha)}$$

avec ϕ_c la fonction réactivité surfacique de croissance des cavités

ϕ_{ZnS} la fonction réactivité surfacique de croissance de la phase ZnS

$S_c(\alpha)$ la surface de contact entre les phases ZnO et ZnS

$S_i(\alpha)$ la surface de l'interface ZnO/cavités.

La fonction réactivité surfacique de croissance des cavités ϕ_c du modèle de Mampel pourrait donc être pondérée par un rapport S_c/S_i à chaque itération. Cela permettrait ensuite de pouvoir comparer et ajuster la courbe expérimentale représentant le degré d'avancement de formation de la phase ZnS sur la courbe représentant le degré d'avancement de la formation des cavités au cœur de la phase ZnO. Cela reviendrait donc à considérer que la croissance de ZnS limite celle des cavités, et par conséquent la fonction ϕ_c de croissance des cavités serait variable au cours de la réaction, tel que mis en évidence sur la Figure 3. 28.

Ces modifications du code de calcul sont complexes et sont susceptibles d'entraîner des temps de calcul très importants, nous ne les avons donc pas réalisées lors de ces travaux de thèse.

3. Conclusions

Un mécanisme de sulfuration de ZnO en huit étapes avec développement externe de la phase ZnS a été proposé en accord avec les observations par microscopie électronique. Cette croissance externe de la phase ZnS implique la diffusion des atomes de zinc et d'oxygène de l'interface interne ZnO/ZnS vers la surface de la particule. Le calcul des fonctions réactivité de croissance surfacique pour chaque étape considérée comme pouvant être limitante a permis de comparer les variations théoriques de la vitesse de réaction avec les variations

expérimentales en fonction de la pression partielle des gaz. Cette étude nous a permis de mettre en évidence qu'aucune étape limitante simple ne permettait d'expliquer les variations de vitesse de réaction observées expérimentalement. Pour cela un régime mixte sur la base de deux étapes élémentaires a été envisagé et retenu : une étape d'interface externe avec désorption des molécules d'eau et une étape de diffusion des atomes d'oxygène. Une expression de la vitesse de réaction a pu alors être établie et l'accord obtenu entre les courbes de vitesse expérimentales et calculées a été jugé satisfaisant. Cependant, un écart a été observé entre les deux courbes à partir d'un degré d'avancement faible ($\sim 0,1$).

D'après des clichés de microscopie électronique en transmission, la formation de cavités à l'interface interne ZnO/ZnS à un degré d'avancement intermédiaire a été observée. Ce phénomène est susceptible d'entraîner un fort ralentissement de la vitesse de la réaction, pouvant être à l'origine de l'écart entre courbes de vitesse calculées et courbes expérimentales. La formation des cavités a été modélisée en supposant un processus de germination-croissance isotrope (hypothèses du modèle de Mampel) de cavités à partir de l'interface interne et la diminution de la surface interne ZnO/ZnS a été évaluée à partir de ce modèle par la méthode de Monte-Carlo. La prise en compte de ce phénomène dans l'expression de la vitesse calculée a permis de bien rendre compte des variations expérimentales de vitesse de sulfuration. Ainsi, une loi de vitesse, dépendant de la géométrie des particules initiales, pour la sulfuration de ZnO a été établie. Le modèle proposé pourrait être amélioré, ce qui permettrait de donner une signification physique aux constantes de germination et de croissance des cavités.

Références

1. Pijolat, M.; Soustelle, M. Experimental tests to validate the rate-limiting step assumption used in the kinetic analysis of solid-state reactions *Thermochimica Acta* **2008**, 478 (1-2), 34-40.
2. Soustelle, M. Handbook of heterogeneous kinetics **2010**.
3. Shannon, R. D. Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides *Acta Crystallographica Section A* **1976**, 32 (SEP1), 751-767.
4. Vaughan, D. J. Sulfide mineralogy and geochemistry **2006**, 61.
5. Mampel, K. L. *Z. Phys. Chem.* **1940**, A 187, 235-249.
6. Deal, B. E.; Grove, A. S. General relationship for the thermal oxidation of silicon *J. Appl. Phys.* **1965**, 36 (12), 3770-3778.
7. Sohn, H. Y. Law of Additive Reaction-Times in Fluid-Solid Reactions *Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy* **1978**, 9 (1), 89-96.
8. Rao, Y. K.; Elrahaiby, S. K.; Alkahtany, M. M. Law of Additive Reaction-Times in Fluid-Solid Reactions - Discussion *Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy* **1979**, 10 (2), 295-297.
9. Kröger, F. A. Binary compounds containing one type of foreign atom **1974**, *Second* (16), 741-752.
10. Johnson, W. A.; Mehl, R. F. Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth *Transactions of the American Institute of Mining & Metallurgical Engineers* **1939**, 135, 416-442.
11. Delmon, B. Introduction à la cinétique hétérogène **1969**, *Technip*.
12. Helbert, C. Modèles probabilistes de germination/croissance pour la transformation des poudres **2005**.
13. Helbert, C.; Touboul, E.; Perrin, S.; Carraro, L.; Pijolat, M. Stochastic and deterministic models for nucleation and growth in non-isothermal and/or non-isobaric powder transformations *Chemical Engineering Science* **2004**, 59 (7), 1393-1401.
14. Favergeon, L.; Pijolat, M.; Valdivieso, F.; Helbert, C. Experimental study and Monte-Carlo simulation of the nucleation and growth processes during the dehydration of Li₂SO₄ center dot H₂O single crystals *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, 7 (21), 3723-3727.
15. Avrami, M. Kinetics of phase change. I General theory *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 1103.
16. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 212.

17. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. III Granulation, Phase Change, and Microstructure *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 177.

Conclusion Générale

Les oxydes métalliques sont généralement utilisés pour la désulfuration dite profonde du gaz de synthèse dans les procédés de fabrication de biocarburants de seconde génération.^{1,2} L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier la réaction de sulfuration de ZnO de manière à déterminer le mécanisme réactionnel et établir une loi de vitesse de réaction. La cinétique de la réaction a été étudiée par thermogravimétrie afin de proposer un mécanisme de sulfuration et de déterminer l'étape limitante de la réaction.

Une croissance externe et anisotrope de la phase ZnS lors de la sulfuration des particules de ZnO a été mise en évidence. Ce modèle de croissance est en accord avec les caractérisations texturales réalisées. Il s'agit d'un modèle différent des modèles proposés dans la littérature qui présument un développement interne de la phase ZnS (en particulier le modèle à cœur rétrécissant³) car il suppose un développement externe de la phase ZnS.

Un mécanisme de sulfuration en huit étapes élémentaires a été proposé avec diffusion des atomes de zinc et des atomes d'oxygène, de l'interface interne ZnO/ZnS vers la surface de la particule. La diffusion des atomes de zinc pourrait avoir lieu *via* les lacunes de zinc potentiellement présentes, sous atmosphère soufrée, dans la couche de ZnS wurtzite produite lors de la réaction. Les atomes d'oxygène diffuseraient en position interstitielle dans la phase ZnS. La dépendance de la vitesse de la réaction avec les pressions partielles de H₂S et H₂O a permis de déterminer un régime mixte de réaction d'interface externe avec désorption d'eau et de diffusion des atomes d'oxygène. En effet, une variation non linéaire de la vitesse de la réaction avec la pression partielle de H₂S a été observée (de type $\frac{a P(H_2S)}{P(H_2S) + b}$) contrairement à une variation linéaire mise en évidence dans la littérature.

Un écart entre les courbes expérimentales et calculées, à partir de la détermination de l'étape limitante de la réaction, a été observé. Or, les clichés de microscopie électronique ont montré la formation de cavités à l'interface interne ZnO/ZnS, entraînant une diminution d'interface de contact entre les deux phases, ce qui pourrait ralentir fortement la diffusion des atomes de zinc et d'oxygène de la phase ZnO vers la phase ZnS. La formation de ces cavités a alors été modélisée par le modèle de germination-croissance isotrope utilisant les hypothèses de Mampel. L'utilisation de la méthode de Monte Carlo a permis d'obtenir les variations de fraction de surface de l'interface interne ZnO/ZnS en fonction du degré d'avancement de la réaction. La prise en compte de cette variation de fraction de surface de contact entre les

phases ZnO et ZnS a permis d'obtenir un très bon ajustement entre courbes de vitesse expérimentales et calculées. Ce phénomène expliquerait tout à fait les corrections empiriques du coefficient de diffusion parfois utilisées dans la littérature afin d'ajuster les courbes calculées et expérimentales.⁴

Afin de confirmer la nature des défauts ponctuels impliqués dans la réaction et notamment la présence de lacunes de zinc, sous atmosphère riche en soufre, dans la phase ZnS, il serait intéressant de caractériser les défauts ponctuels présents dans les phases ZnO et ZnS lors de la réaction. Cela pourrait éventuellement être réalisé par Résonance Paramagnétique électronique (RPE).

La présence d'impuretés pourrait favoriser la germination à cœur des cavités plutôt que la germination à l'interface ZnO/ZnS. Ainsi, la baisse de surface de contact ZnO/ZnS à l'interface interne serait limitée et le ralentissement cinétique atténué. L'introduction de dopants dans la phase cristalline de ZnO pourrait par conséquent avoir une influence sur la vitesse de sulfuration de ZnO en créant des défauts ponctuels favorisant la diffusion des atomes d'oxygène dans la couche de ZnS. De plus, un régime mixte de réaction d'interface externe avec désorption des molécules d'eau et de diffusion des atomes d'oxygène ayant été envisagé, l'augmentation de la surface spécifique du solide utilisé a directement un impact sur la vitesse de sulfuration en l'accéléralant. L'introduction de dopants augmentant la surface spécifique d'un solide lors de sa préparation aurait donc d'autant plus d'effet sur la vitesse de la réaction de sulfuration.

Il serait alors intéressant d'étudier et peut être possible de prévoir l'influence de différents dopants sur la vitesse de la sulfuration de ZnO en choisissant les dopants selon leur taille ainsi que leurs charges. Cependant, l'introduction de dopants dans la maille cristalline d'un solide semble assez difficile à obtenir. En effet, le dopage mène souvent à la formation d'oxydes mixtes. De plus, il est également difficile de contrôler la localisation des dopants (en substitution d'atomes, sur des sites vacants...) dans le solide et par conséquent de connaître la nature des défauts créés.

Ainsi, la meilleure compréhension de la réaction de sulfuration de ZnO peut permettre de savoir quelles sont les caractéristiques des solides qui pourraient favoriser et améliorer la capacité et la vitesse de sulfuration des solides utilisés ainsi que leur durée de vie dans le procédé.

Références

1. Kohl, A.; Nielsen, R. Gas purification **1997**, *Gulf Publishing*.
2. Torres, W.; Pansare, S. S.; Goodwin, J. G. Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from Biomass gasification gas *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **2007**, *49* (4), 407-456.
3. Szekely, J.; Evans, J. W.; Sohn, H. Y. Gas-solid reactions **1976**, *Londres: Academic press*.
4. Babé, C. Oxydes simples et mixtes à base de ZnO pour l'adsorption réactive de molécules organosoufrées *PhD thesis - Université Claude Bernard, Lyon, France* **2008**.

Annexe 1

Principe du système de mesure de la thermobalance Rubotherm

Le système de mesure de la thermobalance est non symétrique et effectué par couplage magnétique. Trois positions différentes, illustrées sur la Figure 1 sont possibles :

- la position off, pour laquelle il n'y a aucune suspension,
- la position zéro, où l'aimant permanent, le positionneur et la tige sont suspendus,
- la position mesure, pour laquelle le système de découplage de charge et la nacelle sont suspendus.

Un intervalle de temps, où la balance va effectuer une mesure de zéro afin de corriger la dérive de la balance lors d'une mesure, est fixé. La poussée d'Archimède sur le système de mesure peut être corrigée grâce à la mesure de blancs avec le creuset vide dans les mêmes conditions opératoires que celles de la réaction de sulfuration. La poussée d'Archimède sur la quantité de poudre de 10 mg est négligeable devant la prise de masse lors de la réaction.

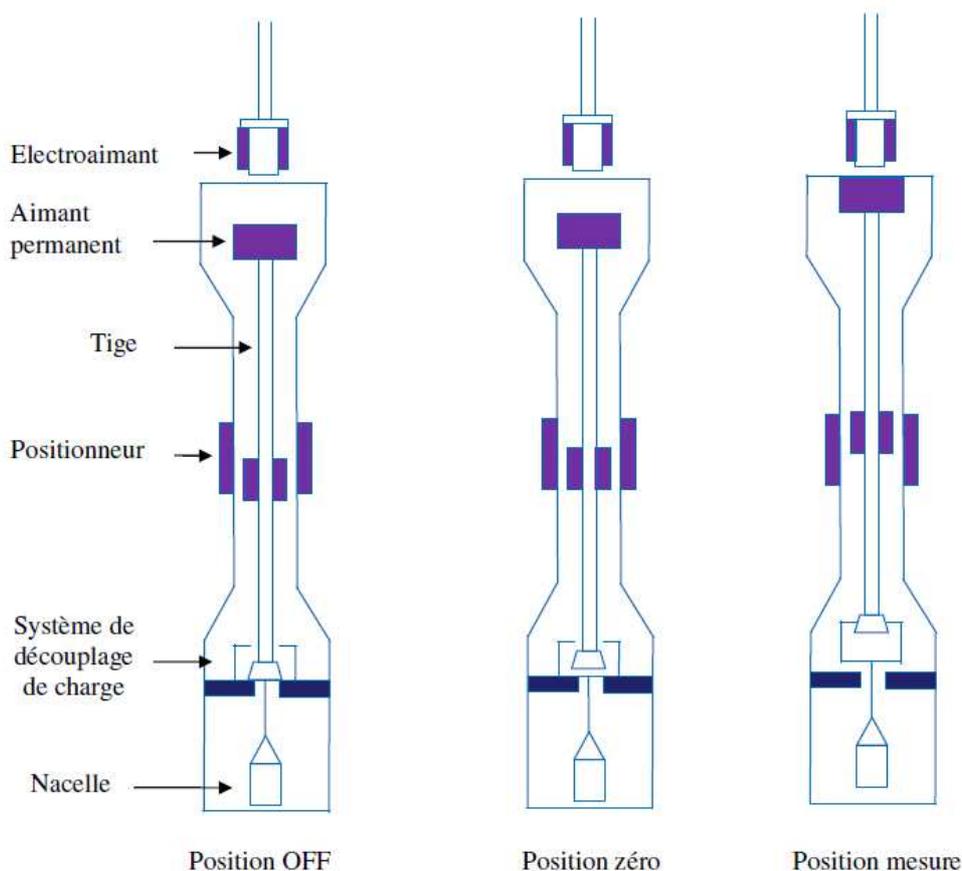


Figure 1 : Principe du système de mesure de la thermobalance Rubotherm.

Annexe 2

Influence de la masse de solide dans le creuset sur les courbes cinétiques de sulfuration

Différentes masses de ZnO ont été testées lors d'expériences de sulfuration. A partir d'une masse inférieure ou égale à 10 mg, la masse n'a plus d'influence sur l'allure des courbes cinétiques de sulfuration. En effet, les courbes cinétiques réalisées avec 10 et 5 mg de solide sont superposées (Cf. Figure 2) contrairement à celles réalisées avec 45 et 20 mg de solide.

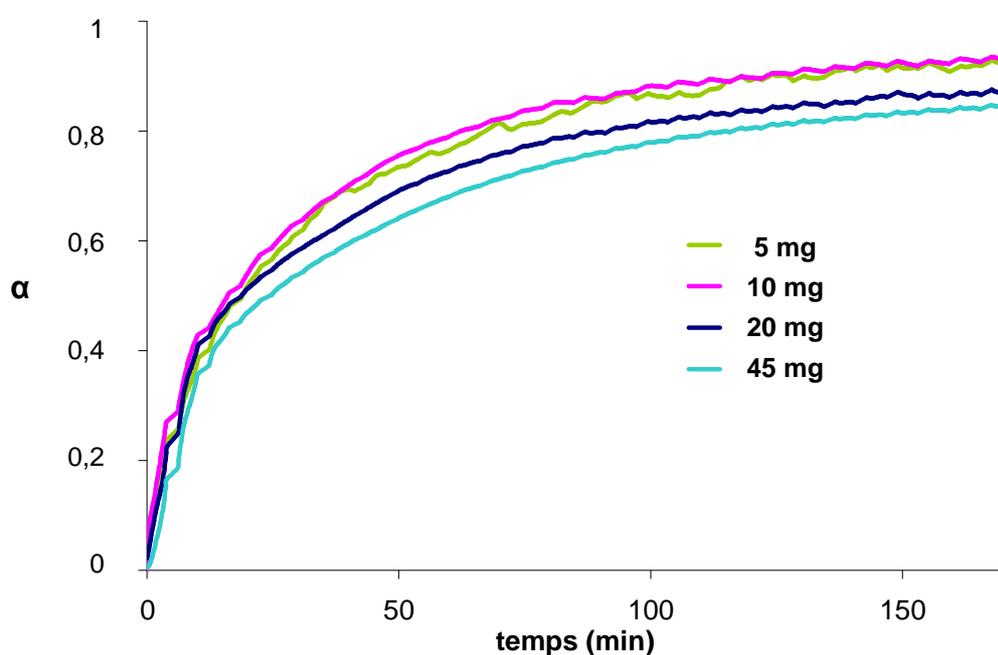


Figure 2 : Courbes représentant le degré d'avancement en fonction du temps pour différentes masses de ZnO ex-acétate dans le creuset lors de la sulfuration à 295°C, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$ bar.

Annexe 3

Reproductibilité des courbes cinétiques de sulfuration

Avec 10 mg de solide, la thermobalance permet d'obtenir une bonne reproductibilité entre les courbes cinétiques. En effet, la Figure 3 montre trois courbes cinétiques superposées réalisées dans les mêmes conditions avec 10 mg de ZnO.

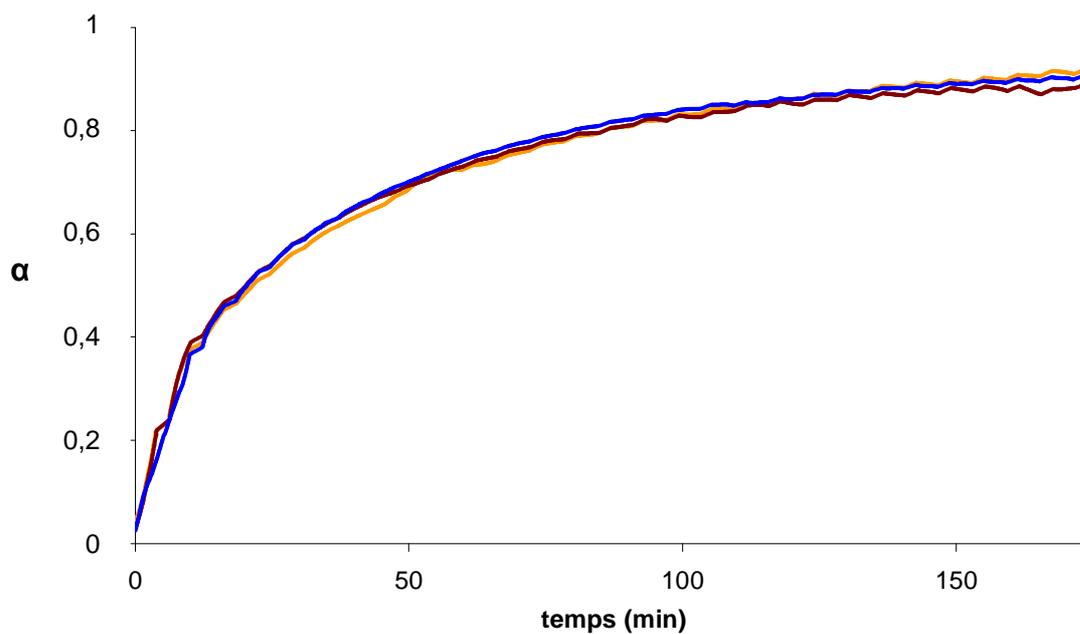


Figure 3 : Trois courbes représentant le degré d'avancement en fonction du temps pour la sulfuration à 295°C de 10 mg de ZnO ex-acétate, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$ bar, mettant en évidence une bonne reproductibilité des mesures.

Annexe 4

Tests du cas limite

Les Figures 4 et 5 présentent le test du cas limite pour les échantillons de ZnO ex-nitrate et co-précipité mettant en évidence que la fonction d'espace S_m peut s'écrire en fonction du degré d'avancement α de la réaction et que la réaction de sulfuration du ZnO est un cas de croissance ou germination instantanée.

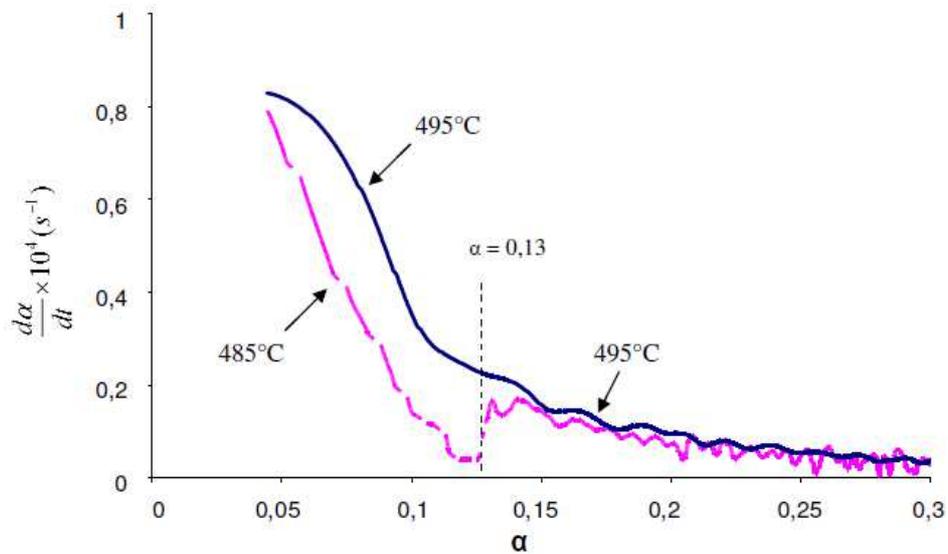


Figure 4 : Vitesse de sulfuration du ZnO ex-nitrate à 495°C, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$ bar, et vitesse de sulfuration du ZnO ex-nitrate avec un décrochement en température de 485 à 495°C à $\alpha = 0,13$, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$ bar.

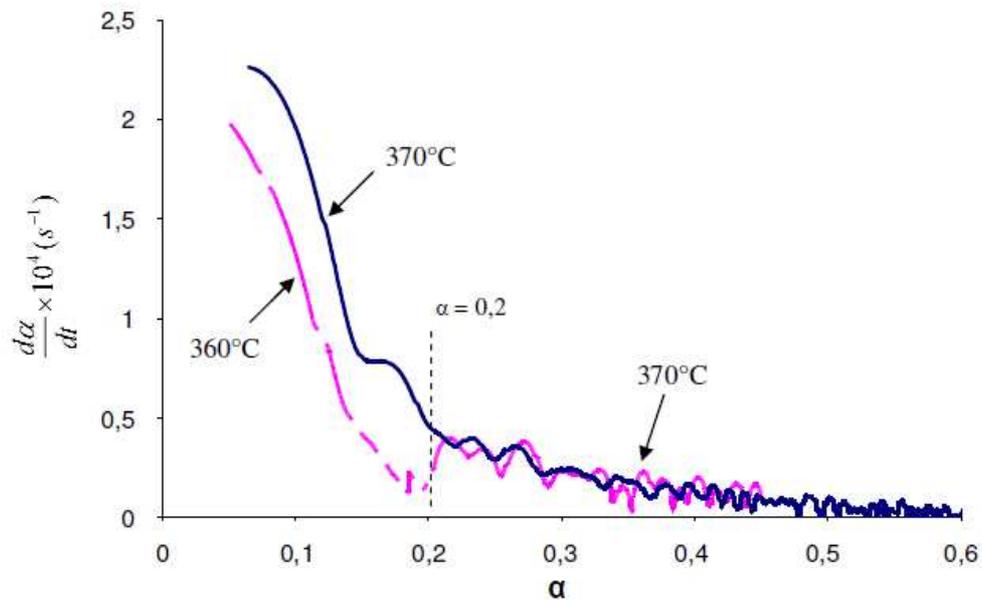


Figure 5 : Vitesse de sulfuration du ZnO co-précipité à 370°C, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$ bar, et vitesse de sulfuration du ZnO co-précipité avec un décrochement en température de 360 à 370°C à $\alpha = 0,2$, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$ bar.

Annexe 5

Influence de $P(\text{H}_2\text{S})$ sur la vitesse de réaction de sulfuration de ZnO

Les Figures 6, 7 et 8 représentent les variations de la vitesse de sulfuration pour différents degrés d'avancement en fonction de la pression partielle de H_2S . Sur le domaine de pression partielle de H_2S étudiée (jusqu'à 1 bar), la dépendance de la vitesse de la réaction par rapport à $P(\text{H}_2\text{S})$ apparaît non linéaire et semble varier avec une loi exponentielle de type $y = k.x^b$ avec $b < 1$.

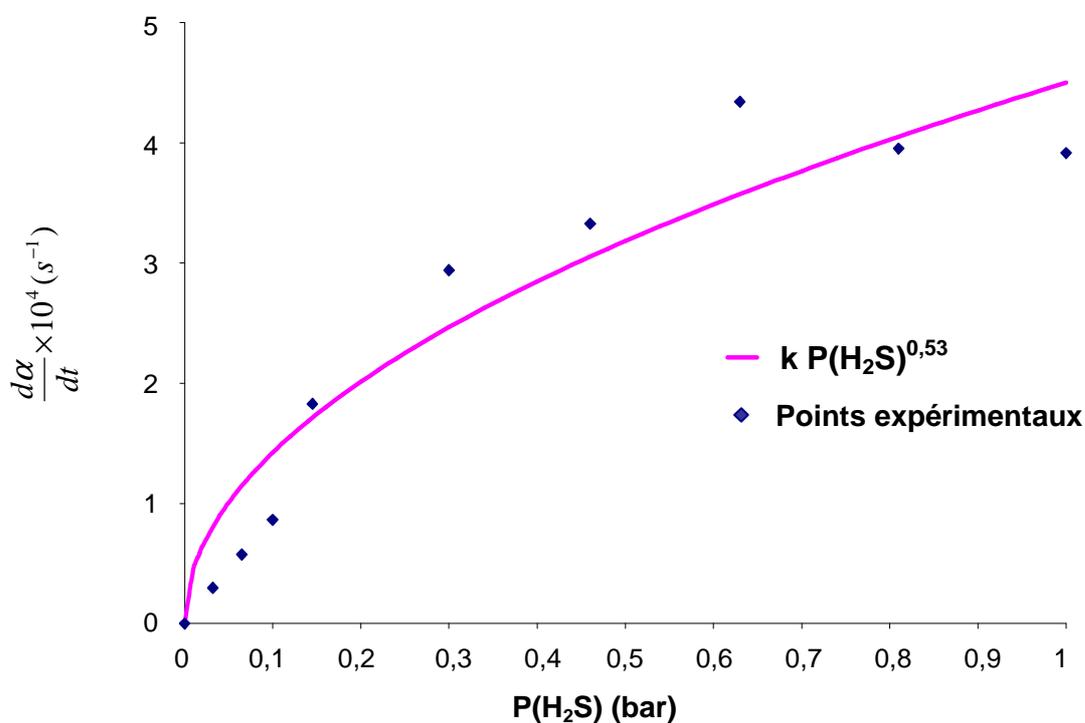


Figure 6 : Variation de la vitesse de réaction de sulfuration du ZnO ex-acétate en fonction de $P(\text{H}_2\text{S})$ pour un degré d'avancement $\alpha = 0,15$ à 260°C , $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,018$ bar.

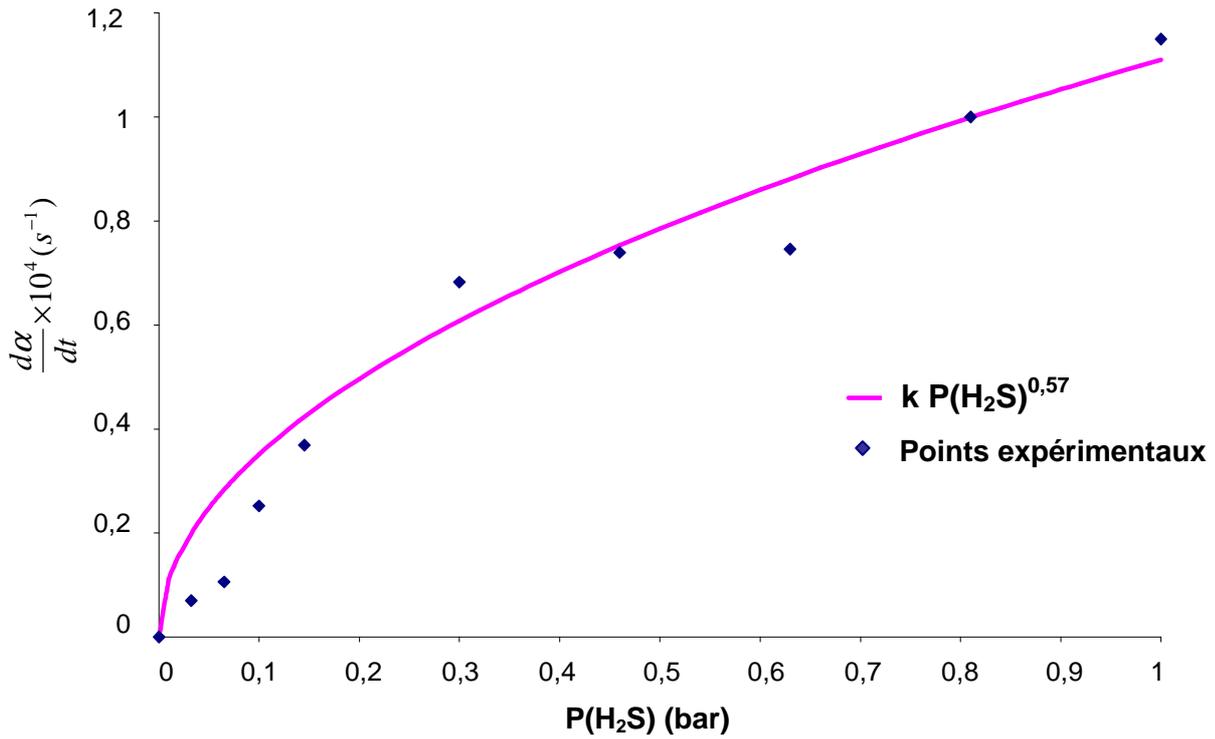


Figure 7 : Variation de la vitesse de réaction de sulfuration du ZnO ex-acétate en fonction de P(H₂S) pour un degré d'avancement $\alpha = 0,3$ à 260°C, P(H₂O) = 0,018 bar.

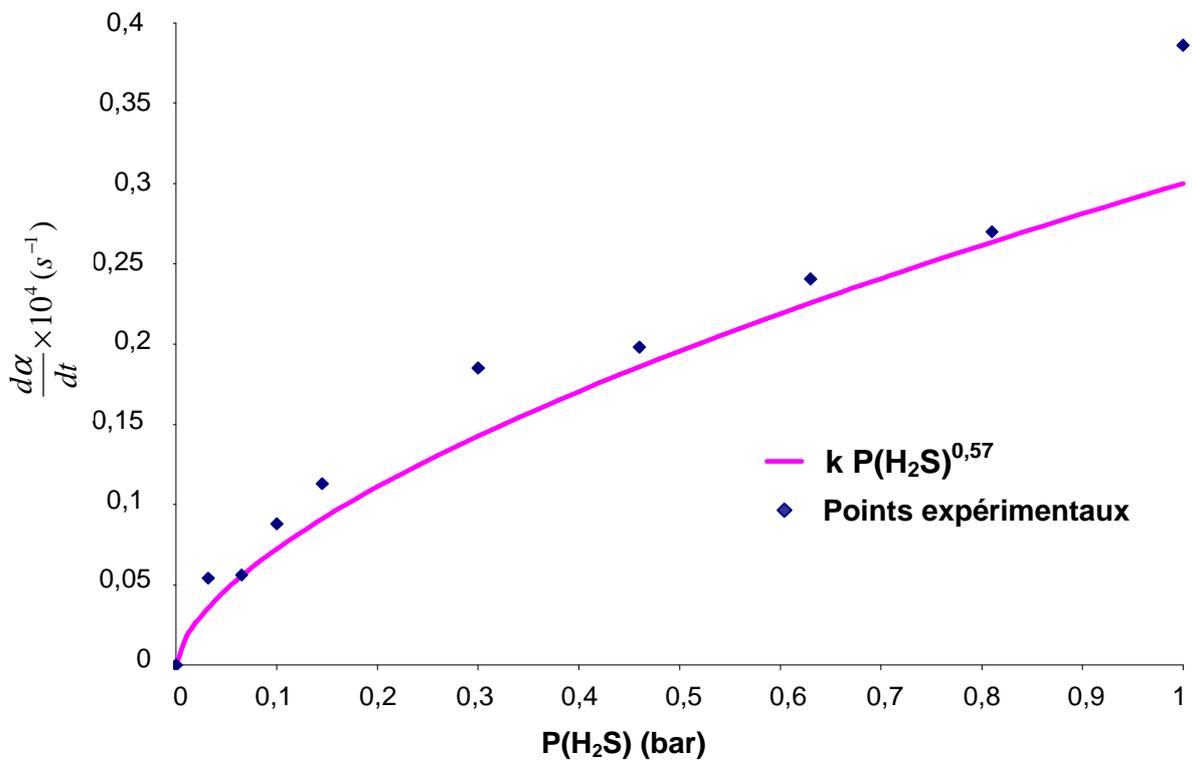


Figure 8 : Variation de la vitesse de réaction de sulfuration du ZnO ex-acétate en fonction de P(H₂S) pour un degré d'avancement $\alpha = 0,45$ à 260°C, P(H₂O) = 0,018 bar.

La Figure 9 montre la variation des rapports de vitesses expérimentaux avant décrochement et après décrochement en pression partielle de H₂S à un degré d'avancement donné égal à 0,25, en fonction de la pression partielle de H₂S pour la sulfuration de l'échantillon de ZnO ex-nitrate. La dépendance de la vitesse de la réaction par rapport à P(H₂S) apparaît également non linéaire et semble varier avec une loi exponentielle de type $y = k.x^b$ avec $b < 1$.

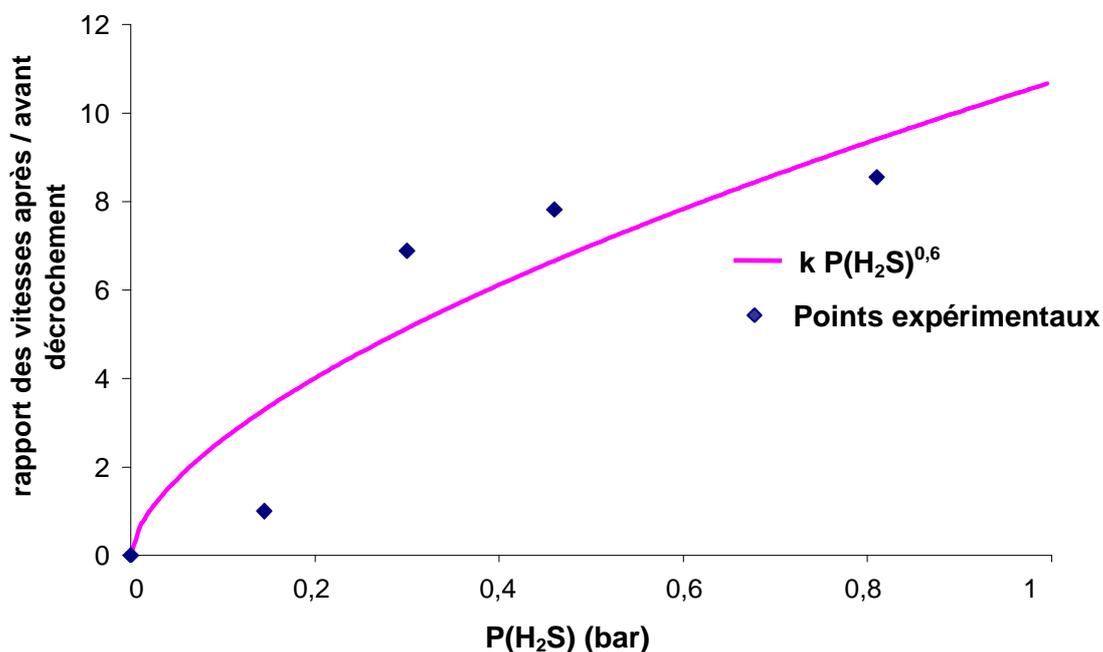


Figure 9 : Rapports des vitesses de réaction de sulfuration du ZnO ex-nitrate après décrochement sur avant décrochement en pression partielle de H₂S de 0,145 bar à des pressions partielles de H₂S variables en fonction de P(H₂S) à 490°C, P(H₂O) = 0,018 bar, $\alpha = 0,25$.

Annexe 6

Mesure de la pression partielle de H₂O introduite dans la cellule de mesure de la balance

Une vérification des pressions partielles de H₂O introduites dans la cellule de mesure de la balance a été réalisée à l'aide de mesures effectuées par un hygromètre capacitif. La Figure 10 présente les résultats des mesures de la pression de vapeur d'eau, introduite dans la cellule de mesure de la balance grâce à un saturateur pour différentes températures en comparaison avec la variation de pression de vapeur théorique calculée par la formule de Rankine.¹ Une bonne adéquation entre mesures et calculs de pression de vapeur saturante est obtenue.

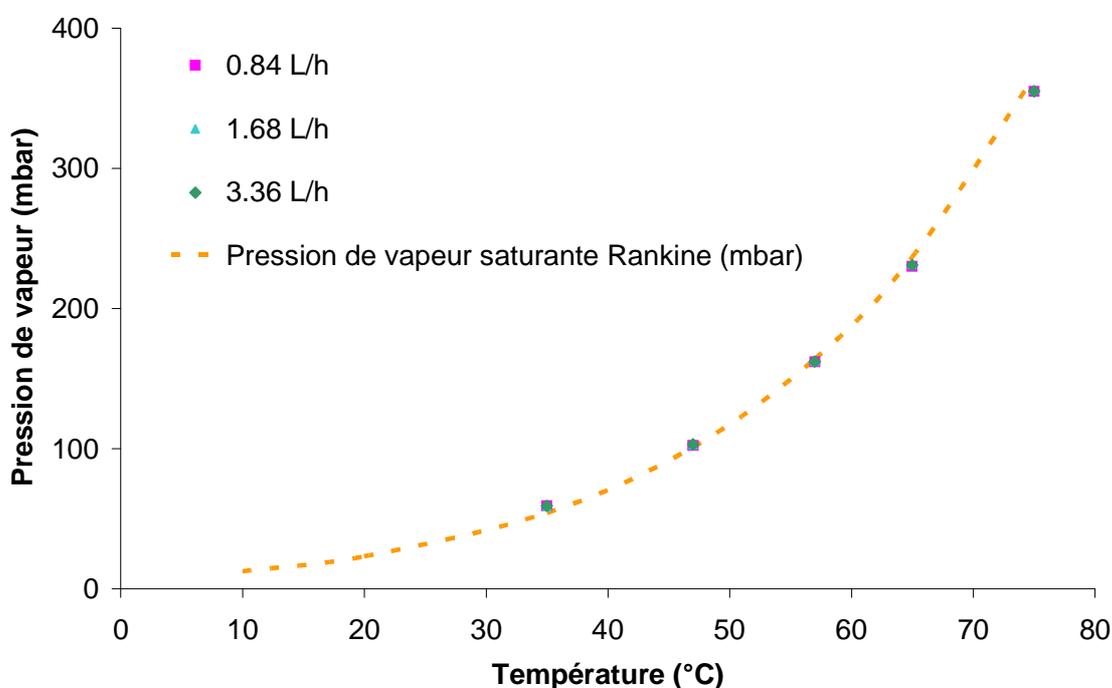


Figure 10 : Mesure de la pression de vapeur, par hygrométrie capacitif, introduite dans la cellule de mesure de la balance grâce à un saturateur pour différentes températures et comparaison avec la variation de pression de vapeur saturante théorique prédite par la formule de Rankine.¹

1. Atkins, P.; De Paula, J. Chimie physique 2008.

Annexe 7

Influence de $P(\text{H}_2\text{O})$ sur la vitesse de réaction

La Figure 11 présente deux courbes cinétiques représentant le degré d'avancement en fonction du temps à différentes pressions partielles de H_2O pour la sulfuration de l'échantillon de ZnO commercial. Ces courbes sont superposées et montrent donc que la pression partielle de H_2O ne semble pas avoir d'influence sur la cinétique de la réaction sur la gamme de $P(\text{H}_2\text{O})$ explorée.

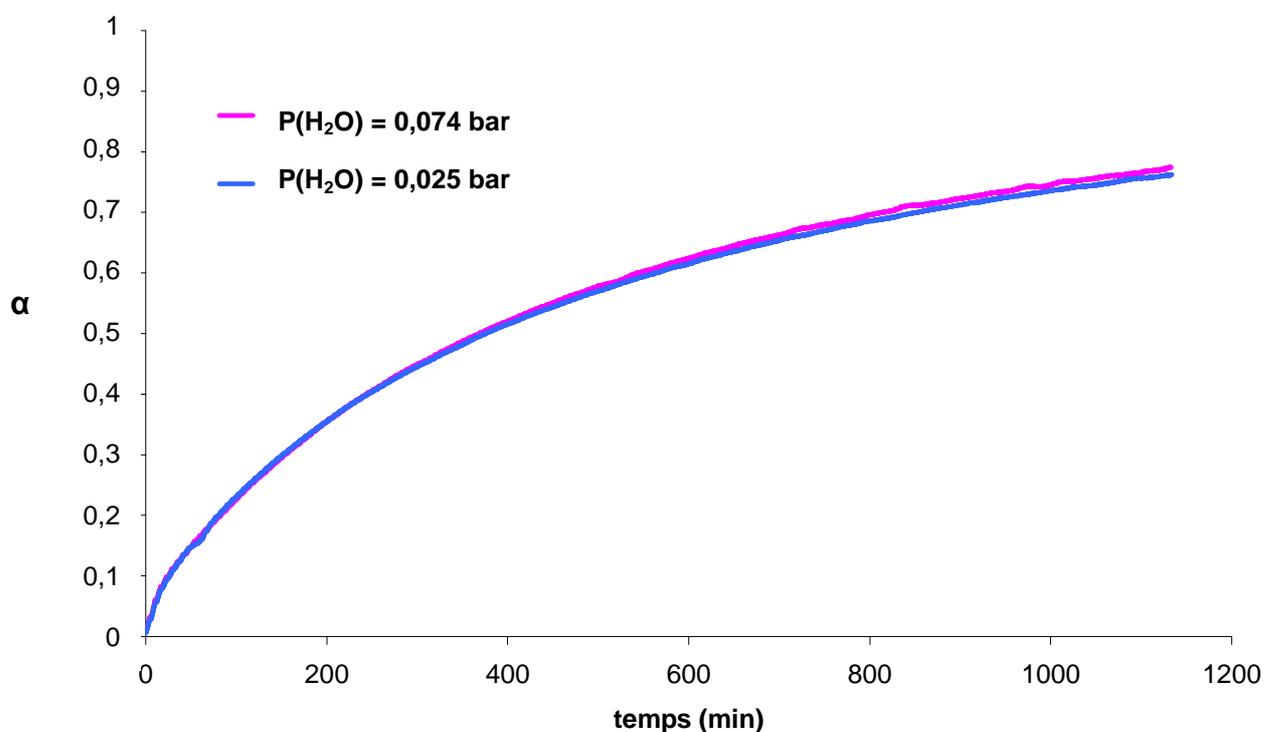


Figure 11 : Variation du degré d'avancement de la sulfuration du ZnO commercial en fonction du temps à 310°C , $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05 \text{ bar}$ et $P(\text{H}_2\text{O})$ variable.

Annexe 8

Influence de la température sur la vitesse de réaction de sulfuration du ZnO

Les Figures 12 et 13 présentent les courbes représentant les variations du degré d'avancement en fonction du temps lors de la sulfuration à différentes températures respectivement du ZnO co-précipité et du ZnO ex-carbonate.

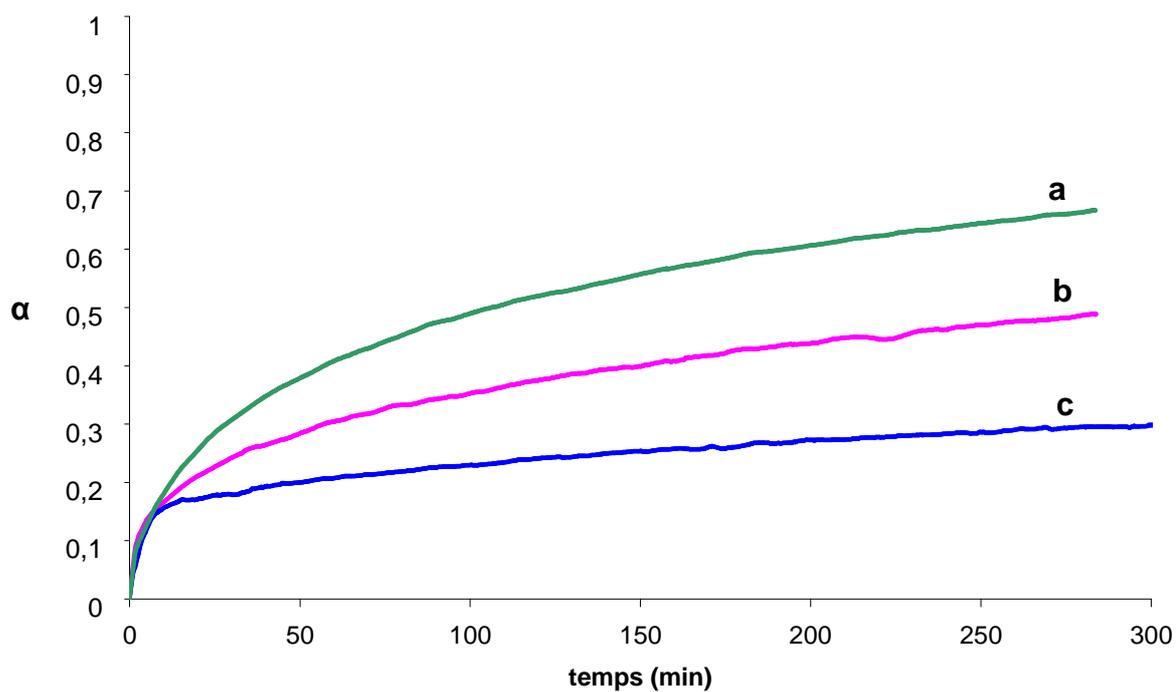


Figure 12 : Courbes représentant les variations du degré d'avancement en fonction du temps lors de la sulfuration du ZnO co-précipité à (a) 395°C, (b) 360°C, (c) 295°C, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$ bar.

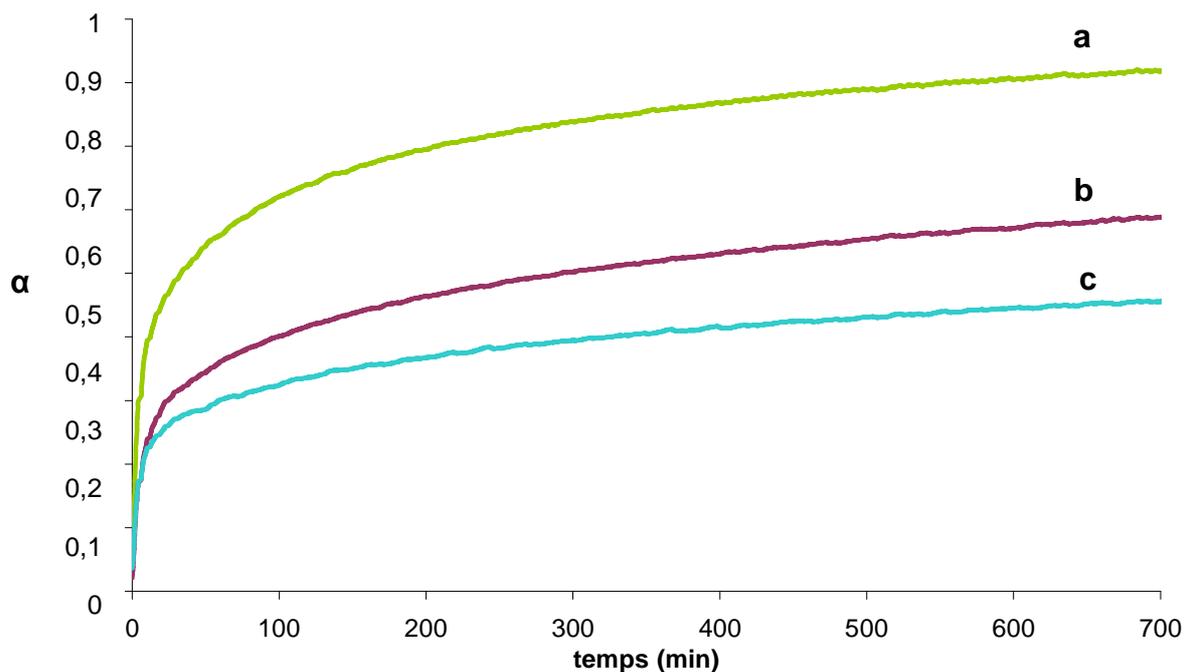


Figure 13 : Courbes représentant les variations du degré d'avancement en fonction du temps lors de la sulfuration du ZnO ex-carbonate à (a) 275°C, (b) 230°C, (c) 200°C, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar.

La Figure 14 représente le logarithme népérien de la vitesse de sulfuration des échantillons de ZnO co-précipité à $\alpha = 0,2$ et de ZnO ex-carbonate à $\alpha = 0,4$ en fonction de l'inverse de la température. Les pentes des droites ainsi obtenues sont égales à :

Pour l'échantillon de ZnO co-précipité :

$$\frac{E_a}{R} = 11465 \text{ K d'où } E_a = 95 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Pour l'échantillon de ZnO ex-carbonate :

$$\frac{E_a}{R} = 12594 \text{ K d'où } E_a = 105 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

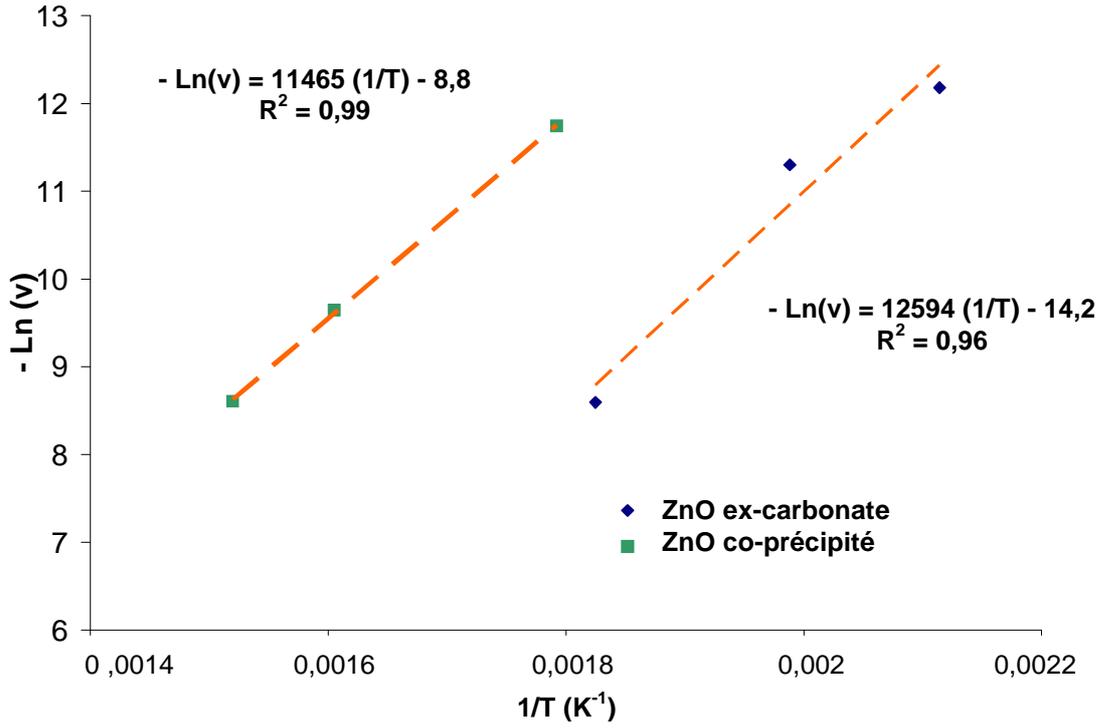


Figure 14 : Variation du logarithme népérien de la vitesse de réaction de sulfuration du ZnO co-précipité à $\alpha = 0,2$ avec $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$ bar et du ZnO ex-carbonate à $\alpha = 0,4$ avec $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar, en fonction de l'inverse de la température.

Annexe 9

Clichés MEB et MET de l'échantillon de ZnO commercial avant et après sulfuration

La Figure 15 présente les caractérisations par microscopie électronique de l'échantillon de ZnO commercial mettant en évidence la formation d'une cavité au cœur des particules de ZnS après sulfuration.

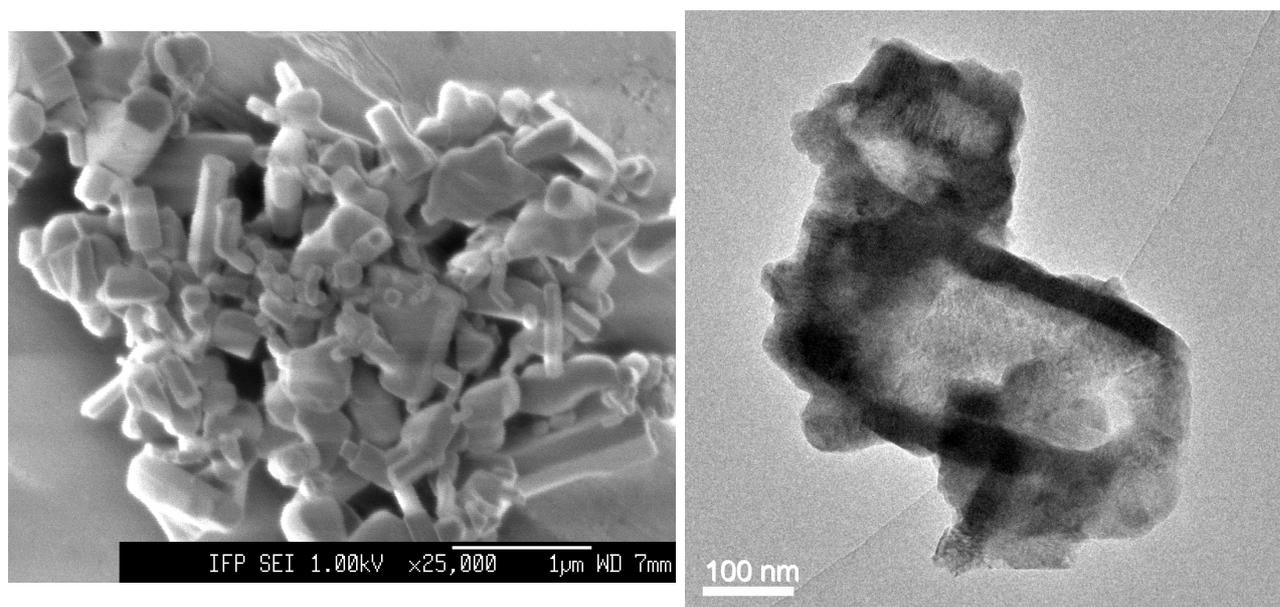


Figure 15 : Clichés MEB et MET de particules de ZnO commercial (a) avant et (b) après sulfuration à 310°C et $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar ($\alpha = 0,9$).

Annexe 10

Fiches JCPDS des phases ZnO, ZnS hexagonal et ZnS cubique

Pattern : 00-036-1451		Radiation = 1.540600																																																																																																																																												
ZnO Zinc Oxide <i>Also called:</i> chinese white, zinc white, Zincite, syn		<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;"><i>d</i> (Å)</th> <th style="text-align: left;"><i>i</i></th> <th style="text-align: left;"><i>h</i></th> <th style="text-align: left;"><i>k</i></th> <th style="text-align: left;"><i>l</i></th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>2.81430</td><td>57</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>2.60332</td><td>44</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>2.47592</td><td>100</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.91114</td><td>23</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.62472</td><td>32</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.47712</td><td>29</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.40714</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>1.37818</td><td>23</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.35825</td><td>11</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.30174</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>1.23801</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>1.18182</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.09312</td><td>7</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.06384</td><td>3</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>1.04228</td><td>6</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>1.01595</td><td>4</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.98464</td><td>2</td><td>2</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.97663</td><td>5</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.95561</td><td>1</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.93812</td><td>3</td><td>3</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.90694</td><td>8</td><td>2</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>0.88256</td><td>4</td><td>3</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.86768</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>0.83703</td><td>3</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>0.82928</td><td>1</td><td>2</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.82370</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>0.81247</td><td>3</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td></tr> </tbody> </table>	<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2.81430	57	1	0	0	2.60332	44	0	0	1	2.47592	100	1	0	0	1.91114	23	1	0	0	1.62472	32	1	0	0	1.47712	29	1	0	0	1.40714	4	0	0	1	1.37818	23	1	0	0	1.35825	11	2	0	0	1.30174	2	0	0	1	1.23801	4	0	0	1	1.18182	1	1	0	0	1.09312	7	2	0	0	1.06384	3	0	0	1	1.04228	6	0	0	1	1.01595	4	1	1	0	0.98464	2	2	1	0	0.97663	5	1	0	0	0.95561	1	2	0	0	0.93812	3	3	0	0	0.90694	8	2	0	1	0.88256	4	3	0	0	0.86768	1	0	0	1	0.83703	3	0	0	1	0.82928	1	2	1	0	0.82370	2	2	0	1	0.81247	3	2	0	2
<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>																																																																																																																																										
2.81430	57	1	0	0																																																																																																																																										
2.60332	44	0	0	1																																																																																																																																										
2.47592	100	1	0	0																																																																																																																																										
1.91114	23	1	0	0																																																																																																																																										
1.62472	32	1	0	0																																																																																																																																										
1.47712	29	1	0	0																																																																																																																																										
1.40714	4	0	0	1																																																																																																																																										
1.37818	23	1	0	0																																																																																																																																										
1.35825	11	2	0	0																																																																																																																																										
1.30174	2	0	0	1																																																																																																																																										
1.23801	4	0	0	1																																																																																																																																										
1.18182	1	1	0	0																																																																																																																																										
1.09312	7	2	0	0																																																																																																																																										
1.06384	3	0	0	1																																																																																																																																										
1.04228	6	0	0	1																																																																																																																																										
1.01595	4	1	1	0																																																																																																																																										
0.98464	2	2	1	0																																																																																																																																										
0.97663	5	1	0	0																																																																																																																																										
0.95561	1	2	0	0																																																																																																																																										
0.93812	3	3	0	0																																																																																																																																										
0.90694	8	2	0	1																																																																																																																																										
0.88256	4	3	0	0																																																																																																																																										
0.86768	1	0	0	1																																																																																																																																										
0.83703	3	0	0	1																																																																																																																																										
0.82928	1	2	1	0																																																																																																																																										
0.82370	2	2	0	1																																																																																																																																										
0.81247	3	2	0	2																																																																																																																																										
Lattice : Hexagonal S.G. : P63mc (186)	Mol. weight = 81.38 Volume [CD] = 47.62 Dx = 5.675																																																																																																																																													
a = 3.24982 c = 5.20661	Z = 2																																																																																																																																													
Additional Patterns: To replace 00-005-0664 (5). See PDF 01-075-1526. Color: Colorless. General Comments: The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). Powder Data: References to other early patterns may be found in reference (5). Polymorphism/Phase Transition: A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). Sample Source or Locality: The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania, USA. Temperature of Data Collection: The approximate temperature of data collection was 299 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.																																																																																																																																														
McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettliger, L., Hubbard, C., Powder Diffraction, volume 1, page 76 (1986) CAS Number: 1314-13-2																																																																																																																																														
Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F27=130(0.0070,29)		Filter : Monochromator crystal d-sp : Diffractometer																																																																																																																																												

Pattern : 04-008-7254		Radiation = 1.540600				
ZnS		<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Zinc Sulfide		3.31056	999	1	0	0
Wurtzite, syn		3.13035	612	0	0	2
		2.92659	938	1	0	1
		2.27463	397	1	0	2
		1.91135	615	1	1	0
		1.76541	592	1	0	3
		1.66598	88	2	0	0
		1.63130	361	1	1	2
		1.60029	111	2	0	1
		1.56518	10	0	0	4
		1.46329	57	2	0	2
		1.41500	9	1	0	4
		1.29686	155	2	0	3
		1.26127	51	2	1	0
		1.22701	63	2	1	1
		1.21096	16	1	1	4
		1.17117	98	1	0	5
		1.16189	40	2	1	2
		1.13727	3	2	0	4
		1.10352	58	3	0	0
		1.07315	133	2	1	3
		1.04345	9	0	0	6
		1.04074	53	3	0	2
		0.99861	51	2	1	5
		0.99519	14	1	0	6
		0.97734	2	2	1	4
		0.97553	1	3	0	3
		0.95668	34	2	2	0
		0.91818	16	3	1	0
		0.91586	40	1	1	6
		0.91403	38	2	2	2
		0.90847	17	3	2	1
		0.90189	3	3	3	4
		0.88702	72	2	1	5
		0.88070	49	2	0	6
		0.88106	16	3	0	7
		0.86343	7	1	1	7
		0.84043	64	3	1	3
		0.82764	6	3	0	5
		0.82764	6	4	0	1
		0.82050	6	4	0	4
		0.81565	2	2	2	1
		0.80137	12	2	2	0
		0.80014	7	4	0	2
Lattice : Hexagonal S.G. : P63mc (186) a = 3.82270 c = 6.26070 Z = 2		Mol. weight = 97.44 Volume [CD] = 79.23 Dx = 4.084 Mcor = 3.42				
ANX: AX, LPF Collection Code: 1901801. Temperature of Data Collection: 295 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.						
Calculated from LPF using POWD-12++ Kisi E.H., Elcombe M.M., Acta Crystallogr., Sec. C., volume 45, page 1867 (1989)						
Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 SS:FOM : F30=1000(0.0000,31)		Filter : d-sp : Calculated spacings				

Pattern : 01-071-5975		Radiation = 1.540600				
ZnS Zinc Sulfide Sphalerite, syn		d (Å) 3.19741 2.70850 1.91520 1.63399 1.56175 1.35195 1.24974 1.21198 1.10574 1.04950 0.96760 0.91564 0.90283 0.86650 0.82808 0.81664	I 999 87 508 300 17 52 88 13 96 53 28 59 3 49 21 1	h 1 0 0 0 0 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 6	k 1 0 0 1 0 0 0 0 0 1 4 2 4 2 2 2 2	l 1 0 0 1 0 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 0 2
Lattice : Face-centered cubic S.G. : F-43m (216) a = 5.41700		Mol. weight = 97.44 Volume [CD] = 158.96 Dx = 4.072				
Z = 4		Mcor = 8.49				
ANX: AX. Delete duplicate: Delete: ICSD 2008/1 version removed this collection code. See PDF 01-077-2100 SK 1/09. ICSD Collection Code: 77089. Calculated Pattern Original Remarks: With anharmonic model R=0.0118. Cell at 423 K: 5.422, U(Zn)=.001630, U(S)=.001290, R=0.0194. Temperature of Data Collection: 295 K. Wyckoff Sequence: c a (F4-3M). Data collection flag: Ambient.						
Calculated from ICSD using POWD-12++ Rabadanov, M.Kh., Loshmanov, A.A., Shaldin, Yu.V., Kristallografiya, volume 42, page 649 (1997)						
Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F16=1000(0.0000,16)		Filter : d-sp : Calculated spacings				

Annexe 11

Diffraction des électrons sur une particule de ZnO co-précipité sulfurée

La Figure 16 présente une image MET d'une particule de ZnO co-précipité presque entièrement sulfurée et la figure de diffraction associée. Les tâches de diffraction témoignent d'une orientation des particules de ZnS.

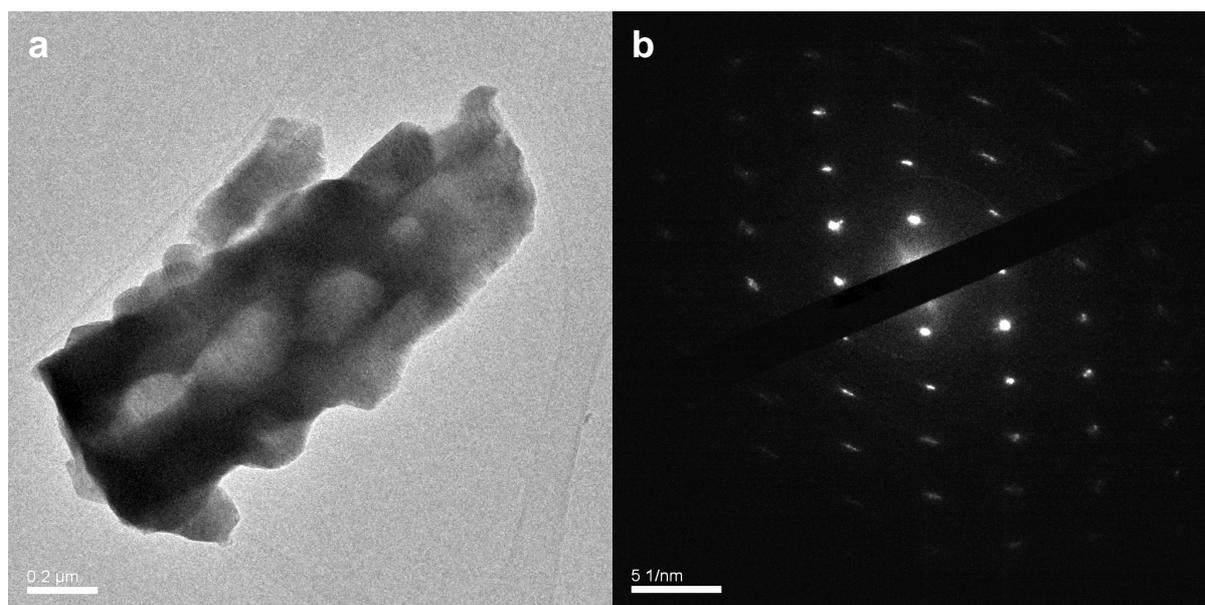


Figure 16 : (a) Image MET d'une particule de ZnO co-précipité presque entièrement sulfurée ($\alpha = 0,9$) à 490°C, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,05$ bar. (b) Figure de diffraction de la particule entière.

Annexe 12

Test du $\phi.S_m$ pour l'échantillon de ZnO co-précipité

Les valeurs des rapports des vitesses de sulfuration $d\alpha/dt$ mesurées après et avant un décrochement en température pour la sulfuration de l'échantillon de ZnO co-précipité sont reportées, en fonction de α , sur la Figure 17.

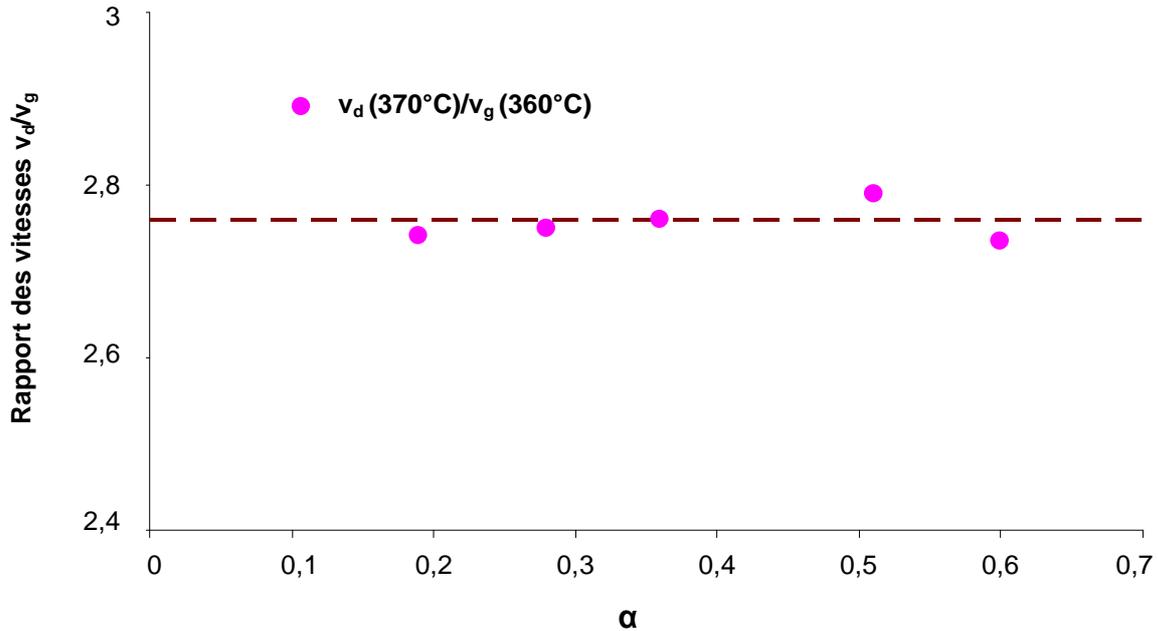


Figure 17 : Rapports des vitesses de sulfuration du ZnO co-précipité après et avant les décrochements de 360 à 370°C en fonction de α pour $P(H_2S) = 0,05$ bar.

Les résultats sur la Figure 17 montrent que les rapports de vitesse sont pratiquement égaux sur le domaine de α exploré (0,2-0,6). Par conséquent, l'équation $v = \phi.S_m$ et l'hypothèse de l'étape limitante semblent valides pour la réaction de sulfuration de ZnO sur le domaine de α exploré.

Annexe 13

Détail sur la prise en compte du retour à l'équilibre pour un cas mixte

Soit un cas mixte de diffusion et de réaction d'interface interne tel que représenté sur la Figure 18.

A l'interface interne : $Z \rightarrow C_1$

Dans la zone de diffusion : $C_1 \rightarrow C_2$

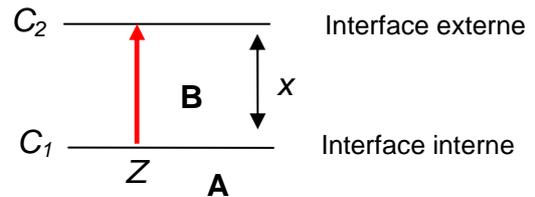


Figure 18 : Schéma représentant un cas mixte de diffusion et d'interface interne avec C_1 et C_2 les concentrations aux interfaces, x l'épaisseur de la zone de diffusion dans la phase B, et Z un intermédiaire réactionnel présent dans la phase A qui réagit à l'interface interne.

Les vitesses de l'étape de diffusion et de l'étape se déroulant à l'interface interne peuvent respectivement s'écrire de la manière suivante, S étant l'interface interne :

$$v_D = \phi_D S_D \quad \text{avec} \quad \phi_D = \frac{D(C_1 - C_2)}{l_0} \quad \text{et} \quad S_D = \frac{l_0 S}{x}$$

$$v_D = \frac{D}{x} (C_1 - C_2) S$$

$$v_{\text{int}} = \phi_{\text{int}} S_{\text{int}} \quad \text{avec} \quad v_{\text{int}} = kZ - k' C_1 \quad \text{et} \quad S_{\text{int}} = S$$

$$v_{\text{int}} = (kZ - k' C_1) S$$

Le bilan de matière à l'interface interne conduit à :

$$\frac{dC_1}{dt} = -v_D + v_{\text{int}}$$

Or la pseudo-stationnarité impose que la concentration en espèce C_1 soit constante au cours du temps, alors :

$$\frac{1}{S} \frac{dC_1}{dt} = -\frac{D}{x} (C_1 - C_2) + kP - k' C_1 = 0$$

$$\frac{1}{S} \frac{dC_1}{dt} = -\left(\frac{D}{x} + k'\right)C_1 + kP + \frac{D}{x}C_2 = 0$$

Le terme $\left(\frac{D}{x}\right)C_1$ varie avec le temps (*via* l'épaisseur de la couche de solide x). Le terme $k'C_1$ (hypothèse de pseudo-stationnarité sur C_1) et le terme kP (isotherme et isobare) ne varient pas avec le temps. Par conséquent, afin de vérifier la pseudo-stationnarité sur C_1 à tout instant, il est nécessaire qu'un autre terme que $\left(\frac{D}{x}\right)C_1$ varie avec le temps, ce terme est donc $\frac{D}{x}C_2$ (qui varie également avec le temps *via* l'épaisseur de la couche de solide x).

Le terme de retour à l'équilibre $\frac{D}{x}C_2$ dans l'expression de la vitesse de diffusion doit par conséquent être pris en compte pour satisfaire l'hypothèse de la pseudo-stationnarité. En revanche, il n'est donc pas nécessaire de garder le terme de retour à l'équilibre dans l'expression de la vitesse d'interface.

Annexe 14

Calcul de la vitesse de réaction pour un régime mixte de diffusion des atomes de zinc et de réaction d'interface externe avec désorption de molécules d'eau

Le cas d'un régime mixte de diffusion des atomes de zinc (étape (4) du paragraphe 1.3. du chapitre 3) et de réaction d'interface externe avec désorption des molécules d'eau (étape (2)) a été résolu, le calcul est détaillé ci-dessous :

Pour le cas de Brouwer n°1 : $[h^\circ] = 2[V''_{Zn\ ext}]$ on a :

(La fonction d'espace correspondant à l'étape i du mécanisme présenté au paragraphe 1.3. du chapitre 3 est notée $S_{m\ i}$.)

$$v_2 = k_2 \theta_{H-s} [O''_{i\ ext}] [h^\circ]^2 S_{m\ 2}$$

$$v_4 = D_{V''Zn} ([V''_{Zn\ ext}] - [V''_{Zn\ int}]) S_{m\ 4}$$

Or $v_2 = v_4$ alors,

$$k_2 \theta_{H-s}^2 [O''_{i\ ext}] [h^\circ]^2 S_{m\ 2} = D_{V''Zn} ([V''_{Zn\ ext}] - [V''_{Zn\ int}]) S_{m\ 4}$$

Or $[O''_{i\ ext}] = [O''_{i\ int}]$ alors,

$$k_2 \theta_{H-s}^2 [O''_{i\ int}] 4[V''_{Zn\ ext}]^2 S_{m\ 2} = D_{V''Zn} [V''_{Zn\ ext}] S_{m\ 4} - D_{V''Zn} [V''_{Zn\ int}] S_{m\ 4}$$

$$K_1 K_3 = \frac{\theta_{H-s}^2 [h^\circ]^2 [V''_{Zn\ ext}]}{P(H_2S)}$$

$$K_1 K_3 = \frac{\theta_{H-s}^2 4[V''_{Zn\ ext}]^3}{P(H_2S)}$$

$$k_2 \frac{K_1 K_3 P(H_2S)}{4[V''_{Zn\ ext}]^3} [O''_{i\ int}] 4[V''_{Zn\ ext}]^2 S_{m\ 2} = D_{V''Zn} [V''_{Zn\ ext}] S_{m\ 4} - D_{V''Zn} [V''_{Zn\ int}] S_{m\ 4}$$

$$k_2 \frac{K_1 K_3 P(H_2S)}{[V''_{Zn\ ext}]} [O''_{i\ int}] S_{m\ 2} = D_{V''Zn} [V''_{Zn\ ext}] S_{m\ 4} - D_{V''Zn} [V''_{Zn\ int}] S_{m\ 4}$$

$$[O''_{i\ int}] = K_6 K_8^{1/2}$$

$$k_2 \frac{K_1 K_3 P(H_2S)}{[V''_{Zn\ ext}]} K_6 K_8^{1/2} S_{m\ 2} = D_{V''Zn} [V''_{Zn\ ext}] S_{m\ 4} - D_{V''Zn} [V''_{Zn\ int}] S_{m\ 4}$$

$$k_2 \frac{K_1 K_3 P(H_2S)}{[V''_{Zn\ ext}]} K_6 K_8^{1/2} S_{m\ 2} - D_{V''Zn} [V''_{Zn\ ext}] S_{m\ 4} = -D_{V''Zn} [V''_{Zn\ int}] S_{m\ 4}$$

$$[V''_{Zn\text{int}}] = \frac{1}{K_7 K_8^{1/2}}$$

$$k_2 \frac{K_1 K_3 P(H_2 S)}{[V''_{Zn\text{ext}}]} K_6 K_8^{1/2} S_{m_2} - D_{V''Zn} [V''_{Zn\text{ext}}] S_{m_4} = -D_{V''Zn} K_7^{-1} K_8^{-1/2} S_{m_4}$$

$$D_{V''Zn} [V''_{Zn\text{ext}}]^2 S_{m_4} - D_{V''Zn} K_7^{-1} K_8^{-1/2} S_{m_4} [V''_{Zn\text{ext}}] - k_2 \frac{K_1 K_3 P(H_2 S)}{[V''_{Zn\text{ext}}]} K_6 K_8^{1/2} S_{m_2} = 0$$

Résolution d'une équation du second degré :

$$\Delta = D_{V''Zn}^2 K_7^{-2} K_8^{-1} S_{m_4} + 4k_2 K_1 K_3 P(H_2 S) K_6 K_8^{1/2} S_{m_2} D_{V''Zn} S_{m_4}$$

$$[V''_{Zn\text{ext}}] = \frac{D_{V''Zn} K_7^{-1} K_8^{-1/2} + \sqrt{\Delta}}{2 D_{V''Zn} S_{m_4}}$$

$$v_{2,4} = k_2 \frac{K_1 K_3 P(H_2 S)}{[V''_{Zn\text{ext}}]} K_6 K_8^{1/2} S_{m_2}$$

$$v_{2,4} = k_2 \frac{K_1 K_3 P(H_2 S) K_6 K_8^{1/2} S_{m_2} 2 D_{V''Zn} S_{m_4}}{D_{V''Zn} K_7^{-1} K_8^{-1/2} + \sqrt{D_{V''Zn}^2 K_7^{-2} K_8^{-1} S_{m_4} + 4k_2 K_1 K_3 P(H_2 S) K_6 K_8^{1/2} S_{m_2} D_{V''Zn} S_{m_4}}}$$

Le cas de Brouwer n°2 : $[h^\circ] = 2[O''_{i\text{ext}}]$ mène à la même expression de vitesse $v_{2,4}$.

Cette loi de vitesse obtenue ne permet pas d'ajuster correctement les variations de la vitesse expérimentale avec $P(H_2 S)$. Ce cas mixte n'a donc pas été retenu.

Annexe 15

Calcul des fonctions S_m utilisées dans la loi de vitesse de la réaction de sulfuration de ZnO

Développement externe avec étape limitante d'interface externe sur une particule cylindrique

Dans le cas d'un **développement externe** avec une étape limitante d'**interface externe** sur une particule **cylindrique**, l'expression de la fonction S_m s'obtient par le calcul suivant :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \cdot S_m(\alpha)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{G_D s(t)}{n_0}$$

avec $G_D = 1$ car l'étape limitante se déroule à la surface de ZnS (2D)

$s(t)$ la surface du cylindre

n_0 la quantité initiale de ZnO

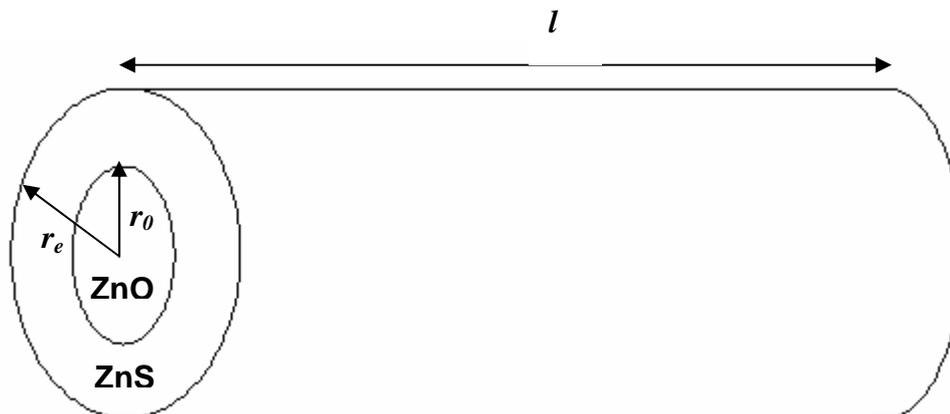


Figure 19 : Schéma représentant un bâtonnet cylindrique de ZnO partiellement sulfurée, r_e étant le rayon externe de la particule sulfurée et r_0 , le rayon initial du bâtonnet de ZnO.

Par conséquent, en considérant la géométrie de la particule représentée sur la Figure 19 :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{2\pi r_e l}{n_0} \quad \text{Equation 1}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{n_0 V_{mZnO}} \left(\frac{-dV_A}{dt} \right)$$

$$\text{or } V_{ZnO} = V_0 - V_{ZnS}$$

$$V_{ZnO} = l\pi r_0^2 - l\pi(r_e^2 - r_0^2)$$

$$V_{ZnO} = l\pi(2r_0^2 - r_e^2)$$

$$\text{donc } \frac{d\alpha}{dt} = \frac{\pi l}{n_0 V_{mZnO}} \left(\frac{dr_e^2}{dt} \right)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\pi l 2r_e}{n_0 V_{mZnO}} \left(\frac{dr_e}{dt} \right) \quad \text{Equation 2}$$

Par analogie entre les Equations 1 et 2 alors :

$$\phi = \frac{1}{V_{mZnO}} \left(\frac{dr_e}{dt} \right)$$

$$dr_e = \phi V_{mZnO} dt$$

$$r_e - r_0 = \phi V_{mZnO} t$$

$$r_e = r_0 \left(1 + \frac{\phi V_{mZnO} t}{r_0} \right)$$

En remplaçant l'expression de r_e dans l'Equation 1 on trouve :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{2\pi l}{n_0} r_0 \left(1 + \frac{\phi V_{mZnO} t}{r_0} \right) \quad \text{Equation 3}$$

En intégrant on trouve :

$$\alpha = \int_0^t \phi \frac{2\pi l}{n_0} r_0 \left(1 + \frac{\phi V_{mZnO} t}{r_0} \right) dt$$

$$\alpha = \left[\left(\phi \frac{2\pi l}{n_0} r_0 \frac{r_0}{2\phi V_{mZnO}} \left(1 + \frac{\phi V_{mZnO} t}{r_0} \right) \right)^2 \right]_0^t$$

$$\alpha = \left(\frac{\pi l r_0^2}{n_0 V_{mZnO}} \left(1 + \frac{\phi V_{mZnO} t}{r_0} \right) \right)^2 - 1$$

$$(\alpha + 1)^{1/2} = \frac{\pi l r_0^2}{n_0 V_{mZnO}} \left(1 + \frac{\phi V_{mZnO} t}{r_0} \right)$$

$$\frac{\pi l r_0}{n_0} \left(1 + \frac{\phi V_{mZnO} t}{r_0} \right) = \frac{V_{mZnO} (\alpha + 1)^{1/2}}{r_0} \quad \text{Equation 4}$$

A partir des Equations 3 et 4 on obtient alors l'expression de la fonction S_m pour une étape limitante d'interface externe pour une particule cylindrique avec développement externe :

$$S_m = \frac{2V_{mZnO}}{r_0} (1 + \alpha)^{1/2}$$

Développement externe avec étape limitante de diffusion sur une particule sphérique

Dans le cas d'un **développement externe** avec une étape limitante de **diffusion** sur une particule **sphérique**, l'expression de la fonction S_m s'obtient par le calcul suivant :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \cdot S_m (\alpha)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{G_D s(t)}{n_0}$$

avec $G_D = \frac{l_0 r_e}{r_0 (r_e - r_0)}$ car l'étape limitante se déroule dans la couche de ZnS (3D)

$s(t)$ la surface du cylindre

n_0 la quantité initiale de ZnO

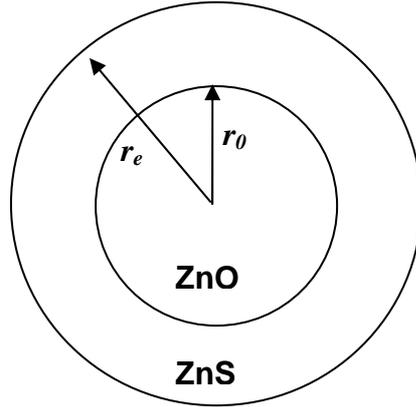


Figure 20 : Schéma représentant une particule sphérique de ZnO partiellement sulfurée, r_e étant le rayon externe de la particule sulfurée et r_0 , le rayon initial de la particule de ZnO.

Par conséquent, en considérant la géométrie de la particule représentée sur la Figure 20 :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{r_e l_0}{r_0 (r_e - r_0)} \frac{4\pi r_0^2}{n_0}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{r_e l_0}{(r_e - r_0)} \frac{4\pi r_0}{n_0} \quad \text{Equation 5}$$

$$\text{or } \alpha = \frac{V_{ZnS} V_{mZnO}}{V_{mZnS} V_0} = \frac{V_{ZnS}}{z V_0} \quad \text{avec } V_{ZnS} = \frac{4}{3}\pi(r_e^3 - r_0^3) \text{ et } V_0 = \frac{4}{3}\pi r_0^3$$

$$\text{donc } z\alpha = \frac{r_e^3}{r_0^3} - 1$$

$$r_0 (z\alpha + 1)^{1/3} = r_e$$

En remplaçant l'expression de r_e dans l'Equation 5, une expression de la vitesse en fonction du degré d'avancement est obtenue :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{r_0^2 (z\alpha + 1)^{1/3} l_0}{(r_0 (z\alpha + 1)^{1/3} - r_0)} \frac{4\pi}{n_0}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{r_0 (z\alpha + 1)^{1/3} l_0}{((z\alpha + 1)^{1/3} - 1)} \frac{4\pi}{n_0} \quad \text{Equation 6}$$

$$\text{or } V_{mZnO} = \frac{V_{ZnO}}{n_0(1-\alpha)}$$

$$V_{ZnO} = \frac{4}{3}\pi r_0^3 - \frac{4}{3}\pi(r_e^3 - r_0^3)$$

$$V_{ZnO} = \frac{4}{3}\pi(2r_0^3 - r_e^3)$$

$$\text{alors } n_0 = \frac{\frac{4}{3}\pi(2r_0^3 - r_e^3)}{V_{mZnO}(1-\alpha)}$$

En injectant l'expression de n_0 dans l'Equation 6, l'expression suivante de la vitesse est obtenue :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{r_0(z\alpha+1)^{1/3} l_0}{((z\alpha+1)^{1/3} - 1)} \frac{V_{mZnO}(1-\alpha)4\pi}{\frac{4}{3}\pi(2r_0^3 - r_e^3)}$$

$$\text{or } r_0^3(\alpha+1) = r_e^3$$

$$\text{alors } \frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{3r_0(z\alpha+1)^{1/3} l_0}{((z\alpha+1)^{1/3} - 1)} \frac{V_{mZnO}(1-\alpha)}{(2r_0^3 - r_0^3(\alpha+1))}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{3(z\alpha+1)^{1/3} l_0}{((z\alpha+1)^{1/3} - 1)} \frac{V_{mZnO}(1-\alpha)}{r_0^2(1-\alpha)}$$

On en déduit alors l'expression de la fonction S_m pour une étape limitante de diffusion pour une particule sphérique avec développement externe :

$$S_m = \frac{3V_{mZnO}(z\alpha+1)^{1/3} l_0}{r_0^2((z\alpha+1)^{1/3} - 1)}$$

Développement externe avec étape limitante d'interface externe sur une particule sphérique

Dans le cas d'un **développement externe** avec une étape limitante d'**interface externe** sur une particule **sphérique**, l'expression de la fonction S_m s'obtient par le calcul suivant :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \cdot S_m(\alpha)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{G_D s(t)}{n_0}$$

avec $G_D = 1$ car l'étape limitante se déroule à la surface de ZnS (2D)

$s(t)$ la surface du cylindre

n_0 la quantité initiale de ZnO

Par conséquent, en considérant la géométrie de la particule représentée sur la Figure 20 :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{4\pi r_e^2}{n_0} \quad \text{Equation 7}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{n_0 V_{mZnO}} \left(\frac{-dV_A}{dt} \right)$$

$$\text{or } V_{ZnO} = V_0 - V_{ZnS}$$

$$V_{ZnO} = \frac{4}{3} \pi r_0^3 - \frac{4}{3} \pi (r_e^3 - r_0^3)$$

$$V_{ZnO} = \frac{4}{3} \pi (2r_0^3 - r_e^3)$$

$$\text{donc } \frac{d\alpha}{dt} = \frac{4\pi}{3n_0 V_{mZnO}} \left(\frac{dr_e^3}{dt} \right)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{4\pi r_e^2}{n_0 V_{mZnO}} \left(\frac{dr_e}{dt} \right) \quad \text{Equation 8}$$

Par analogie entre l'Equation 7 et 8 on obtient :

$$\phi = \frac{1}{V_{mZnO}} \left(\frac{dr_e}{dt} \right)$$

$$dr_e = \phi V_{mZnO} dt$$

$$r_e - r_0 = \phi V_{mZnO} t$$

$$r_e = r_0 \left(1 + \frac{\phi V_{mZnO} t}{r_0} \right)$$

En remplaçant l'expression de r_e dans l'Equation 7 on trouve :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{4\pi}{n_0} r_0^2 \left(1 + \frac{\phi V_{mZnO} t}{r_0} \right)^2 \quad \text{Equation 9}$$

En intégrant on trouve :

$$\alpha = \int_0^t \phi \frac{4\pi}{n_0} r_0^2 \left(1 + \frac{\phi V_{mZnO} t}{r_0} \right)^2 dt$$

$$\alpha = \left[\left(\phi \frac{4\pi}{n_0} r_0^2 \frac{r_0}{3\phi V_{mZnO}} \left(1 + \frac{\phi V_{mZnO} t}{r_0} \right) \right)^3 \right]_0^t$$

$$\alpha = \left(\frac{4\pi r_0^3}{3n_0 V_{mZnO}} \left(1 + \frac{\phi V_{mZnO} t}{r_0} \right) \right)^3 - 1$$

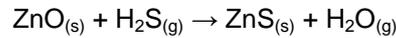
$$(\alpha + 1)^{2/3} = \frac{4\pi r_0^3}{3n_0 V_{mZnO}} \left(1 + \frac{\phi V_{mZnO} t}{r_0} \right)^2$$

$$\frac{4\pi r_0^2}{n_0} \left(1 + \frac{\phi V_{mZnO} t}{r_0} \right)^2 = \frac{3V_{mZnO} (\alpha + 1)^{2/3}}{r_0} \quad \text{Equation 10}$$

A partir des Equations 10 et 9 on obtient alors l'expression de la fonction S_m pour une étape limitante d'interface externe pour une particule sphérique avec développement externe :

$$S_m = \frac{3V_{mZnO}}{r_0} (1 + \alpha)^{2/3}$$

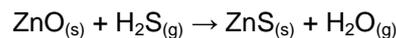
Résumé – Parmi les biocarburants de deuxième génération, la chaîne "Biomass To Liquid" vise à convertir les résidus agricoles en carburant. Cette voie suppose une première étape de gazéification de la biomasse en un gaz de synthèse, mélange de CO et H₂. Ce gaz doit ensuite être désulfuré, afin de ne pas endommager le catalyseur Fischer-Tropsch, à l'aide d'oxydes métalliques tel que l'oxyde de zinc, qui se sulfure selon la réaction suivante :



A l'heure actuelle, aucune étude ne décrit les mécanismes de la réaction. Le but de ce travail a donc été d'identifier les différentes étapes du mécanisme de sulfuration, puis d'établir une loi de vitesse de réaction.

L'étude cinétique a été réalisée par thermogravimétrie. La formation de cavités au cœur des particules sulfurées a été observée par MEB et MET, mettant en évidence une croissance externe de la phase de ZnS. Un mécanisme de sulfuration en huit étapes élémentaires a été proposé avec diffusion des atomes de zinc et d'oxygène de l'interface interne ZnO/ZnS vers la surface externe du ZnS formé. Le régime limitant de la réaction a été déterminé *via* l'étude de l'influence des pressions partielles de H₂S et de H₂O sur la vitesse de la réaction. Un régime mixte sur la base de deux étapes élémentaires a été envisagé et retenu : une réaction d'interface externe avec désorption de molécules d'eau et la diffusion des atomes d'oxygène. La formation de cavités à l'interface interne ZnO/ZnS entraînant une diminution de la surface de contact entre les phases ZnO et ZnS a été mise en évidence, phénomène probablement à l'origine du ralentissement de la réaction observé sur les courbes cinétiques. Cette diminution de la surface de l'interface a été modélisée à l'aide d'un modèle de germination-croissance isotrope (hypothèses de Mampel) de cavités, afin de prendre en compte ce phénomène dans la loi de vitesse de réaction. Une très bonne adéquation entre les vitesses calculées et expérimentales a été obtenue.

Abstract – Among the second generation biofuels processes, the "Biomass To Liquid" process aims at turning agricultural wastes into fuels. This process comprises a first step of feed gasification into a synthesis gas, composed of CO and H₂. Sulfur compounds such as H₂S are also present in the synthesis gas and must be removed, in order to prevent Fischer-Tropsch catalyst poisoning. Deep desulfurization is achieved with metal oxides such as zinc oxide, which reacts with H₂S according to the reaction:



Nevertheless, to our knowledge, most of the studies found in the literature do not describe accurately the mechanism involved at a crystal scale. The aim of this work was to determine the elementary steps of the ZnO sulfidation reaction, and *in fine* to establish a kinetic rate model in agreement with the proposed mechanism.

The sulfidation reaction has been studied through thermogravimetric experiments. SEM and TEM characterizations of sulfided ZnO have revealed the presence of voids inside the particles, that evidence an external growth of ZnS phase. A sulfidation mechanism with eight elementary steps has been proposed, based on zinc and oxygen diffusion through the ZnS layer from the internal ZnO/ZnS interface to the ZnS surface. The rate determining step of the reaction was determined from the study of the influence of H₂S and H₂O partial pressures on the reaction rate. A "mixed kinetics" based on two elementary steps was considered: external interface reaction with H₂O desorption and oxygen diffusion. Cavities formation at the internal ZnO/ZnS interface leading to a decreasing contact zone between ZnO and ZnS phases might be responsible for the reaction rate blocking observed on the kinetic curves. This decreasing surface area of the interface was reproduced by model of nucleation-isotropic growth (Mampel hypotheses) of cavities in order to take into account this phenomenon into the kinetic law. Very good agreement was observed between calculated and experimental reaction rates.