HAL
open science

Etude des propriétés de regénération par voie oxydante d'oxydes métalliques sulfurés

Vincent Girard

To cite this version:

Vincent Girard. Etude des propriétés de regénération par voie oxydante d'oxydes métalliques sulfurés. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : 2012LYO10212 . tel-00944308

HAL Id: tel-00944308

https://theses.hal.science/tel-00944308

Submitted on 10 Feb 2014

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.

N° d'ordre 212-2012 Année 2012

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE LYON

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 29 Octobre 2012

par

M. Vincent Girard

ÉTUDE DES PROPRIETES DE REGENERATION PAR VOIE OXYDANTE D'OXYDES METALLIQUES SULFURES

Directeur de thèse : M. Christophe Geantet
Promoteurs de thèse : M. Arnaud Baudot, Mme Delphine Bazer-Bachi et M. David Chiche

JURY :

Président	M. Stéphane Daniele	Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1
Rapporteur	M. Igor Bezverkhyy	Chargé de Recherche CNRS, LICB
Rapporteur	M. Georges Calas	Professeur, Université Pierre et Marie Curie
Examinateur	M. Marc-Antoine Lelias	Ingénieur de recherche, AXENS
Directeur de thèse	M. Christophe Geantet	Directeur de Recherche CNRS, IRCELyon
Encadrant de thèse	M. Arnaud Baudot	Ingénieur de recherche, IFP Energies nouvelles

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. François-Noël GILLY**
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe LALLE
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur Germain GILLET
Secrétaire Général	M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Administrateur provisoire : M. le Professeur G. KIRKORIAN
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA.
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. FARGE

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. le Professeur F. De MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. FLEURY
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme le Professeur H. PARROT
Département GEP	Directeur : M. N. SIAUVE
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : Mme S. FLECK
Département Sciences de la Terre	Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. C. COLLIGNON
Observatoire de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. P. FOURNIER
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. C. VITON
Institut Universitaire de Formation des Maîtres	Directeur : M. R. BERNARD
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : Mme la Professeure V. MAUME-DESCHAMPS

RESUME en français
Les procédés XTL de production de carburants de synthèse basés sur la réaction Fischer-Tropsch ainsi que les centrales IGCC représentent des alternatives attractives à la production d'énergie future. Ces deux technologies mettent en œuvre des gaz de synthèse contenant des impuretés dont H_2S. Afin de protéger les unités de la corrosion et les catalyseurs Fischer-Tropsch de l'empoisonnement, il est nécessaire de désulfurer ce gaz à l'aide d'oxydes métalliques, tel que ZnO, qui se sulfurent de façon quasi irréversible. Cette étape peut engendrer de larges quantités de déchets solides. La régénération *in-situ* par voie oxydante des matériaux sulfurés a pour but de permettre le retour à la phase oxyde puis à sa réutilisation. C'est une voie prometteuse vers un procédé plus efficient. Cependant la formation de sulfates réfractaires durant la régénération impose une importante élévation de la température afin de pouvoir les décomposer. La recherche de solution conduisant à un abaissement de la température de régénération est donc nécessaire. Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de la sulfuration et de la régénération d'oxydes simples et composés. Les oxydes simples étudiés ont été sélectionnés à la suite d'une étude thermodynamique puis expérimentale. L'identification des réactivités singulières de ZnO et MoO_3 a conduit à la formulation d'oxydes composés. En particulier, l'oxyde mixte $ZnMoO_4$ est régénérable dès 500°C. Des caractérisations *in-situ* ont mis en évidence les rôles de la texture du solide sulfuré et des phases contenant du molybdène dans le processus de régénération. Enfin, une étude réalisée avec un solide mis et forme et sur banc de perçage a permis d'aboutir à l'élaboration de règles de design du solide.

TITRE en anglais
Study of the oxidative regeneration properties of sulphided metal oxides

---

RESUME en anglais
Metal oxide based materials are commonly used for the final desulphurization of syngas in IGCC and Fisher-Tropsch based XTL processes. The formation of large amount of solid waste is a major issue for this process. The *in-situ* oxidative regeneration is a promising way to avoid the waste formation and to enhance process efficiency. However, the formation of refractory metal sulphates during the regeneration process requires an increase of the regeneration temperature, in order to decompose the species and to allow the sorbent regeneration. In this work, we have studied the use of composed metal oxides to decrease the regeneration temperature, and the related physic-chemical phenomena involved. Thermochemical and experimental studies on various single oxides outlined the specific reactivity of ZnO and MoO_3 phases. Consequently a more thorough study on ZnO and MoO_3 composed metal oxides was performed. In particular, it was shown that ZnMoO4, zinc molybdate phase can be regenerated at temperature as low as 500°C. This low regeneration temperature was explained by the sulphided solid texture and the oxidation of the molybdenum species. Finally a shaped $ZnMoO_4$ was synthesized and texted on a lab-scale breakthrough experimental device to validate the concept and give guideline for the design of industrial regenerable sorbent.

DISCIPLINE
Chimie : Sciences des matériaux

MOTS-CLES
oxydes métalliques, gaz de synthèse, désulfuration, régénération, oxydation, zinc, molybdène

---

KEYWORDS
metal oxides, syngas, desulphurisation, regeneration, zinc, molybdenum

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :
Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, 2 avenue Albert Einstein,
69626 Villeurbanne Cedex.
IFP Energies nouvelles, Etablissement de Lyon, Rond-point de l'échangeur de Solaize - BP 3 69360 Solaize - France

Remerciements

Trois ans, ça paraît long mais finalement ça passe très vite. En tout cas cette expérience a été à la fois riche scientifiquement et humainement. Pour cela je souhaiterais remercier toutes les personnes qui ont rendu l'accomplissement de ce travail de thèse possible :

En premier lieu, je souhaite remercier le "Quadriumvirat" qui m'a confié il y a plus de quatre ans les clés de ce travail de thèse. Sincèrement un Grand Merci à Christophe Geantet, mon directeur de thèse ; Arnaud Baudot, Delphine Bazer-Bachi et David Chiche, mes encadrants de thèse. Chacun à votre façon vous m'avez permis d'aboutir aux résultats présentés dans ce manuscrit. Vous m'avez fait partager vos compétences scientifiques et vos remarques judicieuses, vous m'avez ramené dans le droit chemin quand parfois je déviais. Vous m'avez forcé à repousser mes limites. Bref ! Vous avez transformé un étudiant en ingénieur de recherche.

Je souhaite également remercier les gens de l'IFP Energies nouvelles qui m'ont accueilli. Denis Guillaume, directeur de direction Catalyse et Séparation ; Alain Méthivier, chef du département Séparation ; Arnold Lambert qui fût mon maitre de stage lors de ma première visite à l'IFP en 2008.

Je ne peux pas continuer sans saluer les personnes du département Séparation qui m'ont permis de travailler dans la bonne humeur. Il est impossible de citer tous ce que vous m'avez apportés scientifiquement, humainement et sportivement. Néanmoins, je tiens à remercier en particulier Antony Tanguy, Christine Bounie et Jean-Pierre Reyt. Ce fut une joie de travailler avec vous.

Je remercie aussi les personnes de la direction Physique-Analyse pour leur implication dans ce travail de thèse. En particulier, Florent Moreau, Anne-Lise Taleb et Anne-Sophie Gay, pour la microscopie électronique et les cartographies réalisées ; Isabelle Clemençon pour la diffraction des rayons X ; Laurent Lemaitre pour la spectroscopie IR et les expériences d'EXAFS à Hambourg ; Virginie Moizan-Baslé et les gens de la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL à Saclay. Sans vous ce travail n'aurait pas été possible.

Je tiens également à remercier tous les doctorants que j'ai rencontrés au cours de ces trois ans, et avec qui je n'ai jamais dit du mal de mes chefs. En autres, Nabil El-Hadri, Nicolas Noirat, Laure Braconnier, Vincent Gex, Gabriel Couchaux, Edder Garcia, Laure Neveux Stefania Cassiano-Gaspar, Caroline Blondel...

Enfin, je remercie Stéphane Daniele, Igor Bezverkhyy, Georges Calas et Marc-Antoine Lelias pour avoir accepté de faire partie de mon jury et d'examiner ces travaux de thèse.

Sommaire

Introduction générale 11

Chapitre 1 : État de l'art, Objectifs et Méthodologie 15

1 CONTEXTE DE L'ETUDE.....17

1.1 Introduction 17

1.2 Purification des gaz de synthèse..... 18

1.3 Utilisation des masses de captation..... 19

1.4 Régénération des masses de captation sulfurées..... 20

2 LES REACTIONS GAZ-SOLIDE.....21

2.1 Transformation chimique de grains non poreux..... 22

2.2 Transformation au sein d'un agglomérat poreux de grains..... 25

3 PROPRIETES DE SULFURATION ET DE REGENERATION DES OXYDES SIMPLES.....27

3.1 Les études thermodynamiques 27

3.2 La réactivité d'oxydes simples en conditions sulfurantes et sulfo-réductrices 28

3.3 La réactivité d'oxydes simples sulfurés dans les conditions de régénération par voie oxydante . 30

3.4 Les limitations des oxydes simples..... 31

3.5 Conclusions..... 34

4 VERS UNE COMPLEXIFICATION DES SOLIDES : LES OXYDES COMPOSES 34

4.1 Amélioration de la réactivité vis-à-vis de $H_2S(g)$ 35

4.2 Amélioration des propriétés de régénération par voie oxydante..... 37

4.3 Modifications des propriétés texturales et structurales aux cours de cycles de sulfuration-régénération..... 39

4.4 Conclusions..... 41

5 BILAN DE L'ETAT DE L'ART 42

6 OBJECTIF ET METHODOLOGIE PROPOSEE.....43

6.1 Objectif 43

6.2 Présentation de la méthodologie d'étude 43

7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 44

Chapitre 2 : Étude des propriétés thermodynamiques d'oxydes métalliques 51

1 THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE 53

1.1 Fonctions usuelles[7] 53

1.2 Sens d'évolution et équilibre d'une réaction chimique[8] 56

2 HISTORIQUE ET PRESENTATION DES METHODOLOGIES EMPLOYEES.....58

2.1 Calcul des enthalpies libres de réactions 58

2.2 Minimisation de l'énergie de Gibbs 59

2.3 Conclusions.....62

3 METHODOLOGIE DE L'ETUDE.....62

3.1 Diagrammes de prédominance des phases solides de systèmes Me-O-S.....62

3.2 Compositions des phases à l'équilibre pour les systèmes Me-O-S-H 63

4 RESULTATS 65

4.1 Diagrammes de prédominance des phases des systèmes Me-O-S 65

4.2 Compositions des phases à l'équilibre pour les systèmes Me-O-S-H 67

5 CONCLUSIONS.....74

6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 75

Chapitre 3 : Étude des propriétés de sulfuration et de régénération des oxydes simples de cérium, cuivre, fer, manganèse, molybdène et zinc.....77

1 SYNTHESE ET CARACTERISATION DES OXYDES SIMPLES 79

1.1 Synthèse des oxydes simples 79

1.2 Caractérisation et sélection des oxydes simples 80

2 SULFURATION ET REGENERATION DES OXYDES SIMPLES 84

2.1 Mode opératoire 84

2.2 Étude de la réactivité des oxydes simples..... 85

2.3 Conclusions..... 109

3 CARACTERISATIONS *IN-SITU* DE LA REACTIVITE DE ZNO ET MoO_3 LORS DE LA SULFURATION ET DE LA REGENERATION.....110

3.1 Protocoles 110

3.2 Caractérisations in-situ des propriétés de sulfuration et régénération de MoO_3..... 112

3.3 Caractérisations in-situ des propriétés de sulfuration et régénération de ZnO *116*

4 CONCLUSIONS **120**

5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **121**

Chapitre 4 : Étude de la sulfuration et de la régénération des oxydes composés de zinc et molybdène ***123***

1 OXYDES COMPOSES DE ZINC ET MOLYBDENE **125**

1.1 Synthèse des oxydes composés *125*

1.2 Caractérisations des oxydes composés *127*

1.3 Conclusions *130*

2 ÉTUDE DE LA SULFURATION EN CONDITIONS SULFO-REDUCTRICES DES OXYDES COMPOSES **131**

2.1 Influence du mode de synthèse et du rapport molaire Zn/Mo sur la réaction de sulfuration *131*

2.2 Influence du mode de synthèse sur les propriétés structurales et texturales des solides équimolaires sulfurés *136*

2.3 Études des réactions mises en jeu au cours de la sulfuration des solides équimolaires, en conditions sulfo-réductrices *141*

2.4 Proposition de mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de la sulfuration des solides équimolaires, en conditions sulfo-réductrices *146*

2.5 Conclusions *147*

3 ÉTUDE DE LA REGENERATION PAR VOIE OXYDANTE DES SOLIDES SULFURES **149**

3.1 Étude de la régénération par voie oxydante en rampe de température jusqu'à 625°C *149*

3.2 Conclusions de l'étude de la régénération par voie oxydante en rampe de température *155*

3.3 Étude de la régénération par voie oxydante des solides sulfurés en conditions isothermes à 500°C *156*

3.4 Étude des réactions mises en jeu lors de la régénération par voie oxydante en conditions isothermes à 500°C des solides sulfurés équimolaires *163*

3.5 Proposition d'enchaînements réactionnels lors de la régénération par voie oxydante en conditions isothermes à 500°C *171*

3.6 Conclusions de l'étude de la régénération par voie oxydante en conditions isothermes à 500°C des solides équimolaires sulfurés *172*

4 CONCLUSIONS **173**

5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **175**

Chapitre 5 : Perspectives, Mise en forme et Test de cyclage en lite fixe……179

1 MISE EN FORME ET CARACTERISATION DU SOLIDE 182

2 TEST EN LIT FIXE 182

2.1 Protocole de l'étude 182

2.2 Réactivité de $ZnMoO_4$-MF au cours des cycles en banc de perçage 183

2.3 Évolutions des propriétés texturales 187

3 CONCLUSIONS 188

4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 189

Conclusions et Perspectives……...191

Annexes.....195

ANNEXE 1 : PRINCIPE DE MESURES DES THERMOBALANCES ……..……..197

ANNEXE 2 : TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS ……...…….....199

ANNEXE 3 : CARACTERISATIONS DES OXYDES SIMPLES SYNTHETISES MAIS NON ETUDIES ...……208

ANNEXE 4 : ÉTUDE DE LA REDUCTIBILITE DES OXYDES ETUDIES ……...……209

ANNEXE 5 : DECOMPOSITION DES SULFATES ……....213

ANNEXE 6 : SUIVI DE LA FORMATION DE $ZnMoO_4$ PAR DRX *IN-SITU* ……217

ANNEXE 7 : EFFET DE LA MASSE SUR LES VARIATIONS DE MASSES AU COURS DE LA SULFURATION DE OM-[Zn/Mo=50/50] ...……..…….....219

ANNEXE 8 : FICHES JCPDS DES PHASES ETUDIEES ……..……220

ANNEXE 9 : COMMUNICATIONS ……..……..……..231

Introduction générale

Aujourd'hui, l'économie mondiale est fondée en grande partie sur l'utilisation de ressources fossiles, non renouvelables (87% en 2010). Ces ressources telles que le pétrole, le gaz naturel ou le charbon sont abondamment exploitées dans des secteurs variés tels que l'énergie, le transport, la chimie. Ces utilisations aboutissent, en fin de cycle, à la production d'un gaz, le dioxyde de carbone (CO_2), principal gaz à effet de serre (GES) d'origine anthropique. L'excès d'émissions de gaz à effet de serre attribué à l'activité humaine modifie un équilibre naturel et constitue une des principales causes favorisant le changement climatique.

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 le développement des chaînes XTL (pour *X To Liquid*, avec X : Charbon, Biomasse ou Gaz). Ce procédé vise à convertir les résidus agricoles lignocellulosiques, le charbon ou le gaz naturel en hydrocarbure de synthèse[1].

De même la production thermique d'énergie électrique doit répondre simultanément aux impératifs économiques et à des critères liés à la protection de l'environnement de plus en plus stricts. Le développement des prometteuses centrales thermiques à Cycle Combiné à Gazéification Intégrée (notée ensuite selon l'acronyme anglophone IGCC, pour *Integrated Gasification Combined Cycle*) est faite dans ce sens. Par rapport aux centrales thermiques classiques utilisant du gaz naturel, et à quantité d'électricité produite égale, ces centrales auraient une efficacité thermique 50% supérieure et réduiraient de 20% les émissions de CO_2[2].

Ces deux types de procédés mettent en jeu un gaz de synthèse, mélange de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H_2), obtenu par gazéification de la charge carbonée. Ce gaz est ensuite converti en biocarburant *via* la réaction de Fischer-Tropsch[3] (chaîne XTL), ou brûlé dans une turbine à combustion (IGCC)[2].

Le gaz de synthèse produit contient de nombreuses impuretés comme des composés aromatiques, de l'ammoniac, des composés organiques halogénés ou soufrés, tel le sulfure d'hydrogène (H_2S). Ce composé, particulièrement toxique et malodorant, est en outre un poison des catalyseurs Fischer-Tropsch[4] et il participe au phénomène de fragilisation des installations industrielles, en particulier les pales des turbines à gaz des centrales IGCC[5].

Les spécifications de teneur en soufre sont particulièrement sévères, inférieures à 0,05 ppmv pour les chaînes XTL[4,6] et à 1 ppmv pour les centrales IGCC[7]. Actuellement, les procédés industriels permettant d'atteindre ces valeurs reposent sur l'utilisation de masses de captation.

Les masses de captation sont composées d'oxydes métalliques qui vont réagir avec H_2S, de façon quasi-irréversible, pour former un ou des sulfures métalliques, selon la réaction suivante[8] :

$$Me_xO_y(s) + y\ H_2S(g) \rightarrow Me_xS_y(s) + y\ H_2O(g)$$

dans laquelle Me représente un élément métallique.

Ces masses de captation sont utilisées à perte, ce qui pose un certain nombre de problèmes techniques (masse de solide importante, réacteurs volumineux, changements fréquents de solide…). Une solution à ces problèmes serait d'envisager un procédé cyclique avec régénération *in-situ* des masses de captation de H_2S permettant le retour à une forme oxydée du solide puis à sa réutilisation. Plusieurs procédés, mettant en œuvre différents gaz réactifs (O_2, H_2O ou SO_2), sont alors envisageables[8]. Si chacun présente des inconvénients, la régénération par voie oxydante (avec O_2) est la plus aisée à adapter industriellement et a déjà été très étudiée. Les réactions mises en jeu sont telles que[8] :

$$Me_xS_y(s) + y\ O_2(g) \rightarrow Me_xO_Y(s) + y\ SO_2(g)$$

dans laquelle Me représente un élément métallique.

Différents verrous scientifiques identifiés, restent à lever. Nous pouvons citer :

- la formation de phases sulfates réfractaires,
- une température de régénération trop élevée,
- les modifications des propriétés texturales (frittage, variation du volume molaire),
- une perte de réactivité,
- l'éclatement des solides mis en forme.

Comme souligné dans une récente revue bibliographique de Samokhvalov *et al.*[9], les solides développés dans les publications sont d'abord optimisés pour la désulfuration des gaz, la question de la régénération de ces solides ne se posant qu'ensuite. La stratégie d'étude s'apparente alors souvent à une démarche type "essai-erreur", constatant les résultats obtenus selon les différentes formulations testées et/ou les impacts des conditions opératoires lors de la régénération (Température, Pression partielle des gaz réactifs), et s'attardant peu sur les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de la régénération des solides étudiés. A titre d'exemple, dans une étude de Jothimurugesan *et al.*[10], 45 solides ont ainsi été synthétisés et testés. Enfin, la plupart des articles semblent montrer des propriétés particulières de certains systèmes (température d'oxydation des phases sulfurées abaissée par exemple) sans description plus poussée. En particulier, la plupart des études portant sur des oxydes mixtes ou mélanges de phase mettent en évidence des propriétés particulières de certains systèmes (température d'oxydation des phases sulfurées abaissée par exemple) sans description plus poussée.

Les objectifs de ce travail de thèse sont d'identifier les paramètres qui influencent les propriétés des solides et les conditions opératoires et de rationaliser des phénomènes observés. *In fine*, il s'agit de définir les règles de design d'une masse de captation ayant des propriétés de sulfuration (en conditions sulfo-réductrices) et de régénération (en conditions oxydantes) adaptées à une utilisation industrielle.

Dans un premier chapitre, un état de l'art des propriétés de sulfuration et de régénération des oxydes simples et composés sera présenté. Il sera complété par la présentation des objectifs et de la méthodologie employée pour les atteindre. Le second chapitre décrira les résultats obtenus à partir d'une étude thermodynamique réalisée sur les oxydes et sulfures métalliques simples dans les conditions de sulfuration (conditions sulfo-réductrices) et de régénération (conditions oxydantes). Cette étude permettra de proposer une sélection d'oxydes simples dont les propriétés de sulfuration et régénération seront ensuite étudiées expérimentalement. Le troisième chapitre traitera donc des résultats de cette étude expérimentale, ainsi que des caractérisations des matériaux avant et après sulfuration puis régénération. Cette étude permettra d'identifier des oxydes simples présentant une réactivité particulière et qui, une fois mélangés, pourraient avoir une réactivité différente. Dans le quatrième chapitre, les résultats et caractérisations de ces oxydes composés (mélange physique ou phase mixte) seront présentés. Des enchaînements réactionnels seront proposés pour expliquer les éventuelles différences de réactivité. Enfin, un dernier chapitre traitera des effets du cyclage sur le solide et ouvrira des perspectives vers des règles de mises en forme du solide pour une industrialisation éventuelle.

Références bibliographiques

1. Dry, M. E. *Catalysis Today* **2002,** *71* (3–4), 227-241.
2. Shinada, O.; Yamada, A.; Koyama, Y. *Energy Conversion and Management* **2006,** *43* (9-12), 1221-1233.
3. Vallentin, D. *Energy Policy* **2008,** *36* (8), 3198-3211.
4. Tsakoumis, N. E.; Rønning, M.; Borg, Ø.; Rytter, E.; Holmen, A. *Catalysis Today* **2010,** *154* (3–4), 162-182.
5. Jallouli, E. M.; Larpin, J. P.; Lambertin, M.; Colson, J. C. *Oxidation of Metals* **1977,** *11* (6), 335-354.
6. Bartholomew, C. H.; Bowman, R. M. *Applied Catalysis* **1985,** *15* (1), 59-67.
7. Xue, M.; Chitrakar, R.; Sakane, K.; Ooi, K. *Green Chemistry* **2003,** *5*, 529-534.
8. Cheah, S.; Carpenter, D. L.; Magrini-Bair, K. A. *Energy & Fuels* **2009,** *23* (11), 5291-5307.
9. Samokhvalov, A.; Tatarchuk, B. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011,** *13* (8), 3197-3209.
10. Jothimurugesan, K.; Gangwal, S. K. *Development of Advanced Hot-Gas Desulfurization Processes*;FG26-97FT97276--06; Dec 1, 00.

CHAPITRE 1

État de l'art, objectifs et méthodologie

1 CONTEXTE DE L'ETUDE 17

1.1 Introduction 17

1.2 Purification des gaz de synthèse 18

1.3 Utilisation des masses de captation 19

1.4 Régénération des masses de captation sulfurées 20

2 LES REACTIONS GAZ-SOLIDE 21

2.1 Transformation chimique de grains non poreux 22

2.2 Transformation au sein d'un agglomérat poreux de grains 25

3 PROPRIETES DE SULFURATION ET DE REGENERATION DES OXYDES SIMPLES 27

3.1 Les études thermodynamiques 27

3.2 La réactivité d'oxydes simples en conditions sulfurantes et sulfo-réductrices 28

3.3 La réactivité d'oxydes simples sulfurés dans les conditions de régénération par voie oxydante . 30

3.4 Les limitations des oxydes simples 31

3.5 Conclusions 34

4 VERS UNE COMPLEXIFICATION DES SOLIDES : LES OXYDES COMPOSES 34

4.1 Amélioration de la réactivité vis-à-vis de $H_2S(g)$ 35

4.2 Amélioration des propriétés de régénération par voie oxydante 37

4.3 Modifications des propriétés texturales et structurales aux cours de cycles de sulfuration-régénération 39

4.4 Conclusions 41

5 BILAN DE L'ETAT DE L'ART 42

6 OBJECTIF ET METHODOLOGIE PROPOSEE 43

6.1 Objectif 43

6.2 Présentation de la méthodologie d'étude 43

7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 44

La désulfuration du gaz de synthèse peut se faire *via* la réaction de sulfuration d'oxydes métalliques utilisés dans les masses de captation. Elle a été très étudiée. Ainsi, *Swisher et al.*[1] ont répertorié plus de mille publications sur le sujet entre 1975 et 1990. En réduisant l'intervalle entre 1988 et 1990, ces auteurs en dénombrent encore plus de deux cents. L'objectif de ce chapitre n'est pas de présenter l'ensemble de ces articles, mais de mettre en perspective certaines publications et l'état des connaissances et des concepts concernant les propriétés de sulfuration et de régénération des oxydes simples et composés mis en œuvre dans les procédés de désulfuration des gaz de synthèse. Pour conclure ce chapitre, les objectifs de ce travail de thèse et la méthodologie proposée pour les atteindre sont présentés.

1 Contexte de l'étude

1.1 Introduction

Le principe des chaînes XTL (pour *X To Liquid*, avec X : Charbon, Biomasse ou Gaz), représentées sur la Figure 1.1, permet la fabrication d'hydrocarbures de synthèse à partir d'hydrocarbone[2], comme la biomasse non fossile et non destinée à l'industrie agro-alimentaire.

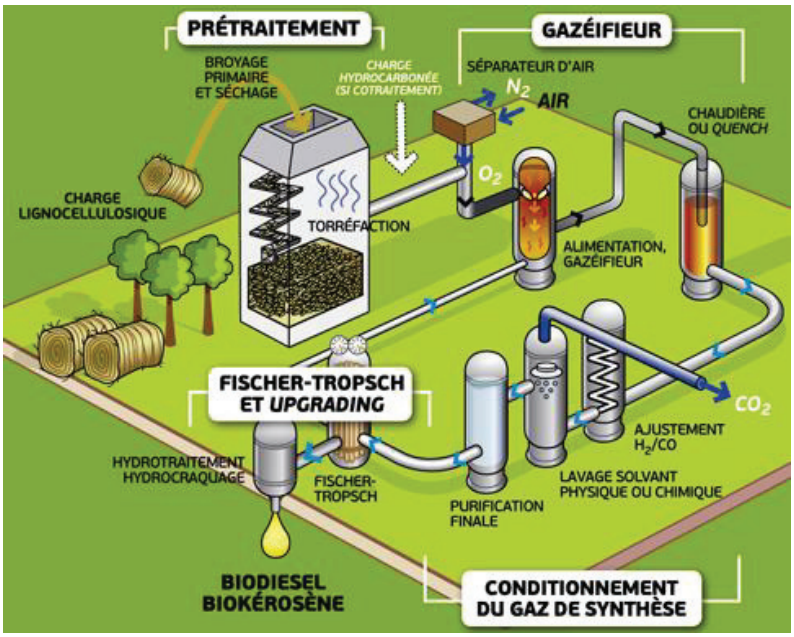


Figure 1.1 : Schéma d'une chaîne XTL (source IFP Energies nouvelles).

Les centrales à Cycle Combiné à Gazéification Intégrée (notées ensuite selon l'acronyme anglophone IGCC, pour *Integrated Gasification Combined Cycle*), schématisées sur la Figure 1.2, permettent la production d'électricité à partir du charbon. Par rapport aux centrales thermiques classiques utilisant du gaz naturel, et à quantité d'électricité produite égale, ces centrales auraient une efficacité thermique 50% supérieure et réduiraient de 20% les émissions de $CO_2(g)$[3].

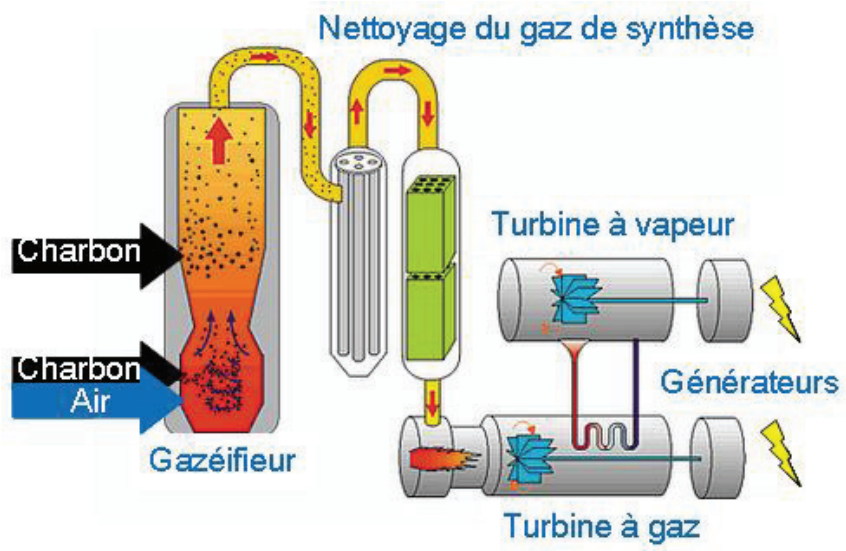


Figure 1.2 : Schéma d'une centrale IGCC (source : Center for Environment, Commerce & Energy).

Ces deux technologies mettent en œuvre une unité de gazéification qui permet la conversion de la charge carbonée en gaz de synthèse, mélange de CO et H_2. Dans la chaîne XTL, le gaz de synthèse est converti en carburant de synthèse *via* la réaction Fischer-Tropsch[4] :

$$(2n+1)\ H_2(g) + n\ CO(g) \rightarrow C_nH_{2n+2}(l) + n\ H_2O(g)$$

Dans les centrales IGCC, le gaz de synthèse est brûlé dans une turbine à gaz qui constitue une première étape de production d'électricité. La chaleur produite permet la création de vapeur, utilisée dans une seconde turbine pour créer, là aussi, de l'électricité.

1.2 Purification des gaz de synthèse

Le gaz de synthèse obtenu par gazéification contient beaucoup d'impuretés comme des composés aromatiques, du sulfure d'hydrogène, de l'ammoniac, des composés organiques halogénés ou soufrés[5]. Certaines impuretés restent dans les cendres tandis que d'autres sont gazeuses. Celle qui nous intéresse ici est le sulfure d'hydrogène, H_2S. Ce composé est particulièrement toxique et malodorant[6]. Quand il est oxydé en $SO_2(g)$, il est à l'origine de pluies acides. Il est très corrosif et combiné à l'hydrogène du gaz de synthèse, il participe au phénomène de fragilisation des installations industrielles, en particulier les pales des turbines à gaz des centrales IGCC[7,8]. Enfin il est susceptible d'empoisonner les catalyseurs Fischer-Tropsch, à base de cobalt ou de fer, à cause de sa chimisorption irréversible sur leurs sites actifs[9]. C'est pourquoi les spécifications de teneur en soufre sont particulièrement sévères, inférieures à 1 ppmv pour les centrales IGCC[8] et à 0,05 ppmv pour les chaînes XTL[10-12].

Afin de fortement réduire la concentration en $H_2S(g)$ dans le gaz de synthèse, une première étape de purification doit être mise en place. Il s'agit généralement de lavages sur solvants par voies chimiques ou physiques.

Les procédés de lavage par solvants chimiques sont basés sur les réactions entre des amines organiques avec $H_2S(g)$ à 50°C. Les produits de ces réactions sont ensuite décomposés thermiquement pour reformer $H_2S(g)$ et régénérer le solvant. Les amines telles que la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine (DEA) ou la méthyldiéthanolamine (MDEA) sont utilisées[5]. Le groupement amine de ces composés réagit avec $H_2S(g)$ *via* une réaction acide-base de ce type :

$$RNH_2(aq) + H_2S(g) \rightarrow RNH_2(aq) + H^+(aq) + HS^-(aq) \rightarrow RNH_3^+(aq) + HS^-(aq)$$

Les procédés de lavage physique par solvants sont basés sur la solubilité de $H_2S(g)$ dans le solvant, cette solubilité augmentant avec la pression partielle de $H_2S(g)$. Les deux principaux procédés, Rectisol et Selexol, utilisent respectivement le méthanol refroidi à -25°C[5] et un solvant organique polaire (oligomères de diméthyl éthers et de polyéthylène glycol)[13].

Cependant ces technologies de purification permettent difficilement d'atteindre des teneurs en $H_2S(g)$ requises pour le bon fonctionnement des unités de synthèse Fischer-Tropsch[14]. Il est donc nécessaire de placer en aval un autre système permettant une désulfuration plus poussée de ces gaz de synthèse. Actuellement, les procédés industriels reposent donc sur l'utilisation de masses de captation.

1.3 Utilisation des masses de captation

Les masses de captation sont composées d'un ou plusieurs oxydes métalliques qui réagissent, de façon quasi-irréversible, avec $H_2S(g)$ pour former le ou les sulfures métalliques correspondant selon la réaction suivante :

$$Me_xO_y(s) + y\ H_2S(g) \rightarrow Me_xS_y(s) + y\ H_2O(g)$$

dans laquelle Me représente un élément métallique.

Actuellement, les masses de captation sont utilisées à perte. Une fois que le solide n'est plus réactif, il est déchargé du réacteur et remplacé par un solide "frais". Compte tenu des teneurs initiales en soufre (jusqu'à 15000 ppmv[15]), des spécifications requises, et des volumes importants de gaz à traiter (environ 100 kg/s[16], pour une centrale IGCC), l'utilisation à perte des masses de captation pose un certain nombre d'inconvénients. En effet une importante quantité de solide impose des réacteurs ayant des dimensions conséquentes, une diminution de cette quantité de solide permet l'utilisation de réacteurs plus petits mais nécessite des renouvellements de solide plus fréquent. Enfin le recyclage du solide usagé doit être envisagé *a posteriori* et effectué *ex-situ*. Une solution à ces problèmes serait d'envisager un procédé cyclique avec régénération *in-situ* des masses de captation de $H_2S(g)$ permettant le retour à une forme oxydée du solide puis à sa réutilisation.

1.4 Régénération des masses de captation sulfurées

Au cours de la régénération des masses de captation sulfurées, des réactions hétérogènes entre un ou plusieurs gaz réactifs et une phase solide sont mises en jeu. L'objectif de cette étape est le retour du sulfure métallique à un oxyde métallique afin que ce dernier soit de nouveau utilisable pour la captation de $H_2S(g)$. Trois différents types de procédés ont été étudiés et sont classés en fonction du gaz réactif.

- *Régénération de masses sulfurées par réaction avec $SO_2(g)$*

Des études récentes ont été réalisées sur les matériaux à base d'oxyde de cérium car la sulfuration de CeO_2 conduit à la formation d'oxysulfate Ce_2O_2S[17,18]. La régénération de Ce_2O_2S avec $SO_2(g)$ et menant à la formation de $S_2(g)$ est très favorable et peu exothermique. La réaction est la suivante[17] :

$$Ce_2O_2S(s) + SO_2(g) \rightarrow 2\ CeO_2(s) + S_2(g)$$

Enfin, la production de soufre élémentaire gazeux, $S_2(g)$, est intéressante car ce gaz peut être séparé par condensation. Le soufre liquide ou solide est facilement stockable, transportable et utilisable dans les usines d'acide sulfurique. Néanmoins, la possible condensation de $S_2(g)$ dans un endroit non désiré du procédé est le problème majeur de cette régénération et doit être évitée.

- *Régénération de masses sulfurées par réaction avec $O_2(g)$*

La régénération par réaction avec $O_2(g)$ est appelée régénération par voie oxydante. Dans le cas de l'oxydation de ZnS la réaction est la suivante[19] :

$$2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g)$$

Il apparaît que l'équilibre thermodynamique de la réaction dépend des pressions partielles de $O_2(g)$ et de $SO_2(g)$. Dans les conditions de régénération, la formation de sulfate est thermodynamiquement favorisée, et peut avoir lieu, dans le cas de ZnS, selon la réaction[19] :

$$ZnS(s) + 2\ O_2(g) \rightarrow 2\ ZnSO_4(s)$$

La formation de sulfates réfractaires doit être évitée car ces composés sont stables et nécessitent de hautes températures pour être décomposés, par exemple, 700°C pour $ZnSO_4$[20]. Enfin, la réaction de sulfatation est fortement exothermique. Ce dégagement de chaleur doit être contrôlé car il est responsable du frittage des particules et de la perte de réactivité des masses de captation liée à la modification des propriétés texturales. Une élévation de la température de 400°C a, par exemple, été mesurée lors de la régénération de $Zn_XFe_yO_Z$ sulfuré[21].

- *Régénération de masses sulfurées par réaction avec $H_2O(g)$*

L'utilisation de $H_2O(g)$ comme gaz de régénération a également été envisagée. La réaction, qui est l'inverse de la réaction de sulfuration, est alors, dans le cas de ZnS, la suivante :

$$ZnS(s) + H_2O(g) \rightarrow ZnO(s) + H_2S(g)$$

Cependant, la réaction n'est pas thermodynamiquement favorisée et $H_2S(g)$ doit être traitée et transformée en $SO_2(g)$, ou soufre élémentaire *via* le procédé Claus. Ces inconvénients ont mené à l'étude de l'ajout de $H_2O(g)$ à $O_2(g)$. Ce mélange permettrait de limiter l'élévation de la température lors de la régénération et, selon les auteurs, de diminuer la pression partielle des gaz oxydants lors de la régénération[22,23]. Ces effets sur la cinétique de régénération d'un solide sulfuré dépendent de ce solide, Par rapport à $O_2(g)$, la régénération d'un solide sulfuré à partir de ZnO[24] serait accélérée, tandis qu'elle serait ralentie pour celle de FeS[25].

Quel que soit le procédé de régénération envisagé des inconvénients sont présents. Cependant, le procédé par voie oxydante est le plus facile à adapter industriellement, c'est la voie qui sera étudiée dans ce travail de thèse.

2 Les réactions gaz-solide

Les réactions gaz-solide interviennent dans de nombreux domaines comme, par exemple, la combustion de combustibles solides, la gazéification du charbon, en métallurgie avec l'extraction des métaux à partir des minerais. Au cours de la sulfuration et de la régénération par voie oxydante, les réactions sont de type gaz-solide. Elles mettent en jeu des phases (gazeuses et solides) qui réagissent ensemble pour former de nouvelles phases (gazeuses et solides), selon la réaction suivante[26] :

$$\nu_A\ A(s) + \nu_B\ B(g) \rightarrow \nu_C\ C(s) + \nu_D\ D(g)$$

Au cours de la sulfuration, les gaz $H_2S(g)$ et $H_2(g)$, en conditions sulfo-réductrices, réagissent avec un solide, contenant une ou plusieurs phases oxydes. Les phases formées sont alors $H_2O(g)$ et un solide pouvant être un mélange de phases sulfurées et/ou réduites.
Au cours de la régénération, le gaz réactif est $O_2(g)$. Il réagit avec le solide sulfo-réduit, pour former $SO_2(g)$ et un solide contenant une phase oxyde.

Les réactions gaz-solides suivent différentes étapes intermédiaires qui sont typiquement les suivantes :

- Transfert de masse externe *via* la diffusion des réactifs ou des produits depuis la phase gazeuse jusqu'à la surface de la particule du solide,
- Diffusion des gaz réactifs ou produits à travers le lit de particules qui ont réagi, partiellement réagi, qui n'ont pas réagi,
- Adsorption des réactifs gazeux et désorption des produits gazeux à la surface des particules,
- Réaction chimique entre les gaz adsorbés et les particules.

L'objectif de cette section n'est pas de présenter l'ensemble de ces étapes, mais de discuter des diverses transformations chimiques possibles au cours des réactions gaz-solide.

2.1 Transformation chimique de grains non poreux

Dans ce paragraphe, le cas général d'une réaction gaz-solide se produisant selon l'équation suivante sera considéré :

$$\nu_A\ A(s) + \nu_B\ B(g) \rightarrow \nu_C\ C(s) + \nu_D\ D(g)$$

Les transformations gaz-solide sont définies par deux processus distincts, la germination et la croissance[26]. La germination est la fabrication de petites étendues de la phase C, appelées germes. Ces germes peuvent naître en surface ou dans le volume du solide A. Ce processus correspond à la création de l'interface réactionnelle. La croissance est l'augmentation de volume de la nouvelle phase C, aux dépens de la phase initiale A, par la progression de l'interface réactionnelle formée entre les germes et la phase initiale.

Une réaction gaz-solide résulte, la plupart du temps, d'une germination suivie de la croissance de ces germes. Cette croissance se déroule en plusieurs étapes élémentaires qui ont lieu dans les zones réactionnelles différentes, telles que présentées sur la Figure 1.3. Ces étapes sont des réactions interfaciales et des étapes de diffusion. Les réactions peuvent se dérouler soit à l'interface interne (c'est-a-dire entre les deux solides), soit à l'interface externe (entre la phase solide formée et le gaz) et dans la zone de diffusion.

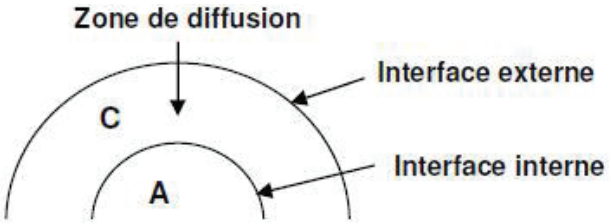


Figure 1.3 : Les différentes zones réactionnelles au cours de la croissance.

2.1.1 La germination

Comme illustré sur la Figure 1.4, la germination peut se produire soit dans le volume de la phase initiale, soit en surface de celle-ci. Dans le cas d'une réaction gaz-solide, elle se produit préférentiellement à la surface de la particule. En effet, la diffusion d'un gaz (produit ou réactif) dans le volume du solide réactif serait nécessaire pour que la germination se fasse dans le volume de la phase, ce qui est très difficile si le solide n'est pas ou peu poreux. La germination est un processus se déroulant en deux étapes[27] :

- création de défauts (appelés précurseurs) dans le solide initial,
- agglomération de ces précurseurs conduisant à la formation d'un germe.

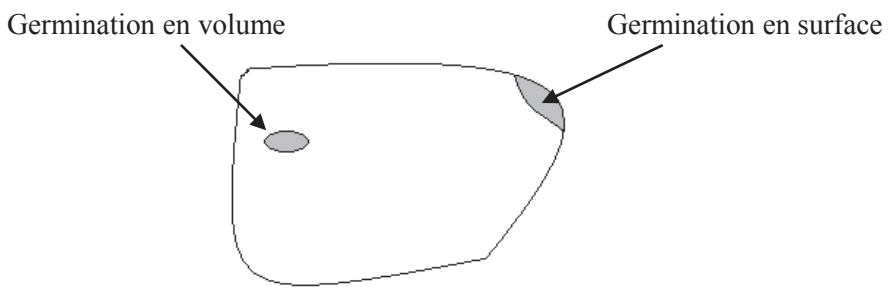


Figure 1.4 : Les deux types de germination.

2.1.2 La croissance

La croissance d'un germe peut ensuite se produire selon la même vitesse dans toutes les directions, il s'agit alors de croissance isotrope, tel que schématisé pour une particule sphérique sur la Figure 1.5A). Lorsque la croissance se produit selon des directions privilégiées, il s'agit alors d'une croissance anisotrope, Figure 1.5B). Dans le second cas, la composante radiale de la vitesse est la seule prise en compte, la vitesse étant supposée infinie (ou en tout cas beaucoup plus rapide) dans les deux directions tangentielles à la surface. Une couronne de produit autour du solide de départ est alors formée.

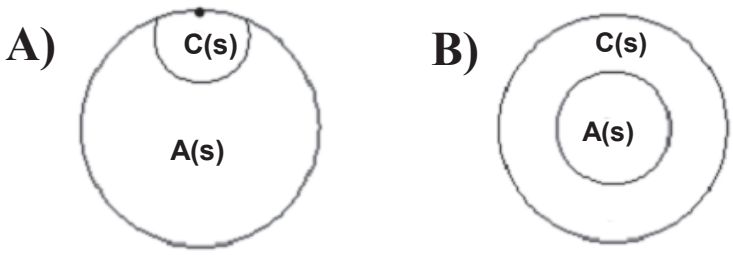


Figure 1.5 : Les deux types de croissances de la nouvelle phase C(s) au profit de la phase A(s)
A) isotrope ; B) anisotrope.

Le deuxième facteur important pour la croissance d'un germe est le sens de développement de la nouvelle phase. Comme le montre la Figure 1.6, la phase solide produite peut se développer soit vers l'intérieur du grain : développement interne, soit vers l'extérieur du grain : développement externe. Une étude récente sur la sulfuration du ZnO a montré que la croissance de ZnS se réalisait selon un développement externe[28].

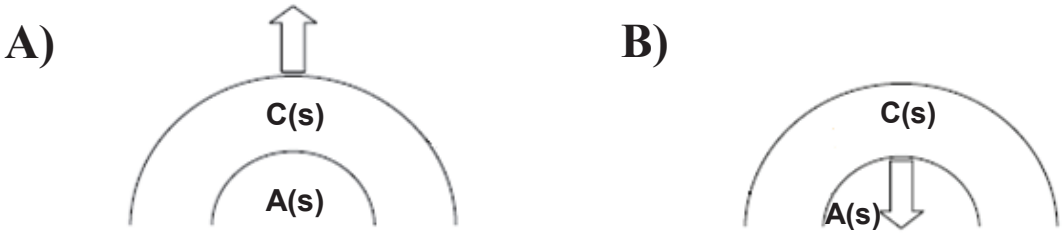


Figure 1.6 : Les deux sens de développement de la nouvelle phase C(s) au profit de la phase A(s)
A) développement externe ; B) développement interne.

2.1.3 Le modèle à cœur rétrécissant

Le modèle à cœur rétrécissant, décrit dans son approche générale par *Szekely et al*[29], est couramment utilisé pour représenter le processus de croissance au cours de la sulfuration d'oxydes métalliques[30,31]. Ce modèle est un cas particulier de réaction solide-gaz en cas limite. La germination est considérée comme instantanée et la croissance du produit est supposée anisotrope et avec un développement interne. Ce modèle nécessite la validation des hypothèses suivantes sur le mécanisme de la réaction :

- le solide est non poreux,
- 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,
- l'agglomération de ces précurseurs conduisant à la précipitation de la nouvelle phase jusqu'à former un germe.

Le produit de la réaction, C(s), peut former une couche autour de la particule réactive, A(s). Selon ce modèle, la réaction avance comme un front étroit dans la particule solide, et le cœur, composé d'oxyde qui n'a pas encore réagi, diminue en taille. La Figure 1.7 présente un schéma de ce modèle au cours du temps.

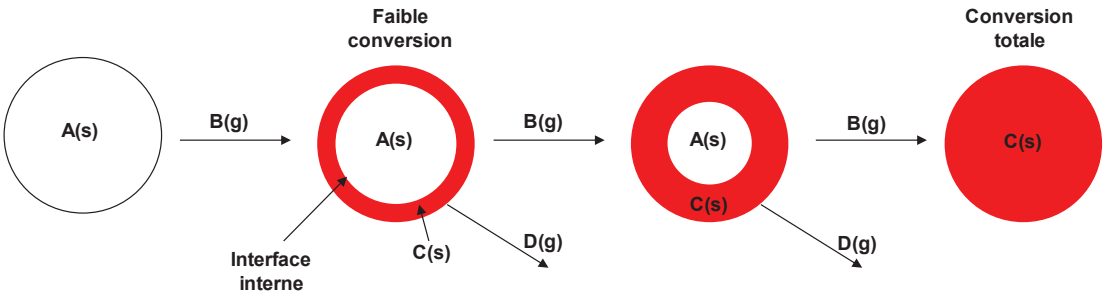


Figure 1.7 : Représentation schématique du modèle à cœur rétrécissant.

Les densités relatives des phases solides réactives et produites peuvent induire une variation de la taille globale de la particule. 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[32] (diffusion à travers les pores pour les solides poreux ou diffusion à l'état solide des espèces réactives dissociées par l'intermédiaire de défauts ponctuels pour les solides non poreux). La vitesse de réaction peut être contrôlée soit par la réaction chimique, soit par la diffusion. Enfin le transport de masse à l'extérieur de la particule a habituellement une résistance faible et n'influence pas la vitesse de réaction globale.

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.

2.2.1 Modèle des réactions gaz-solide dans un agglomérat poreux de grains

Il existe de nombreux modèles décrivant les réactions gaz-solide au sein d'un agglomérat poreux de grains[29]. 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 agglomérat. Dans ce manuscrit, seul le modèle du grain[33] est présenté car il est le modèle historique, les autres en découlant.

Le modèle du grain prend en considération un solide initial composé d'un grand nombre de petites particules sphériques de même rayon et non poreuses. Comme le montre la Figure 1.8, le phénomène de frittage est également pris en compte.

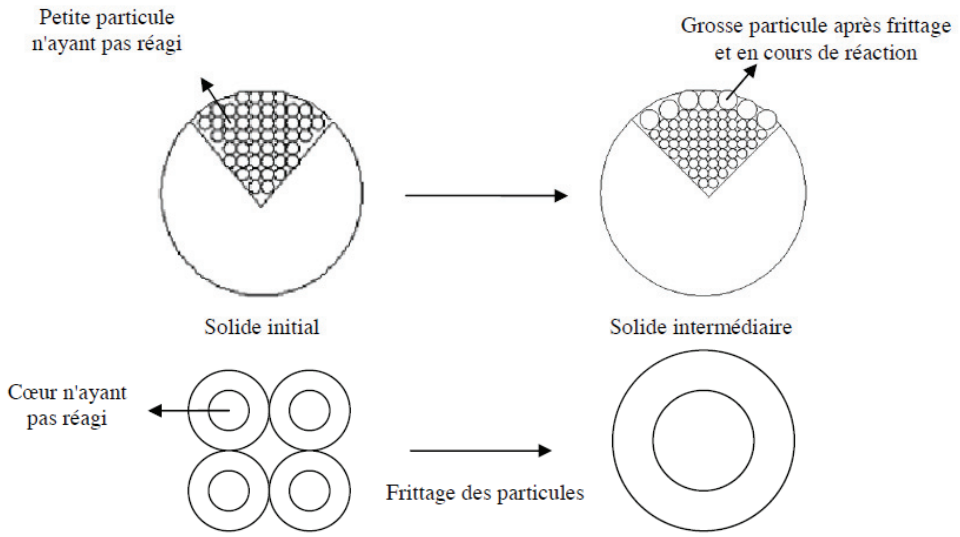


Figure 1.8 : Schéma de principe du modèle du grain avec prise en compte du frittage.

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

- le transfert de masse externe se fait *via* la diffusion des réactifs ou des produits depuis la phase gazeuse jusqu'à la surface de la particule du solide,
- 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.

Au début de la réaction, la taille des grains augmente du fait de la conversion et du frittage. Les petites particules diminuent au profit de particules de diamètres plus grands. Chaque petite particule réagit selon un mécanisme de type cœur rétrécissant. Les étapes suivantes sont alors 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.

2.2.2 Modification des propriétés texturales du solide au cours de la réaction

Le modèle du grain met en évidence le frittage des particules et la modification de la porosité dans un agglomérat poreux de grains. Ces deux phénomènes vont altérer la réactivité des solides[34]. C'est pourquoi, ils sont présentés ici.

➢ *Frittage de particules*

Le frittage des particules est un phénomène au cours duquel un ensemble de particules va se densifier suite à un traitement thermique à haute température, mais très inférieure à sa température de fusion. Le frittage des particules est très important dans les réactions gaz-solides. En effet, il affecte grandement la cinétique de réaction en limitant l'accès du gaz réactif au solide.

Le frittage est un phénomène complexe, dont l'énergie d'activation est importante. Ceci explique que la cinétique de frittage s'accélère très rapidement avec la température. Il existe même, pour chaque solide, une température caractéristique en-dessous de laquelle le frittage est négligeable et au-dessus de laquelle il devient très rapide. Cette température est connue comme étant celle de Tamman, elle est d'environ 0,5 fois la température de fusion[35].

La force motrice du frittage est la diminution de l'énergie de surface, et par conséquent, la diminution de l'aire spécifique. Cette dernière se fait en trois étapes distinctes. La première étape consiste en la création de joints de grain entre les particules et la formation d'une porosité interconnectée. Cette étape accompagne généralement une hausse importante de la résistance mécanique du solide. Au cours de la deuxième étape, il y a croissance granulaire jusqu'à la formation de pores isolés. Enfin la dernière étape voit la croissance granulaire continuer et les pores isolés disparaître[36].

➢ *Modification de la porosité*

Au cours d'une réaction chimique de type gaz-solide, il peut y avoir formation d'un nouveau solide avec la variation de la porosité. La relation décrivant ce phénomène au cours d'une réaction est la suivante :

$$\varepsilon_F - \varepsilon_I = (1-\varepsilon_I)(1-N\rho_I/\rho_F)$$

avec ε_I et ε_F respectivement la porosité initiale et finale du solide, N le nombre de moles de phase solide formée à partir de 1 mole de phase solide initiale, ρ_I et ρ_F, respectivement, la densité de la phase solide initiale et finale.

Comme $(1-\varepsilon_I)$ est toujours positif, la porosité augmente au cours de la réaction si $\rho_I<\rho_F$, et diminue si $\rho_I>\rho_F$. Les structures développées pour $\rho_I<\rho_F$ ont généralement de nombreux petits pores et par conséquent la surface spécifique du solide est importante.

Les propriétés texturales des solides ont un impact important sur leur réactivité vis-à-vis de $H_2S(g)$. Ainsi elle pourrait être liée directement à la surface spécifique ou au volume des pores[34]. Ainsi, le frittage durant la régénération à haute température causerait une perte de réactivité des solides. L'évolution des propriétés texturales doit donc être particulièrement suivie au cours des réactions de sulfuration et régénération.

3 Propriétés de sulfuration et de régénération des oxydes simples

3.1 Les études thermodynamiques

Dès 1976[37], des études thermodynamiques ont été réalisées afin d'identifier la stabilité à l'équilibre de systèmes sulfure/oxyde dans un milieu sulfo-réducteur (mélange gazeux de H_2,CO et H_2S). Ces études ont utilisé différentes méthodologies : calculs de minimisation de l'énergie libre du système élémentaire C-H-O-N-S en présence d'un excès d'oxyde métallique[37], étude de l'influence, à pression et composition de gaz constante, de la température sur la quantité résiduelle de $H_2S(g)$ à l'équilibre thermodynamique[38,39], ou calculs d'enthalpies libres de réaction[40,41]. Les conclusions de ces études sont toutefois similaires. Ainsi, les sulfures de Ce, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, V, W et Zn sont plus stables que les oxydes correspondants entre 100°C et 500°C en conditions sulfurantes. A l'opposé, les oxydes d'Al, Cr, Mg, Ti et Zr sont peu réactifs vis-à-vis de $H_2S(g)$.

L'étude menée par *Elsevier et al.*[38] montre également que, dans les conditions simulées du gaz de synthèse, des réactions, autres que la sulfuration, sont thermodynamiquement favorisées entre 300 et 750°C. Ainsi Fe_xO_y, NiO, MoO_3 et WO sont susceptibles de former des carbures, tandis que Co_3O_4, CuO, Fe_xO_y, Mn_xO_y, et SnO_2 peuvent subir des réactions de réduction.

Ces études ont ainsi permis d'identifier un certain nombre d'oxydes métalliques sur la base de la stabilité de leur(s) phase(s) sulfure(s), et ainsi de leur propension à pouvoir être utilisés pour la captation de $H_2S(g)$.

A notre connaissance, le nombre d'études thermodynamiques portant à la fois sur les réactions impliquées lors de la sulfuration et de la régénération est limité. De plus, elles se focalisent sur un petit nombre d'oxydes simples comme CaO, CuO, Fe_xO_y Mn_xO_y et ZnO[38,39]. Cette démarche met en évidence le fait que, historiquement, les propriétés de sulfuration des oxydes ont d'abord été recherchées, et que la problématique de la régénération des masses de captation s'est posée ultérieurement.

Quel que soit le solide étudié, il semblerait que la phase sulfate du solide considéré soit thermodynamiquement la plus stable dans les conditions de régénération[38,39]. Selon ces études, seule la température et la pression partielle de O_2 (notée $P(O_2)$) peuvent influer cette stabilité. Cette dernière diminue quand la température augmente et $P(O_2)$ diminue. Selon *Elsevier et al.*[38], la régénération de ZnS sans formation de $ZnSO_4$ doit être réalisée à plus de 800°C avec un gaz réactif contenant 5%O_2. La température nécessaire à atteindre est de plus de 1000°C avec de l'oxygène pur. Pour CaO, ces températures sont respectivement de 1300°C et 1400°C[38,39].
Ces études mettent en évidence que la stabilité des phases sulfates est l'un des obstacles majeurs à la régénération à basse température des masses de captation, aussi leur formation doit-elle être évitée.

Cependant, les propriétés thermodynamiques seules ne suffisent pas à décrire la réactivité d'un matériau, dans la mesure où ne sont considérées que les propriétés thermodynamiques des phases "bulk". D'autre part, la cinétique des réactions de sulfuration et régénération est susceptible d'être très limitante, ces réactions mettant en jeu des phénomènes de transformation de phases et de diffusion à l'état solide thermiquement activés.
Des études sur les solides ont donc été menées afin de caractériser les réactions, d'identifier les changements de phase et d'optimiser les performances des solides (captation de soufre, cinétique et température de réaction). Les comparaisons entre les solides sont difficiles à réaliser car elles impliquent des études dont les paramètres expérimentaux (pression, température, vitesse et composition de gaz) et les solides (propriétés texturales différentes, natures des oxydes : oxyde simple, mélanges de phase ou oxydes mixtes, mis en forme ou non) sont souvent différents.

3.2 La réactivité d'oxydes simples en conditions sulfurantes et sulfo-réductrices

Sur la base des études thermodynamiques existantes, les études de réactivité[1,19,42] avec $H_2S(g)$ se sont focalisées sur les oxydes de CaO, CeO_2, CuO, Fe_xO_y, Mn_xO_y et ZnO. Le Tableau 1.1 met en évidence l'impact des conditions de sulfuration sur le chemin réactionnel suivi.

Quel que soit le gaz réactif, ZnO et CaO réagissent uniquement avec $H_2S(g)$, selon les réactions[28,43] :

$$CaO(s) + H_2S(g) \rightarrow CaS(s) + H_2O(g)$$

$$ZnO(s) + H_2S(g) \rightarrow ZnS(s) + H_2O(g)$$

La réaction de sulfuration de ZnO est plus favorisée thermodynamiquement que celle de CaO[37]. ZnO a donc 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 tels que CO (cokéfaction), H_2 (réduction en dessous de 550°C[44,45]), ainsi que pour des critères économiques.

De plus, la réaction de sulfuration de CaO est cinétiquement limitée à basse température[46]. Son utilisation a donc été préférentiellement étudiée pour des très hautes températures, entre 750-950°C[46,47]. Les études sur CaO ne seront donc pas développées dans ce manuscrit.

Tableau 1.1 : Phases obtenues durant la sulfuration de l'oxyde correspondant entre 400°C et 750°C.

	Conditions sulfo-réductrices (mélange gazeux H_2-H_2S)		**Conditions Sulfurantes, (sans H_2)**
Oxyde initial	Phases réduites intermédiaires	Phases sulfures finales	Phases sulfures finales
CaO	/	CaS[46]	CaS[47]
CeO_2	CeO_n (n<2)[17]	Ce_2O_2S[17]	/
CuO	Cu[48]	Cu_2S[48]	Cu_7S_4[49]
Fe_2O_3	Fe_3O_4 ou Fe[50,51]	$Fe_{1-x}S$[50,51]	Fe_7S_8[51]
Mn_XO_Y	MnO[30]	MnS[30]	MnS[52]
ZnO	/	ZnS[53]	ZnS[28]

Pour les autres oxydes, les conditions de sulfuration peuvent influer sur le chemin réactionnel et/ou la phase sulfure obtenue. Ainsi, de nombreux travaux semblent mettre en évidence une compétition entre les réactions de sulfuration et de réduction dans les conditions réductrices des gaz de synthèse[48,50,54,55]. En d'autres termes, la phase sulfure obtenue dans ces conditions semble alors provenir majoritairement de la phase réduite de l'oxyde de départ.

Deux études de *Zeng et al.*[17,18] semblent montrer que l'oxyde non-stœchiométrique CeO_{2-n} présente une capacité de désulfuration supérieure à celle de CeO_2. A notre connaissance, les études réalisées sur la réactivité de CeO_2 avec H_2S(g) l'ont été en milieu réducteur. Nous pouvons noter que la phase Ce_2O_2S n'est pas toujours observée au cours d'analyse *ex-situ* du solide sulfuré, ce que les auteurs interprètent comme son oxydation exothermique, par l'air, en $Ce_2O_{2.5}S$[56].

La composition du gaz réactif modifie le chemin réactionnel de sulfuration de Mn_xO_y, mais pas le solide sulfuré qui est toujours du MnS. En conditions sulfo-réductrices, Mn_xO_y est réduit en MnO qui ensuite se sulfure. En conditions sulfurantes, sans H_2, Mn_xO_y est directement sulfuré en MnS.

Enfin, le mélange gazeux modifie le solide obtenu et le chemin réactionnel de sulfuration de Fe_2O_3 et CuO. En conditions sulfurantes, CuO se sulfurerait d'abord en CuS qui se décomposerait ensuite en Cu_7S_4 entre 278 et 354°C selon les réactions suivantes[49] :

$$CuO(s) + H_2S(g) \rightarrow CuS(s) + H_2O(g)$$

$$14\ CuS(s) \rightarrow 2\ Cu_7S_4(s) + 3\ S_2(g)$$

Dans les mêmes conditions, Fe_2O_3 se sulfurerait directement en Fe_7S_8 selon la réaction[51] :

$$Fe_2O_3(s) + H_2S(g) \rightarrow Fe_7S_8(s) + H_2O(g)$$

A noter qu'il est possible de poursuivre la sulfuration jusqu'à l'obtention de FeS_2, le minerai le plus abondant sur Terre[57], mais cette formation n'aurait jamais été observée en laboratoire[58].

En conditions sulfo-réductrices, CuO serait d'abord réduit en Cu[48,55] qui serait ensuite graduellement converti en Cu_2S, la phase thermodynamiquement la plus stable[38]. Des études ont montré que Fe_2O_3 se réduirait dans les conditions de désulfuration en deux étapes, conversion de Fe^{3+} en Fe^{2+}, puis en Fe, et que la phase réagissant avec $H_2S(g)$ serait soit Fe_3O_4, soit Fe métallique[51,54]. Bien que l'oxyde de fer puisse se sulfurer en différents composés, la phase majoritairement observée est la phase cristalline monoclinique 4C de type pyrrhotite, $Fe_{1-x}S$[50,51].

3.3 La réactivité d'oxydes simples sulfurés dans les conditions de régénération par voie oxydante

3.3.1 La régénération par voie oxydante d'oxydes simples sulfurés

Historiquement, l'oxydation des sulfures métalliques naturels a été particulièrement étudiée dans le domaine de la métallurgie pour la production de métaux, en particulier à partir de minerais tels que FeS_2 (pyrite)[59-62], Cu_2S (chalcocite) ou CuS (covelite)[63,64] et ZnS (sphalérite)[62,65]. Il est intéressant de noter que ces études ne sont pas citées ultérieurement dans les articles sur la régénération des oxydes simples sulfurés. Par la suite, nous nous focaliserons sur l'oxydation de ces composés.

Les mécanismes d'oxydation de la pyrite dépendraient de paramètres tels que la taille des particules, la température de réaction, la composition du mélange gazeux réactif et son débit. Deux configurations ont ainsi été observées et sont représentées sur la Figure 1.9. Dans la configuration A, O_2 ne réagit qu'en surface de la pyrite, et pas à cœur. Le cœur de pyrite se décompose alors en pyrrhotite, $Fe_{1-x}S$, comme dans une atmosphère inerte. Cette couche de pyrrhotite s'oxyde petit à petit au contact du gaz oxydant[59]. Dans la configuration B, l'oxygène est directement en contact avec le cœur de pyrite qui s'oxyde directement[60], la formation de sulfate de fer serait alors possible[62]. Dans les conditions données, le mécanisme serait déterminé par le rapport entre la vitesse de diffusion de l'oxygène au cœur de la particule de pyrite et la vitesse de décomposition thermique de la pyrite. Dans les deux cas de figure, la phase obtenue est de l'hématite en-dessous de 1200°C[59,60], et de la magnétite au-dessus[61].

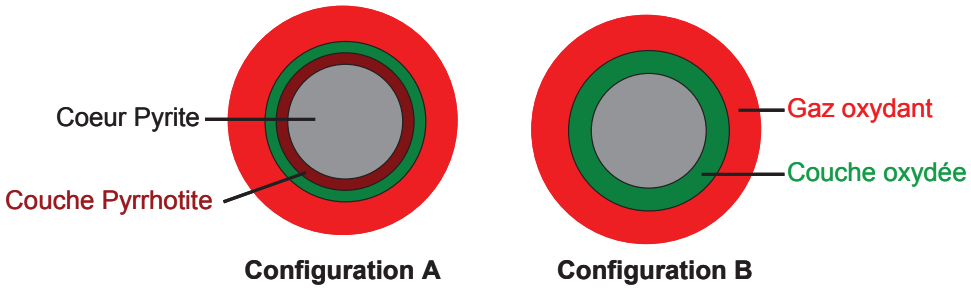


Figure 1.9 : Configurations possibles durant l'oxydation de la pyrite.

Le mécanisme d'oxydation de CuS a été particulièrement étudié par *Dunn et al*[63,64]. Ces études ont été réalisées par analyse thermogravimétrique (noté ensuite ATG) couplée à des analyses thermiques différentielles (noté ensuite ATD) entre la température ambiante et 820°C en rampe (20°C/min) sous air. Tout d'abord CuS serait décomposé en Cu_2S, qui se sulfaterait en $CuSO_4$. Une réaction exothermique solide-solide est détectée entre Cu_2S et $CuSO_4$ et formerait un "composé mixte" $Cu_2S.CuSO_4$. Bien qu'il n'y ait pas d'explications apportées, les auteurs pensent que cette formation facilite la réaction d'oxydation et de sulfatation de Cu_2S en $CuO.CuSO_4$. Enfin, entre 653 et 820°C, la décomposition endothermique de $CuO.CuSO_4$ en CuO caractérisée par une importante perte de masse, est observée.

L'oxydation de ZnS a fait l'objet de plusieurs études de *Dimitrov et al*[65]. Selon ces auteurs, le mécanisme d'oxydation débuterait par la formation puis la croissance de différents points de ZnO en surface de ZnS avec la production de SO_2(g). Cette croissance durerait jusqu'à la formation d'une couche de ZnO poreuse en surface. Puis il y aurait diffusion de O_2(g) à travers cette couche oxydée jusqu'au cœur de ZnS qui réagirait alors pour permettre la croissance des couches de ZnO. Le SO_2(g) produit serait désorbé par les pores de la couche oxydée. Bien que la phase $ZnSO_4$ n'apparaisse pas dans ce mécanisme réactionnel, elle aurait été détectée au cours des différentes études entre 525 et 850°C[65].

3.4 Les limitations des oxydes simples

3.4.1 La réduction des oxydes simples en conditions sulfo-réductrice

La présence de H_2 dans le gaz sulfurant peut avoir des effets différents sur la réactivité avec H_2S(g) des oxydes simples étudiés.

Le seul effet positif reporté dans la littérature est celui de CeO_2. En effet sa réduction en CeO_{2-n} est particulièrement recherchée[17,18], car sa réactivité avec H_2S(g) serait supérieure[66].

Les conditions sulfo-réductrices peuvent limiter l'intérêt de CuO, Fe_2O_3, Mn_2O_3 et ZnO. Ainsi à partir de 550°C, ZnO peut se réduire en Zn élémentaire, qui peut se sublimer à partir de 600°C[44,45]. Ceci pose problème et empêche son utilisation dans des procédés de désulfuration à haute température.
Mn_xO_y se réduit en MnO mais ne se décompose pas en Mn élémentaire, ce qui, pour certains auteurs, offre à ce matériau l'avantage de la stabilité à haute température (700-1000°C)[30]. Cependant des tests en banc de perçage avec Mn_2O_3, en conditions sulfo-réductrice et sulfurante (sans H_2), auraient permis de constater une diminution de la capacité de captation de H_2S(g) en conditions sulfo-réductrices[52].
La cinétique de sulfuration de Cu métallique serait très inférieure à celle de CuO. En effet la réaction entre Cu et H_2S(g) diminue l'aire spécifique des particules *via* la formation en surface d'une couche dense de la phase cristalline Cu_2S. Cette couche de passivation agirait comme une barrière à la diffusion à l'état solide des espèces, et par conséquent, ralentirait la cinétique de sulfuration de Cu métallique[67,68]. Enfin le potentiel de captation de Fe_3O_4 est thermodynamiquement plus limité que celui de Fe_2O_3[54], et Fe_2O_3 à

l'état réduit formerait facilement des carbures de fer ou des dépôts de carbone en réagissant avec le CO présent dans le gaz de synthèse[69].

3.4.2 La formation de sulfates réfractaires : problème majeur de la régénération par voie oxydante

La formation de sulfates est thermodynamiquement favorisée dans les conditions de la régénération par voie oxydante[38]. Elle aurait été observée expérimentalement selon deux chemins réactionnels différents. Des études montrent que la formation de sulfates peut être le résultat de la réaction entre l'oxyde fraîchement régénéré, le $SO_2(g)$ produit et $O_2(g)$[70]. D'autres études[71] ont mis en évidence la formation de $ZnSO_4$ lors de la régénération de ZnS par O_2. On peut donc généraliser les réactions de sulfatation :

$$Me_xS_y(s) + 2y\ O_2(g) \rightarrow Me_x(SO_4)_y(s)$$

$$Me_xO_z(s) + z\ SO_2(g) + z/2\ O_2(g) \rightarrow Me_x(SO_4)_z(s)$$

où Me représente un élément métallique.

Seules des caractérisations par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier[71,72] (notée FTIR ensuite) ont permis de détecter la formation de sulfate durant la régénération de ZnS. Ceci nous indiquerait que cette phase est présente soit uniquement en surface des particules, soit sous forme dispersée, soit elle est amorphe. Enfin cette formation serait facilitée avec la diminution de la taille des particules[73].

Cette phase est dense et réfractaire. Elle agirait comme une couche de passivation qui empêcherait le contact entre $O_2(g)$ et la phase sulfurée[73]. La création de pores ou de canaux, permettant la diffusion de $O_2(g)$ et ainsi la réaction d'oxydation[74], n'est possible qu'au cours de la décomposition endothermique des sulfates, caractérisée par une perte de masse et qui se dérouleraient en deux étapes selon les réactions suivantes[75] :

$$2\ MeSO_4(s) \rightarrow MeO.MeSO_4(s) + SO_3(g)$$

$$MeO.MeSO_4(s) \rightarrow 2\ MeO(s) + SO_3(g)$$

Cette décomposition est favorisée pour de faibles pressions partielles de $O_2(g)$[38] mais, comme reporté dans le Tableau 1.2, n'est possible que pour des températures supérieures où égales à 600°C. Ceci peut provoquer d'importantes variations des propriétés texturales et, en particulier, un frittage des particules (observé après seulement 15 minutes à 625°C dans l'air[76]), mais également induire une perte de réactivité[34]. Ces hautes températures, supérieures à 500°C, imposent aussi l'utilisation de matériaux techniques réfractaires pour les installations industrielles[77] et contribuerait à diminuer l'efficacité énergétique du procédé. Enfin, l'éventuelle réduction des sulfates résiduels par le gaz de synthèse peut conduire à la production de $SO_2(g)$ non souhaitée lors de l'étape de désulfuration du gaz[78].

Tableau 1.2 : Température expérimentale et enthalpie libre standard (à 500°C) de la réaction de décomposition de sulfates métalliques.

Sulfates métalliques	**Température expérimentale de décomposition (°C)**	**$\Delta_r G$ de la réaction de décomposition du sulfate en oxyde à 500°C ($kJ.mol^{-1}$ de sullfate)[79]**
$Ce(SO_4)_2$	700[80]	175
$Ce_2(SO_4)_3$	800[80]	277
$CuSO_4$	750[81]	102
$Fe_2(SO_4)_3$	650[20]	230
$FeSO_4$	600[20]	50
$MnSO_4$	900[81]	105
$ZnSO_4$	700[20]	119

3.4.3 Évolution des propriétés texturales

La grande différence de volume molaire entre Me_xO_z, Me_xS_z et $Me_x(SO_4)_z$ (par exemple ZnO : 15 $cm^3.mol^{-1}$, ZnS : 24 $cm^3.mol^{-1}$ et $ZnSO_4$: 46 $cm^3.mol^{-1}$ [82]) est à l'origine des phénomènes d'expansion (lors de la sulfuration ou de la sulfatation) et de contraction (lors de la régénération) du volume et de variations d'aire spécifique. D'importantes contraintes mécaniques sont ainsi exercées sur les matériaux au cours des réactions, pouvant entraîner l'éclatement des particules monocristallines et, à une échelle supérieure, affecter la résistance mécanique de matériaux mis en forme utilisés industriellement[67,68].

Les variations de propriétés texturales d'un échantillon de ZnO, non mis en forme, au cours des étapes de sulfuration à 400°C et de régénération entre 500 et 650°C[83] sont bien mises en évidence sur la Figure 1.10. Lors de l'étape de régénération, les mécanismes d'agglomération et de croissance des cristaux conduiraient à une diminution de l'aire spécifique et à la fermeture de la porosité (frittage).

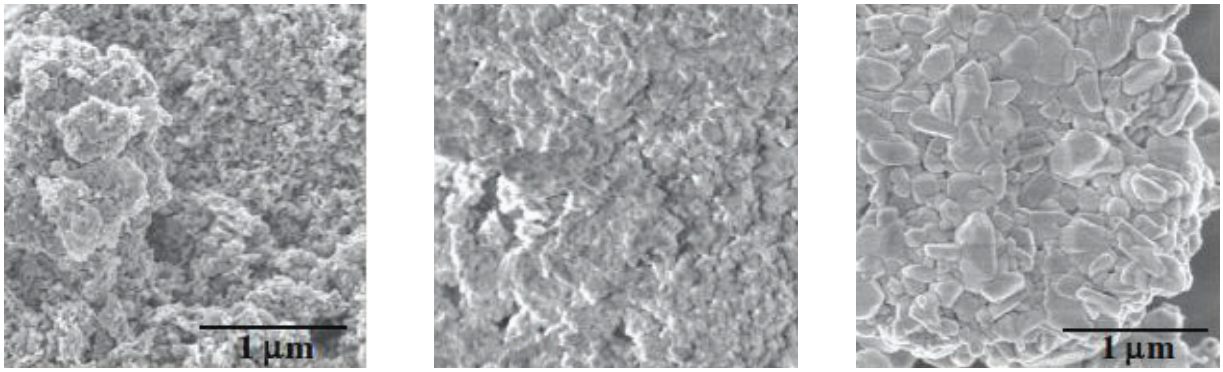


Figure 1.10 : Clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) d'un échantillon de ZnO avant sulfuration (à gauche), après sulfuration à 400°C (au milieu), et après régénération entre 500 et 650°C (à droite). L'échelle du cliché B) n'est pas donnée par les auteurs[83].

3.5 Conclusions

Des études, basées sur des données thermodynamiques issues de la littérature, ont cherché à établir la stabilité relative de différents systèmes Sulfure/Oxyde en milieu sulfo-réducteur, c'est-à-dire en présence de $H_2(g)$ et $H_2S(g)$. Ces études ont permis d'identifier un certain nombre de systèmes ayant des propriétés de sulfuration potentiellement intéressantes dans le cadre d'une désulfuration de gaz à l'échelle industrielle.

La réactivité des oxydes simples les plus intéressants a fait l'objet de nombreuses études expérimentales. Elles ont mis en évidence la compétition entre la réduction et la sulfuration des oxydes métalliques avec, parfois, des chemins réactionnels et des solides sulfurés dépendants des conditions de l'étude.
En conditions oxydantes, des mécanismes réactionnels ont également été établis pour Cu_2S, FeS_2 et ZnS dans des articles issus du domaine de la métallurgie.

Quelles que soient les conditions (sulfuration et régénération), les études ont également pointé les différentes limitations des oxydes simples. Ainsi, la réductibilité de CuO, Fe_2O_3 et ZnO peut limiter leur réactivité vis-à-vis de $H_2S(g)$. La formation de sulfates réfractaires est le problème majeur de la régénération par voie oxydante. De plus, l'altération des propriétés texturales liées aux contraintes mécaniques et aux différences de volumes molaires peut altérer la résistance mécanique de matériaux mis en forme. Enfin l'élévation de température causée par la possible formation de la phase sulfate réfractaire peut causer le frittage des particules, limitant ainsi la diffusion des gaz et diminuant la réactivité des solides.

Les oxydes simples présentent donc des limitations. Afin d'améliorer les propriétés des matériaux utilisés pour la désulfuration, des solides obtenus à partir de mélange d'oxydes simples ont également été proposés et étudiés. Par exemple, de nombreux travaux ont été réalisés sur la stabilisation des phases dans les conditions réductrices, ou sur l'augmentation de la capacité de captation et la réactivité des solides. Nous citons ci-après quelques exemples représentatifs des travaux menés et reportés dans la littérature.

4 Vers une complexification des solides : les oxydes composés

Dans la littérature, le terme anglais de *"mixed oxide"* fait référence à la fois à des solides obtenus par mélange physique d'oxydes et à des oxydes mixtes de composition et de structures définies. Dans le premier cas, le solide est constitué de plusieurs phases cristallines, par exemple CeO_2-CuO[84]. Dans le second cas, une seule phase est présente, comme lors d'études sur Zn_2TiO_4[85,86] ou $ZnFe_2O_4$[21,70]. De ce fait, il est important de noter que la nature exacte des matériaux étudiés n'est pas toujours bien définie dans les articles.

Par la suite, si la nature du matériau n'est pas clairement spécifiée, le terme générique "oxyde composé" sera alors utilisé.

4.1 Amélioration de la réactivité vis-à-vis de $H_2S(g)$

Deux axes de recherche ont prédominé afin d'améliorer la réactivité des matériaux vis-à-vis de $H_2S(g)$. Le premier a consisté à augmenter la capacité de sulfuration du solide, soit la quantité totale de soufre capté, le second a cherché à limiter la réduction des oxydes tels que CuO, Fe_2O_3 et ZnO et accélérer leur cinétique de sulfuration. Ces deux axes de développement se rejoignent. En effet, si la capacité de sulfuration est liée la stœchiométrie de la réaction de sulfuration, elle dépend surtout des limitations cinétiques de la réaction, qui sont elles-mêmes dépendantes des conditions opératoires (T, $P(H_2S)$, ...). La notion de "capacité de sulfuration" souvent mentionnée dans la littérature renvoie donc, la plupart du temps, aux aspects cinétiques de sulfuration du solide.

Pour les deux axes de recherche, la comparaison des données issues de la littérature est rendue délicate de par la variété des matériaux étudiés (pour une même composition, les propriétés texturales et les modes de préparations peuvent être variables) et des conditions expérimentales de l'étude pas toujours transposables. Par conséquent, la notion d'amélioration de la réactivité des solides est une notion très relative.

4.1.1 Augmentation de la capacité de sulfuration

L'augmentation de la quantité totale de soufre capté est souvent réalisée grâce à l'ajout d'un second composé. Pour cela deux approches ont été étudiées. Soit la phase sulfure du second corps est thermodynamiquement plus stable, soit sa capacité de captation a une stœchiométrie plus élevée.

Un premier exemple concerne l'étude des mélanges physiques CuO-MnO_2[87,88]. Selon les auteurs de ces deux études, l'ajout de MnO_2 permettrait de former un sulfure, MnS, plus stable thermodynamiquement que Cu_2S[38]. De plus, grâce à ses différents degrés d'oxydation, le manganèse est supposé éviter la réduction de CuO. Malheureusement les effets bénéfiques escomptés n'ont pas été observés, CuO est réduit et la teneur en $H_2S(g)$ n'a pas été réduite à la valeur thermodynamique calculée. Un second exemple est celui des études sur la ferrite de zinc, notée $Zn_XFe_yO_Z$[89,90]. L'ajout de Fe_2O_3 à ZnO, par mélange de phase ou mélange chimique, permettrait de capter plus de soufre à la stœchiométrie (des phases Fe_xS_y avec $y \geq x$ étant obtenues), et la cinétique de sulfuration du matériau est aussi modifiée.
Grâce à son importante capacité de captation, la ferrite de zinc, en tant que telle, a fait l'objet de nombreuses études. Afin d'optimiser les propriétés de sulfuration de ce solide, de nombreuses pistes ont été explorées, parmi lesquelles la synthèse de matériaux macroporeux[91] ou l'ajout d'un tiers corps. Dans ce dernier cas, les ajouts de CuO et TiO_2 ont été particulièrement étudiés[92-96]. Des tests effectués sur des bancs de perçage ont montré que l'ajout de petites quantités de CuO à un $ZnFe_2O_4$ de référence permet de diminuer la concentration résiduelle en $H_2S(g)$[92,93]. Des caractérisations par spectrométrie de photoélectrons X (notée XPS) indiqueraient, selon les auteurs, que ces performances seraient liées à la

migration des espèces Cu^{2+} et à leur agrégation en surface du solide[94]. L'ajout de TiO_2 stabiliserait quant à lui $ZnFe_2O_4$ vis-à-vis de la réduction par H_2 et améliorerait la réactivité du solide. Selon une étude, basée sur des ATG, l'addition de 20% massique de TiO_2 à une ferrite de zinc entraînerait une augmentation de 50% de la réactivité intrinsèque de sulfuration à 600°C[95]. Avec l'appui des techniques de caractérisation suivantes : DRX, MEB et spectroscopie Mössbauer, une étude montre que l'insertion du titane dans la maille du solide induit des changements structuraux et texturaux et génère une porosité du matériau. La sulfuration étant contrôlée, entre autre par la diffusion, l'apparition d'une porosité peut donc expliquer les amélioration observées des propriétés de sulfuration[96].

Enfin, il est possible de maximiser la surface de contact entre le gaz et le solide pour en faciliter la réaction. Même s'il diminue la capacité volumique du solide, l'ajout d'un support a été étudié pour améliorer la dispersion des phases oxydes réactives (Mn_2O_3 sur α-Al_2O_3[97] ou CuO sur SiO_2[55]). Des études ont également cherché à augmenter l'aire spécifique du solide, par exemple, en utilisant des cendres comme support à un oxyde fer[98]. Enfin l'utilisation d'un support, tel ZrO_2, peut également faciliter la conversion totale de l'oxyde en sulfure[99], cependant aucune explication n'est avancée par les auteurs.

4.1.2 Amélioration de la stabilité de CuO, Fe_2O_3 et ZnO vis-à-vis de la réduction

Afin de limiter la réduction de CuO, Fe_2O_3 et ZnO deux approches ont été employées. La première consiste à étudier des mélanges physiques d'oxydes, en cherchant à avoir des synergies entre les oxydes permettant de limiter la réduction du mélange. La seconde consiste à étudier des oxydes mixtes dont les propriétés thermodynamiques sont telles qu'ils seraient plus stables vis-à-vis de H_2 que l'oxyde seul.

Dans la littérature, la première approche a été moins étudiée. L'ajout de CeO_2 à CuO a été étudié car CeO_2 est connu comme étant un oxyde facilement réductible[84]. Cependant le résultat obtenu n'est pas concluant, car la réduction de CuO et CeO_2 serait plus rapide dans le mélange que si les oxydes étaient seuls. Néanmoins, selon les auteurs, la cinétique de la sulfuration du solide serait meilleure grâce à la formation de CeO_2 réduit.

La seconde approche a fait l'objet d'un plus grand nombre d'études. Ainsi, des recherches sur l'ajout de chrome ont été réalisées car, dans l'atmosphère réductrice du gaz de synthèse la phase $CuCrO_2$ est thermodynamiquement la plus stable de toutes celles contenant des oxydes de cuivre[84]. Selon les auteurs, la non réduction de Cu^{2+} en Cu métallique expliquerait la rapide sulfuration du solide.

D'autres études sur l'ajout de Al_2O_3 à CuO et Fe_2O_3 ont été menées[100,101]. Il permettrait de stabiliser ces deux oxydes simples *via* la formation des phases $CuAl_2O_4$ et $FeAl_2O_4$. Cependant, des expériences en banc de perçage et par ATG ont montré que ces deux phases présenteraient des propriétés de sulfuration moindres par rapport aux oxydes simples de départ. En effet, la cinétique de sulfuration de $CuAl_2O_4$ serait

plus lente que celle du mélange d'oxydes CuO et Al_2O_3, et des caractérisations par DRX sur le solide sulfuré indiquent que la phase $FeAl_2O_4$ est inerte vis-à-vis de H_2S(g).

La réduction de ZnO, et les risques de sublimation du zinc métallique, empêchent son utilisation dans les unités de désulfuration à haute température des IGCC. De nombreuses recherches ont donc été effectuées sur le titanate de zinc, noté $Zn_XTi_YO_Z$[85,86], plus stable vis-à-vis de la réduction que ZnO. Les raisons de cette stabilisation sont sujettes à débat. Ainsi, une étude de *Lercher et al.*[85], par XPS et spectroscopie infrarouge, montrerait que cette stabilisation serait due à une diminution de la quantité de cation Zn^{2+}, avec l'augmentation de TiO_2, en surface du mélange ZnO-TiO_2. Pour *Ibarra et al.*[86], l'obtention par calcination à 950°C de la structure spinelle de $Zn_XTi_YO_Z$ serait à l'origine de la stabilisation de la phase ZnO. Cependant, si le titanate de zinc stabilise ZnO vis-à-vis de la réduction, sa capacité de captation est inférieure à celle du ZnO à cause de la non réactivité de TiO_2 vis-à-vis de H_2S (g).

4.2 Amélioration des propriétés de régénération par voie oxydante

4.2.1 Éviter la formation de la phase sulfate

La sulfuration de Mn_2O_3 est thermodynamiquement très favorable[38], mais la formation de $MnSO_4$ stable en dessous de 900°C[81] est jugée comme étant une contrainte importante[102]. Pour l'éviter, de nombreuses études ont donc été réalisées sur l'impact de l'ajout de différents oxydes à Mn_2O_3. Dans ce manuscrit, nous présentons certaines de ces études, qui sont également représentatives d'études réalisées pour d'autres oxydes, tel ZnO.

L'impact positif du cérium a été constaté dans l'oxyde composé manganèse/cérium synthétisé par complexation. Selon les auteurs chaque phase de l'oxyde aurait un rôle précis. La capacité de sulfuration serait due à la formation de MnS, la présence de CeO_2 permettrait le retour aux seules phases oxydes, sans formation de sulfate, à 700°C sous mélange gazeux 6%O_2-N_2. Cependant, les auteurs n'expliquent pas ce résultat[103].

D'autres études mettent en évidence des effets négatifs liés à la combinaison d'oxydes. Par exemple CeO_2 altèrerait les propriétés de régénération d'un solide à base de CuO en formant des sulfates stables à 750°C dans le mélange gazeux 6%O_2/N_2[84]. CuO ne permettrait pas d'éviter la formation de $MnSO_4$ et altérerait la réactivité des "oxydes composés" étudiés[87,88] en favorisant le phénomène de frittage lors des cycles de sulfuration/régénération.

Certaines études montrent enfin que le mode de synthèse des matériaux peut avoir une influence sur la formation ou non de sulfates. Par exemple, *Bakker et al.*[104] ont constaté que la régénération, à plus de 600°C, par un mélange gazeux O_2/SO_2 d'un solide obtenu par imprégnation de $MnAc_2.4H_2O$ sur γ-Al_2O_3

monolithique permettrait d'éviter la formation de $MnSO_4$. De plus, ce solide serait stable pendant 110 cycles.

4.2.1 Diminution de la température de régénération

La diminution de la température de régénération est très importante afin de limiter le frittage des particules et la diminution de l'aire spécifique. Une température de régénération basse est le gage d'un procédé ayant un rendement énergétique plus favorable et une stabilité accrue des propriétés de sulfuration/régénération de la masse de captation. En jouant sur l'ajout de promoteur, ou sur le mode de synthèse, il semble possible d'obtenir des solides dont la température de régénération serait inférieure à celle d'oxydes simples ou composés modèles.

L'ajout de promoteurs tels que Cu, Fe et Ni à des titanates de zinc a été particulièrement étudié[105-108]. Ces promoteurs ont été choisis car ils préviennent l'oxydation de $H_2S(g)$ en $SO_2(g)$ par réaction de Claus[105] et augmenteraient la réactivité de ZnO vis-à-vis de $H_2S(g)$.
L'ajout de Ni (5%mass.) et de Co (5%mass.) semble permettre de commencer la régénération dès 475°C, dans un mélange gazeux contenant O_2 (2%vol.), H_2O (18%vol.) et N_2 (80%vol.). Cette température est 100°C inférieure à celle de Zn_2TiO_4 de référence de l'étude[105,106]. L'ajout de Fe_2O_3 (5%mass.) à Zn_2TiO_4[107,108] permet de démarrer la régénération à 480°C, dans un mélange gazeux d'air dilué (O_2 (3-5%vol.) et N_2 (95-97%vol.)). Cependant à ces températures, la régénération des solides étudiés n'est pas complète, et ne l'est qu'à partir de 580°C[105-108]. Pour justifier ces températures, les auteurs ont suivi la concentration de $SO_2(g)$ dans les gaz effluents par chromatographie en phase gazeuse.
Les mécanismes mis en jeu au cours de la régénération de ces solides seraient identiques. Selon les auteurs, l'exothermie de la réaction d'oxydation des sulfures de Fe ou Co génère assez de chaleur pour initier l'oxydation des sulfures de Zn et Ni. La présence de Ni pourrait probablement avoir pour effet de faciliter l'évacuation de $SO_2(g)$, empêchant ainsi la formation de phases sulfates.

Le mode de synthèse semble également influencer la température de régénération. Quelques exemples sont donnés ci-après. Ainsi une synthèse, basée sur le procédé sol-gel, a été développée mais peu d'informations sur le mode opératoire sont données par les auteurs[24]. Elle permettrait d'éliminer les étapes de synthèse à haute température[85,86] et d'obtenir des titanates de zinc ayant une réactivité améliorée, une meilleure résistance à l'attrition et d'abaisser la température de régénération à environ 540°C.
En souhaitant obtenir un solide à base de ZnO (50%mass.) et d'une matrice (50%mass.) contenant un promoteur de la régénération, *Lee et al.*[109] ont développé une technique de synthèse par spray-drying. Peu d'informations sont données sur le promoteur si ce n'est qu'il est à base de nickel. La régénération de ces composés serait réalisable entre 500 et 650°C et, selon les auteurs, la formation de sulfates n'affecterait pas la réactivité du solide.

Une ferrite de zinc, de structure spinelle $Zn_XFe_yO_Z$ et dont la taille moyenne des cristallites est de 36 nm, a été synthétisée par autocombustion[90]. Ce solide serait complètement régénéré dès 500°C, température qui, selon les auteurs, est très inférieure à celles d'autres ferrites de zinc (650°C)[70].

4.3 Modifications des propriétés texturales et structurales aux cours de cycles de sulfuration-régénération

Au cours de cycles de sulfuration-régénération, les propriétés texturales et structurales des solides vont être modifiées. De nombreuses études ont été réalisées sur la ferrite et le titanate de zinc. Ces études présentent donc de très bons exemples de modifications des propriétés texturales et structurales au cours de cycles de sulfuration-régénération. C'est pourquoi, dans cette partie nous ne présenterons que des études relatives à ces deux oxydes mixtes.

4.3.1 Altération des propriétés texturales et structurales au cours de cycles

La démixtion de phases des oxydes mixtes durant la sulfuration est un phénomène inévitable qui peut altérer la réactivité du solide au cours des étapes successives de sulfuration et de régénération. Par exemple, en conditions sulfo-réductrices, la réaction de sulfuration de $ZnFe_2O_4$ est précédée d'une réaction de démixtion et réduction en ZnO et Fe_3O_4. Le chemin réactionnel, en deux étapes, serait alors le suivant[110] :

réduction : $3\ ZnFe_2O_4(s) + H_2(g) \rightarrow (3\ ZnO + 2\ Fe_3O_4)(s) + H_2O(g)$

sulfuration : $(3\ ZnO + 2\ Fe_3O_4)(s) + 9\ H_2S(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow (3\ ZnS + 6\ FeS)(s) + 11\ H_2O(g)$

Tout comme pour Fe_2O_3[54], la formation de Fe_3O_4 réduit les performances intrinsèques de la ferrite de zinc. Ce phénomène est également observé avec le titanate de zinc. Bien que nécessaire à la sulfuration de ZnO (TiO_2 étant inerte vis-à-vis de $H_2S(g)$[38,39]), la démixtion peut conduire à la réduction de ZnO et la volatilisation de Zn à haute température[111].

L'objectif de la régénération par voie oxydante est de revenir à une phase oxyde dont la réactivité serait identique à la phase oxyde initiale. La démixtion des phases peut empêcher l'accomplissement de cet objectif, en considérant l'oxyde composé sulfuré comme deux oxydes simples sulfurés pris séparément, avec les inconvénients qui ont été présentés précédemment (*Cf.* section 3.3.1). C'est le cas, par exemple, lors d'une étude sur la ferrite de zinc[70], avec la formation de sulfate de zinc, qui empêche le retour à la phase de départ. De plus, au cours de la régénération, la phase mixte qui confère au solide ses propriétés n'est pas nécessairement reformée. Ainsi, lors de l'étude d'un titanate de zinc, au cours des différents cycles de sulfuration (480°C) et de régénération (580°C), la réactivité du solide vis-à-vis de $H_2S(g)$ diminue[112]. Ce phénomène pourrait être expliqué par la disparition, cycle après cycle, de la structure spinelle Zn_2TiO_4 au profit de ZnO et TiO_2, car la température de formation de la structure spinelle Zn_2TiO_4, 750°C, est largement supérieure à celle de régénération.

En plus des modifications des propriétés structurales, les propriétés texturales peuvent aussi être grandement altérées, comme mis en évidence sur la Figure 1.11. Durant la sulfuration, la surface spécifique et le volume des pores diminue, tandis que la taille moyenne des pores augmente, ces phénomènes s'accroissent avec la température[113]. Durant la régénération, l'aire spécifique et le volume des pores augmentent. Selon les auteurs[113], ces phénomènes pourraient être expliqués, à la fois, par la différence de volume molaire entre les espèces oxydées, sulfurées et, éventuellement des sulfates, et par le frittage des particules au cours des expériences.

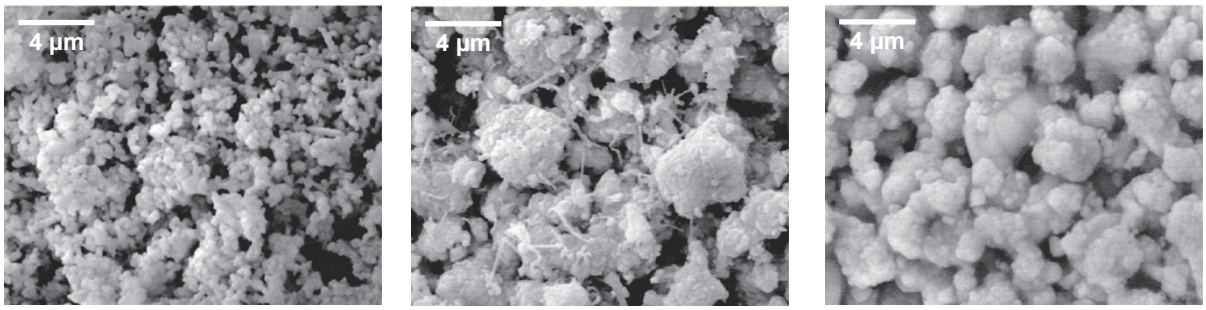


Figure 1.11 : Clichés MEB d'un titanate de zinc non mis en forme avant (à gauche), après sulfuration à 550°C (au milieu) et après régénération à 750°C (à droite)[113].

Ces modifications de textures peuvent avoir deux impacts négatifs sur les solides. Comme le montre la Figure 1.12, le premier impact serait l'éclatement des matériaux mis en forme causé par la répétition d'expansions (durant la sulfuration) et de contractions (durant la régénération), provoquées par les différences de volumes molaires des phases mises en jeu.

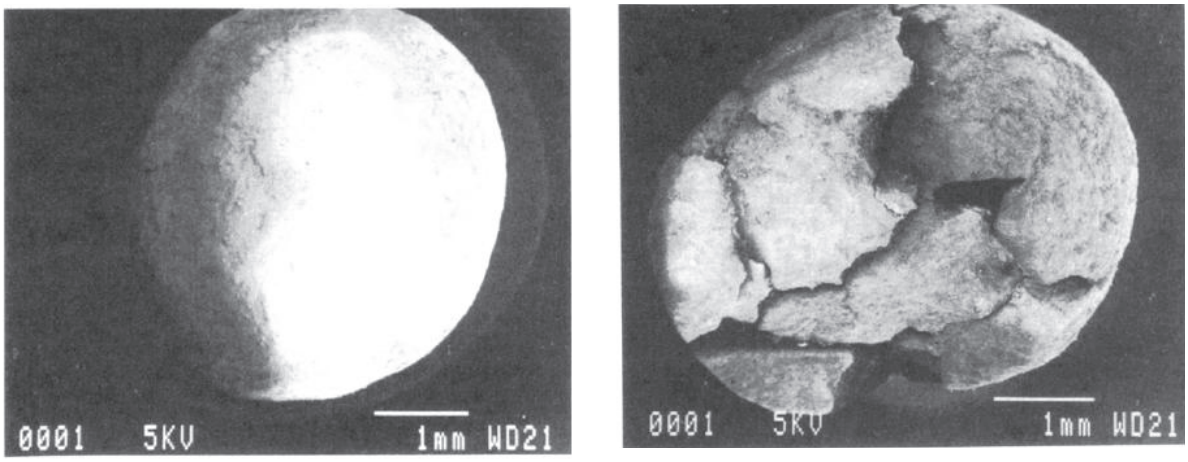


Figure 1.12 : Photographies d'un matériau (titanate de zinc) mis en forme sous forme de bille et frais (à gauche) et après plusieurs cycles de sulfuration/régénération (à droite)[114].

Le second impact serait la perte de réactivité vis-à-vis de $H_2S(g)$ cycle après cycle. Cette dernière serait liée directement à la surface spécifique ou au volume des pores, par conséquent, le frittage durant la régénération à haute température causerait une perte de réactivité[34].

4.3.2 Stabilisation des propriétés texturales et structurales

Afin de conserver les propriétés texturales et structurales des solides, les études ont porté sur des matériaux de compositions de plus en plus complexes.

Selon *Sasaoka et al.*[99], l'ajout de ZrO_2 à $Zn_2Ti_3O_8$ permettrait de conserver une grande aire spécifique après la régénération. ZrO_2 a été sélectionné par les auteurs pour ses propriétés de résistance thermique, et son acido-basicité de surface.

L'addition de La_2O_3 à un mélange de ZnO-TiO_2 permettrait d'éviter l'éclatement des granulés mis en forme. Pour expliquer ce phénomène, les auteurs[115] n'évoquent comme explication que les différences de rayon ionique entre La^{3+} (1,061 Å), Zn^{2+} (0,74 Å) et Ti^{4+} (0,68 Å)[116].

Les variations de propriétés texturales d'un solide obtenu par ajout de Co_3O_4 par mélange physique (25%mass.) à Zn_2TiO_4 puis calciné à 700°C ont été étudiées[117]. Comme le montrent les clichés MEB, présentés sur la Figure 1.13, les variations de volume au cours de cycles de sulfuration-régénération de ce solide sont minimisées. Des analyses par porosimétrie Hg ont été réalisées sur ce solide et sur un Zn_2TiO_4 synthétisé de façon identique, mais sans ajout de Co_3O_4. D'après les données présentées par les auteurs, l'ajout de Co_3O_4 semble avoir un effet favorable sur la stabilité de la porosité du solide.

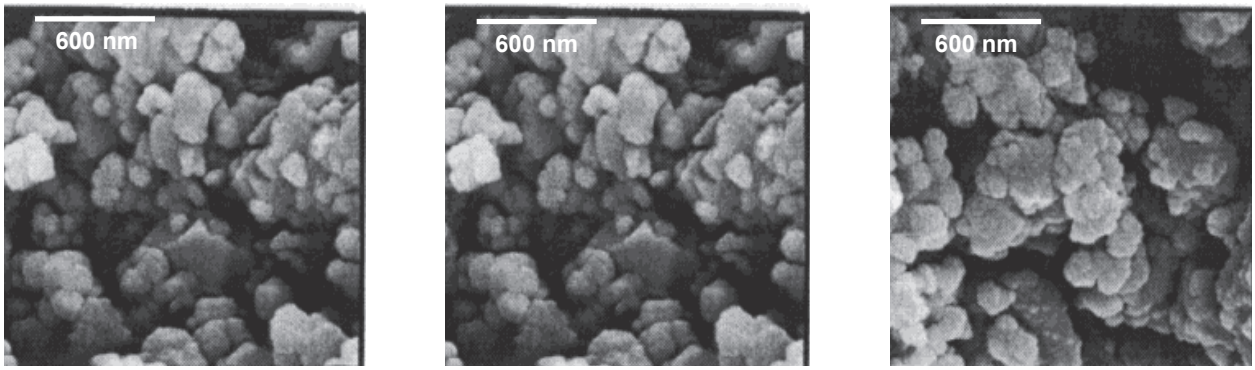


Figure 1.13 : Clichés MEB du mélange Zn_2TiO_4 avec Co_3O_4 avant sulfuration (à gauche), après sulfuration à 480°C (au milieu), et après régénération à 580°C (à droite)[117].

4.4 Conclusions

Un grand nombre de matériaux a donc été étudié pour la désulfuration du gaz de synthèse mis en œuvre dans des procédés XTL ou des centrales IGCC. Certains de ces matériaux sont constitués d'oxydes simples, et d'autres d'oxydes composés (mélange de phases ou oxydes mixtes).

Les recherches sur ces matériaux ont d'abord été concentrées sur l'amélioration de la réactivité vis-à-vis de H_2S(g), soit en augmentant les capacités de captation (MnO-ZnO, $ZnFe_2O_4$[89,90]), soit en diminuant la réductibilité ($CuCrO_2$[84], Zn_2TiO_4[85,111]) Ces recherches ne sont d'ailleurs pas toujours fructueuses (phase $FeAl_2O_4$ inerte vis-à-vis de H_2S(g)[100,101], cinétique de réduction de CuO et CeO_2 plus rapide pour le mélange CuO-CeO_2 que si les deux solides étaient seuls[84]).

Puis, les équipes de recherche se sont focalisées sur l'amélioration des propriétés de régénération par voie oxydante, en cherchant à éviter la formation de sulfates réfractaires (oxyde composé MnO-CeO_2[103]), et en diminuant la température de régénération (Ni(5%mass.)-Co(5%mass)-Zn_2TiO_4[105,106]).

Enfin il y a eu des recherches pour éviter les modifications des propriétés texturales et structurales au cours des cycles de sulfuration/régénération. On peut citer, par exemple l'étude menée sur l'ajout de La_2O_3 à un mélange ZnO-TiO_2 qui éviterait l'éclatement des granulés mis en forme.

5 Bilan de l'état de l'art

L'utilisation de masses de captation est le seul moyen d'atteindre les teneurs en $H_2S(g)$ requises pour la mise en œuvre des gaz de synthèse dans les centrales IGCC ou la production de carburant de synthèse par la réaction Fischer-Tropsch. Cette étude bibliographique montre que les propriétés de nombreux solides, oxydes simples ou composés, ont été étudiées afin de les comprendre, puis de les améliorer en conditions de sulfuration et de régénération.

Les premières études, basées sur des propriétés thermodynamiques, ont permis d'identifier des systèmes d'oxydes simples ayant des propriétés de sulfuration exploitables dans le cadre d'une désulfuration de gaz à l'échelle industrielle. Ces études ont été à la base d'études expérimentales menées sur les oxydes simples, qui ont permis de mettre en évidence leurs limitations, en particulier, la compétition entre la réduction et la sulfuration de l'oxyde. Enfin les études sur les oxydes composés ont cherché à améliorer les propriétés des matériaux avec la volonté de stabiliser les phases dans les conditions réductrices, ou en augmentant la capacité de captation et la réactivité des solides.

Une fois que les propriétés de sulfuration des oxydes composés ont été optimisées pour une application industrielle, la question de la régénération *in-situ* s'est posée. Parmi les études spécifiques à la régénération des oxydes composés sulfurés, aucune ne fait référence aux travaux menés dans le domaine de la métallurgie sur l'oxydation de sulfures métalliques simples, tels que Cu_2S[63,64], FeS_2[59-62] et ZnS[62,65].
Ces études ont permis d'identifier de potentiels mécanismes réactionnels. Différents problèmes liés à la réaction de régénération par voie oxydante ont été identifiés :

- Formation de sulfates réfractaires, phase thermodynamiquement la plus stable dans les conditions de régénération par voie oxydante,
- Température élevée de régénération,
- Variations de propriétés texturales,
- Altération des propriétés mécaniques des solides mis en forme.

De nombreux oxydes composés ont été étudiés pour améliorer les propriétés de régénération des solides et faire face aux problèmes évoqués précédemment. Au cours du temps, les études se sont focalisées sur des oxydes composés de plus en plus compliqués : ajout d'un troisième, d'un quatrième corps, différentes techniques de synthèse, de mise en forme…

En plus de cette complexité, les résultats obtenus sont souvent constatés, il y a ainsi très peu d'effort de rationalisation. En effet, comme également souligné dans une revue bibliographique récente de 2011[118], la

démarche employée dans la plupart des études existantes s'apparente plus à une méthode type "essais-erreur" visant à une amélioration rapide des propriétés des matériaux et des conditions opératoires des procédés au détriment de l'étude des mécanismes et des phénomènes physico-chimiques. A titre d'exemple, dans une étude[119], 45 solides ont ainsi été synthétisés et testés. Enfin, la plupart des articles semblent montrer des propriétés particulières de certains systèmes (température d'oxydation des phases sulfurées abaissée par exemple) sans description plus poussée.

6 Objectif et méthodologie proposée

6.1 Objectif

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de la sulfuration et la régénération d'oxydes simples modèles. Dans un second temps, notre étude portera sur des oxydes composés. Leur composition sera définie en regard des résultats obtenus lors de l'étude des oxydes simples.

L'objectif de ce travail de thèse est donc de comprendre les phénomènes physico-chimiques mis en jeu durant les étapes de sulfuration (en conditions sulfo-réductrices) et régénération (en conditions oxydantes), et d'identifier les paramètres importants, relatifs aux propriétés des solides et aux conditions opératoires. La finalité de ce travail est de rationaliser les phénomènes observés permettant de conférer à une masse de captation les propriétés de sulfuration-régénération adaptées à une utilisation industrielle.

6.2 Présentation de la méthodologie d'étude

La démarche employée dans la plupart des études existantes s'apparente plus à une méthode type "essais-erreur" visant à une amélioration rapide des matériaux et des conditions opératoires des procédés. Nous nous proposons, ici, de développer une méthodologie différente, basée sur un choix raisonné des oxydes étudiés.

Une étude thermodynamique de différents oxydes simples sera réalisée dans les conditions industrielles de sulfuration (pour les centrales IGCC et les chaines XTL) et de régénération. L'objectif est de fournir les données de stabilité relative des phases oxydes, sulfures et sulfates, à partir des données thermodynamiques issues de la littérature. Il est alors possible d'identifier la tendance naturelle à la sulfuration (ou réduction) de chaque oxyde simple, à l'oxydation ou la sulfatation du sulfure associé. Cependant, cette approche thermodynamique présente des limites et ne peut pas répondre à toutes les questions. En effet, la cinétique qui contrôle aussi la réaction n'est pas considérée. De plus, les calculs sont effectués à partir de données thermodynamiques de phase "bulk", par conséquent les effets de surface, qui peuvent être prépondérants pour des particules nanométriques, ne sont pas pris en compte.

La réactivité des oxydes simples sélectionnés sera donc également étudiée expérimentalement par ATG, en conditions sulfurantes, sulfo-réductrice et lors de la régénération par voie oxydante. Le premier objectif de cette étude est d'identifier les biais éventuels par rapport aux calculs effectués au cours de l'étude thermodynamique. Le second objectif est de distinguer les réactivités singulières des oxydes simples, telles que la réduction, la sulfuration, l'oxydation directe de phases sulfures ou de phases réduites, la formation de sulfates réfractaires, qui, une fois assemblées, pourraient permettre de faciliter la régénération d'un oxyde composé sulfuré.
Cette identification permettra ensuite d'envisager la formulation d'oxydes composés dont la réactivité sera étudiée ultérieurement par la mise en œuvre des mêmes outils de laboratoire.

La réactivité des oxydes composés et des oxydes simples les composant sera également étudiée au moyen de thermobalance et d'expériences *in-situ.* L'objectif est d'identifier les phénomènes physico-chimiques mis en jeu au cours des étapes de sulfuration (dans les conditions sulfo-réductrices du gaz de synthèse) et de régénération (conditions oxydantes). Les thermobalances utilisées au cours de ce travail de thèse sont décrites en Annexe 1.

Comme nous avons pu le voir[113], les propriétés texturales et structurales ont un impact particulièrement important sur la réactivité des solides. Ses évolutions seront donc caractérisées à chaque stade du processus cyclique de sulfuration et régénération. Toutes les techniques de caractérisation sont, quant à elles, présentées en Annexe 2.

7 Références bibliographiques

1. Swisher, J.; Schwerdtfeger, K. *Journal of Materials Engineering and Performance* **1992,** *1* (3), 399-407.

2. Dry, M. E. *Catalysis Today* **2002,** *71* (3–4), 227-241.

3. Shinada, O.; Yamada, A.; Koyama, Y. *Energy Conversion and Management* **2006,** *43* (9-12), 1221-1233.

4. Prins, M. J.; Ptasinski, K. J.; Janssen, F. J. J. G. *Fuel Processing Technology* **2005,** *86* (4), 375-389.

5. Kohl, A.; Nielsen, R. *Gas Purification;* Gulf Publishing: 1997.

6. Truong, D. H.; Eghbal, M. A.; Hindmarsh, W.; Roth, S. H.; O'Brien, P. J. *Drug Metabolism Reviews* **2006,** *38* (4), 733-744.

7. Jallouli, E. M.; Larpin, J. P.; Lambertin, M.; Colson, J. C. *Oxidation of Metals* **1977,** *11* (6), 335-354.

8. Xue, M.; Chitrakar, R.; Sakane, K.; Ooi, K. *Green Chemistry* **2003,** *5*, 529-534.

9. Bartholomew, C. H. *Applied Catalysis A: General* **2001,** *212* (1-2), 17-60.

10. Madon, R. J.; Seaw, H. *Catalysis Reviews* **1977,** *15* (1), 69-106.

11. Bartholomew, C. H.; Bowman, R. M. *Applied Catalysis* **1985,** *15* (1), 59-67.

12. Tsakoumis, N. E.; Rønning, M.; Borg, Ø.; Rytter, E.; Holmen, A. *Catalysis Today* **2010,** *154* (3–4), 162-182.

13. Bell, D. A.; Towler, B. F.; Fan, M. Chapter 6 - Sulfur Recovery. In *Coal Gasification and Its Applications*, William Andrew Publishing: Boston, 2011; pp 113-136.

14. Huygue, R.; Marion, P.; Roy-Auberger, M. *Techniques de l'ingénieur* **2010**.

15. Higman, C.; van der Burgt, M. J. *Gasification;* Second Edition ed.; Amsterdam, 2008.

16. Giuffrida, A.; Romano, M. C.; Lozza, G. G. *Applied Energy* **2010,** *87* (11), 3374-3383.

17. Zeng, Y.; Zhang, S.; Groves, F. R.; Harrison, D. P. *Chemical Engineering Science* **1999,** *54* (15-16), 3007-3017.

18. Zeng, Y.; Kaytakoglu, S.; Harrison, D. P. *Chemical Engineering Science* **2000,** *55* (21), 4893-4900.

19. Cheah, S.; Carpenter, D. L.; Magrini-Bair, K. A. *Energy & Fuels* **2009,** *23* (11), 5291-5307.

20. Siriwardane, R. V.; Poston Jr, J. A.; Fisher, E. P.; Shen, M. S.; Miltz, A. L. *Applied Surface Science* **1999,** *152* (3ΓÇô4), 219-236.

21. Grindley, T.; Steinfeld, G. *Proceedings of the Second Annuals Contractors Meeting on Contaminant Control in Hot Coal Derived Gas Stream.* **1981**.

22. Sasaoka, E.; Hatori, M.; Sada, N.; Uddin, M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000,** *39* (10), 3844-3848.

23. Sasaoka, E.; Hatori, M.; Yoshimura, H.; Su, C.; Uddin, M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2001,** *40* (11), 2512-2517.

24. Slimane, R. B.; Williams, B. E. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002,** *41* (23), 5676-5685.

25. Tamhankar, S. S.; Garimella, S.; Wen, C. Y. *Chemical Engineering Science* **1985,** *40* (6), 1019-1025.

26. Soustelle, M. *Cinétique hétérogène;* 2006; Vol. 1, 2 et 3.

27. Favergeon, L. Etude de la germination en surface dans les transformations chimiques des solides - Cas de la deshydratation du sulfate de lithium monohydrate. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2006.

28. Neveux, L.; Chiche, D.; Bazer-bachi, D.; Favergeon, L.; Pijolat, M. *Chemical Engineering Journal* **2012,** *181–182*, 508-515.

29. Szekely, J.; Evans, J. W.; Sohn, H. Y. *Gas-Solid reaction;* Londres: Academic Press ed.; 1976.

30. Slimane, R. B.; Hepworth, M. T. *Energy & Fuels* **1994,** *8* (6), 1175-1183.

31. Jothimurugesan, K.; Harrison, D. P. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1990,** *29* (7), 1167-1172.

32. Babé, C.; Tayakout-Fayolle, M.; Geantet, C.; Vrinat, M.; Bergeret, G.; Huard, T.; Bazer-bachi, D. *Chemical Engineering Science* **2012,** *82* (0), 73-83.

33. Sohn, H. Y.; Szekely, J. *Chemical Engineering Science* **1972,** *27* (4), 763-778.

34. Pineda, M.; Palacios, J. M.; Alonso, L.; Garcia, E.; Moliner, R. *Fuel* **2000,** *79* (8), 885-895.

35. Knözinger, H.; Taglauer, E. Spreading and Wetting. In *Preparation of Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH: 1999; pp 501-526.

36. Le Page, J. F. *Catalyse de contact : conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels;* Ed. Technip: Paris, 1978; Vol. 1.

37. Westmoreland, P. R.; Harrison, D. P. *Environmental Science & Technology* **1976,** *10* (7), 659-661.

38. Elseviers, W. F.; Verelst, H. *Fuel* **1999,** *78* (5), 601-612.

39. Meng, X. M.; De Jong, W.; Verkooijen, A. H. M. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2009,** *28* (3), 360-371.

40. Ferrizz, R. M.; Gorte, R. J.; Vohs, J. M. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003,** *43* (3), 273-280.

41. Kay, D. A.; Wilson, W. G.; Jalan, V. *Journal of Alloys and Compounds* **1993,** *193* (1-2), 11-16.

42. Meng, X.; de Jong, W.; Pal, R.; Verkooijen, A. H. M. *Fuel Processing Technology* **2010,** *91* (8), 964-981.

43. Abbasian, J.; Rehmat, A.; Leppin, D.; Banerjee, D. D. *Fuel Processing Technology* **1990,** *25* (1), 1-15.

44. Gibson, J. B.; Harrison, D. P. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1980,** *19* (2), 231-237.

45. Lew, S.; Jothimurugesan, K.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1989,** *28* (5), 535-541.

46. Yrjas, K. P.; Zevenhoven, C. A. P.; Hupa, M. M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996,** *35* (1), 176-183.

47. Efthimiadis, E. A.; Sotirchos, S. V. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1992,** *31* (10), 2311-2321.

48. Kyotani, T.; Kawashima, H.; Tomita, A. *Environmental Science & Technology* **1989,** *23* (2), 218-223.

49. Brunetti, B.; Piacente, V.; Scardala, P. *Journal of Alloys and Compounds* **1994,** *206* (1), 113-119.

50. Sasaoka, E.; Sakamoto, M.; Ichio, T.; Kasaoka, S.; Sakata, Y. *Energy & Fuels* **1993,** *7* (5), 632-638.

51. Ren, X.; Chang, L.; Li, F.; Xie, K. *Fuel* **2010,** *89* (4), 883-887.

52. Caglayan, P.; Yasyerli, S.; Ar, I.; Dogu, G.; Dogu, T. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2006,** *4* (A18).

53. Sasaoka, E.; Hirano, S.; Kasaoka, S.; Sakata, Y. *Energy & Fuels* **1994,** *8* (5), 1100-1105.

54. Tamhankar, S. S.; Hasatani, M.; Wen, C. Y. *Chemical Engineering Science* **1981,** *36* (7), 1181-1191.

55. Kyotani, T.; Kawashima, H.; Tomita, A.; Palmer, A.; Furimsky, E. *Fuel* **1989,** *68* (1), 74-79.

56. Wang, Z.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Energy & Fuels* **2005,** *19* (5), 2089-2097.

57. Rickard, D.; Luther, G. W. *Chem. Rev.* **2007,** *107* (2), 514-562.

58. Drobner, E.; Huber, H.; Wachtershauser, G.; Rose, D.; Stetter, K. O. *Nature* **1990,** *346* (6286), 742-744.

59. Dunn, J. G.; De, G. C.; O'Connor, B. H. *Thermochimica Acta* **1989,** *145* (0), 115-130.

60. Jorgensen, F. R. A.; Moyle, F. J. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1982,** *25* (2), 473-485.

61. ten Brink, H. M.; Eenkhoorn, S.; Hamburg, G. *Fuel* **1996,** *75* (8), 945-951.

62. Dimitrov, R.; Boyanov, B. *Thermochimica Acta* **1983,** *64* (1-2), 27-37.

63. Dunn, J. G.; Muzenda, C. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2001,** *64* (3), 1241-1246.

64. Dunn, J. G.; Muzenda, C. *Thermochimica Acta* **2001,** *369* (1-2), 117-123.

65. Dimitrov, R.; Bonev, I. *Thermochimica Acta* **1986,** *106*, 9-25.

66. Meng, V. V.; Kay, D. A. R. Gaseous desulfurization using rare earth oxides. In *High Technology Ceramics*, Vincinzini, P. E., Elsevier: Amsterdam, Eds.; 1987.

67. Sick, G.; Schwerdtfeger, K. *Metallurgical and Materials Transactions B* **1987,** *18* (3), 603-609.

68. Sick, G.; Schwerdtfeger, K. *Materials Science and Technology* **1986,** *2* (2), 159-164.

69. Bao, W. R.; Zhang, Z. Y.; Ren, X. R.; Li, F.; Chang, L. P. *Energy & Fuels* **2009,** *23* (7), 3600-3604.

70. Focht, G. D.; Ranade, P. V.; Harrison, D. P. *Chemical Engineering Science* **1989,** *44* (12), 2919-2926.

71. Siriwardane, R. V.; Woodruff, S. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1995,** *34* (2), 699-702.

72. Siriwardane, R. V.; Woodruff, S. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997,** *36* (12), 5277-5281.

73. Dunn, J. G. *Thermochimica Acta* **1997,** *300* (1–2), 127-139.

74. Kolta, G. A.; Askar, M. H. *Thermochimica Acta* **1975,** *11* (1), 65-72.

75. Dunn, J. G. *Thermochimica Acta* **1997,** *300* (1-2), 127-139.

76. Rosso, I.; Galletti, C.; Bizzi, M.; Saracco, G.; Specchia, V. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003,** *42* (8), 1688-1697.

77. Ropital, F. *Technique de l'ingénieur* **2010**.

78. Abbasian, J.; Slimane, R. B. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1998,** *37* (7), 2775-2782.

79. *HSC Chemistry [6.1] Outotec Research,* 2007

80. Poston, J.; Siriwardane, R. V.; Fisher, E. P.; Miltz, A. L. *Applied Surface Science* **2003,** *214* (1ΓÇô4), 83-102.

81. Mu, J.; Perlmutter, D. D. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1981,** *20* (4), 640-646.

82. Armstrong, T. R.; Carniem, R. D.; Berry, D. A. *Nineteenth Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, PA; Pittsburgh Coal Conference* **2002,** 1238-1254.

83. Garces, H. F.; Galindo, H. M.; Garces, L. J.; Hunt, J.; Morey, A.; Suib, S. L. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010,** *127* (3), 190-197.

84. Li, Z.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997,** *36* (1), 187-196.

85. Lercher, A.; Vinek, H.; Noller, H.; Stoch, J. *Applied Catalysis* **1984,** *12* (4), 293-307.

86. Ibarra, J. V.; Cilleruelo, C.; Garc∅a, E.; Pineda, M.; Palacios, J. M. *Vibrational Spectroscopy* **1998,** *16* (1), 1-10.

87. Alonso, L.; Palacios, J. M.; Garcia, E.; Moliner, R. *Fuel Processing Technology* **2000,** *62* (1), 31-44.

88. Alonso, L.; Palacios, J. M. *Chemistry of Materials* **2001,** *14* (1), 225-231.

89. Ayala, R. E.; Marsh, D. W. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1991,** *30* (1), 55-60.

90. Zhang, R.; Huang, J.; Zhao, J.; Sun, Z.; Wang, Y. *Energy & Fuels* **2007,** *21* (5), 2682-2687.

91. Ikenaga, N.; Ohgaito, Y.; Matsushima, H.; Suzuki, T. *Fuel* **2004,** *83* (6), 661-669.

92. Gangwal, S. K.; Harkins, S. M.; Woods, M. C.; Jain, S. C.; Bossart, S. J. *Environ. Prog.* **1989,** *8* (4), 265-269.

93. Gangwal, S. K.; Stogner, J. M.; Harkins, S. M.; Bossart, S. J. *Environ. Prog.* **1989,** *8* (1), 26-34.

94. Siriwardane, R. V.; Poston, J. A. *Applied Surface Science* **1993,** *68* (1), 65-80.

95. Garcia, E.; Cilleruelo, C.; Ibarra, J. V.; Pineda, M.; Palacios, J. M. *Thermochimica Acta* **1997,** *306* (1-2), 23-30.

96. Ahmed, M. A.; Garcia, E.; Alonso, L.; Palacios, J. M. *Applied Surface Science* **2000,** *156* (1-4), 115-124.

97. Liang, B.; Korbee, R.; Gerritsen, A. W.; van den Bleek, C. M. *Fuel* **1999,** *78* (3), 319-325.

98. Xie, W.; Chang, L.; Wang, D.; Xie, K.; Wall, T.; Yu, J. *Fuel* **2010,** *89* (4), 868-873.

99. Sasaoka, E.; Sada, N.; Manabe, A.; Uddin, M.; Sakata, Y. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1999,** *38* (3), 958-963.

100. Patrick, V.; Gavalas, G. R.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; Jothimurugesan, K. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1989,** *28* (7), 931-940.

101. Patrick, V.; Gavalas, G. R.; Sharma, P. K. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1993,** *32* (3), 519-532.

102. Slimane, R. B.; Abbasian, J. *Advances in Environmental Research* **2000,** *4* (2), 147-162.

103. Yasyerli, S. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2008,** *47* (4), 577-584.

104. Bakker, W. J. W.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. *Chemical Engineering Journal* **2003,** *96* (1-3), 223-235.

105. Jothimurugesan, K.; Gangwal, S. K. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1998,** *37* (5), 1929-1933.

106. Jun, H. K.; Koo, J. H.; Lee, T. J.; Ryu, S. O.; Yi, C. K.; Ryu, C. K.; Kim, J. C. *Energy & Fuels* **2003,** *18* (1), 41-48.

107. Jun, H. K.; Lee, T. J.; Kim, J. C. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002,** *41* (19), 4733-4738.

108. Jung, S. Y.; Lee, S. J.; Park, J. J.; Lee, S. C.; Jun, H. K.; Lee, T. J.; Ryu, C. K.; Kim, J. C. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008,** *47* (14), 4909-4916.

109. Lee, J. B.; Baek, J. I.; Ryu, C. K.; Yi, C. K.; Jo, S. H.; Kim, S. H. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008,** *47* (13), 4455-4464.

110. Focht, G. D.; Ranade, P. V.; Harrison, D. P. *Chemical Engineering Science* **1988,** *43* (11), 3005-3013.

111. Lew, S.; Sarofim, A. F.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Chemical Engineering Science* **1992,** *47* (6), 1421-1431.

112. Ryu, S. O.; Park, N. K.; Chang, C. H.; Kim, J. C.; Lee, T. J. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004,** *43* (6), 1466-1471.

113. Huang, J.; Zhao, J.; Wei, X.; Wang, Y.; Bu, X. *Powder Technology* **2008,** *180* (1-2), 196-202.

114. Siriwardane, R. V.; Poston, J. A.; Evans, G. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1994,** *33* (11), 2810-2818.

115. Poston, J. A. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996,** *35* (3), 875-882.

116. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text;* 3rd Edition ed.; Interscience Publishers: New York, 1972.

117. Jun, H. K.; Lee, T. J.; Ryu, S. O.; Kim, J. C. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2001,** *40* (16), 3547-3556.

118. Samokhvalov, A.; Tatarchuk, B. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011,** *13* (8), 3197-3209.

119. Jothimurugesan, K.; Gangwal, S. K. *Development of Advanced Hot-Gas Desulfurization Processes*;FG26-97FT97276--06; Dec 1, 00.

CHAPITRE 2
Étude des propriétés thermodynamiques d'oxydes métalliques

1 THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE 53

1.1 Fonctions usuelles[7] 53

1.2 Sens d'évolution et équilibre d'une réaction chimique[8] 56

2 HISTORIQUE ET PRESENTATION DES METHODOLOGIES EMPLOYEES 58

2.1 Calcul des enthalpies libres de réactions 58

2.2 Minimisation de l'énergie de Gibbs 59

2.3 Conclusions 62

3 METHODOLOGIE DE L'ETUDE 62

3.1 Diagrammes de prédominance des phases solides de systèmes Me-O-S 62

3.2 Compositions des phases à l'équilibre pour les systèmes Me-O-S-H 63

4 RESULTATS 65

4.1 Diagrammes de prédominance des phases des systèmes Me-O-S 65

4.2 Compositions des phases à l'équilibre pour les systèmes Me-O-S-H 67

5 CONCLUSIONS 74

6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 75

De nombreuses études thermodynamiques[1-6] ont été réalisées afin de classer des oxydes métalliques simples en fonction de la stabilité de leurs phases sulfures respectives en contact avec un mélange gazeux sulfurant. Ces études ont ainsi permis d'orienter les études expérimentales sur quelques systèmes pour la désulfuration des gaz. A notre connaissance, il n'existe que peu d'études thermodynamiques portant à la fois sur la réaction de sulfuration et de régénération, et elles se focalisent sur un petit nombre d'oxydes simples[5,6]. Il a donc été décidé de mener une étude, à partir de bases de données issues de la littérature, sur un large ensemble de systèmes composés des phases métallique, oxyde, sulfure, oxy-sulfate et sulfate.

L'objectif premier de cette étude thermodynamique a été d'établir les stabilités relatives de toutes ces phases en conditions de sulfuration (milieu sulfo-réducteur) et de régénération (milieu oxydant) propres à la purification du gaz de synthèse. Ensuite, il a été possible d'identifier la tendance naturelle à la sulfuration (ou réduction) de l'oxyde simple, à l'oxydation ou la sulfatation du sulfure associé. Une étude thermodynamique ne permettant pas de répondre à toutes les questions, en particulier sur la cinétique des réactions possibles, ces tendances naturelles ont permis d'identifier des oxydes simples dont les propriétés de sulfuration et régénération ont été ensuite évaluées expérimentalement.

1 Thermodynamique chimique

1.1 Fonctions usuelles[7]

1.1.1 Énergie interne U

L'énergie totale d'un système (E) est la somme des énergies potentielle (E_{pot}), cinétique (E_{cin}) et interne (U) et s'écrit selon la relation suivante[7] :

$$E = E_{pot} + E_{cin} + U$$

Dans les problèmes considérés les variations de E_{pot} dans le champ de pesanteur et E_{cin} sont nulles ou négligeables. Les variations de E se réduisent donc aux variations de U. L'énergie interne trouve son origine dans l'énergie cinétique qui accompagne les mouvements aléatoires des molécules composant le système, dans l'énergie de cohésion intermoléculaire, liée aux forces d'attraction et de répulsion entre les molécules, et dans l'énergie de cohésion interatomique qui assure la stabilité de l'édifice moléculaire et qui se manifeste lors des réactions chimiques.

Le premier principe, appliqué à un système fermé, établit un bilan exact entre la variation de l'énergie totale d'un système au cours d'une transformation quelconque, réversible ou non, d'une part, et, d'autre

part, la somme des travaux reçus par le système et des quantités de chaleur selon :

$$E_{final}-E_{initial} = \Delta E = \Delta(E_{pot} + E_{cin} + U) = W + W' + Q$$

avec

W : les travaux attribués aux forces de pression extérieur P_{ext} agissant sur le système,

W' : les travaux attribués à l'existence de champs électriques, magnétiques extérieurs au système, absents dans les cas étudiés ici,

Q : la quantité de chaleur.

En ne considérant que les variations d'énergie interne, nous avons alors[7] :

$$\Delta U = W + Q$$

ou pour une évolution infinitésimale[7] :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

$$\text{ou } dU = \delta Q - P_{ext}dV$$

avec

dV : la variation de volume du système

1.1.2 Enthalpie H

L'enthalpie du système H est définit comme étant la somme U + PV. C'est une propriété extensive. Elle est plus couramment utilisée dans les calculs pratiques en raison de la relation qui lie les variations de H aux échanges thermiques isobares, d'une part, et pour son intervention dans l'expression du premier principe pour un système ouvert.

La variation d'enthalpie s'écrit :

$$\Delta H = \Delta(U + PV)$$

$$= W + Q + V\Delta P + P\Delta V$$

$$\text{or } W = -P_{ext}\, dV$$

par conséquent[7] :

$$\Delta H = Q + V\Delta P + (P-P_{ext})\Delta V$$

Pour une transformation à pression constante, on a $P = P_{ext}$ et $\Delta P = 0$, donc[7] :

$$\Delta H = Qp$$

La quantité de chaleur nécessaire pour une réaction chimique effectuée à pression constante est désignée comme enthalpie de réaction. La variation de cette enthalpie de réaction est notée : $\Delta_r H$, et est liée à la variation élémentaire d'enthalpie, dH, par la relation suivante :

$$\Delta_r H\, .d\xi = dH = \delta Q_P$$

avec ξ, l'état d'avancement de la réaction

si la réaction est totale, alors[7] $\xi=1$ et $\Delta_r H=\delta Q_P$

La connaissance de l'enthalpie de réaction permet donc d'avoir accès à la chaleur de réaction. Une réaction est dite exothermique si elle produit de la chaleur, dans ce cas $\Delta_r H < 0$. Une réaction est dite endothermique si elle est accompagnée d'une absorption de chaleur, dans ce cas $\Delta_r H > 0$.
Enfin, si une transformation isobare n'a pour effet que de provoquer une variation de température du système, il apparaît que dH s'exprime en fonction de la capacité calorifique à pression constante selon[7] :

$$dH = C_P.dT$$

1.1.3 Entropie S

La définition de la fonction entropie est indissociable de l'énoncé du second principe de la thermodynamique.
Étant donné un système décrit par son volume, son énergie interne et la quantité de matière de chacun de ses constituants, il existe une propriété du système, l'entropie S qui est une fonction extensive, et dont les variations au cours d'une transformation se décomposent en deux termes :

$$dS = dS_i + dS_e$$

Le terme dS_e est lié aux échanges thermiques par la relation :

$$dS_e = \frac{\delta Q}{T}$$

avec laquelle T est une propriété du système qui ne dépend que de sa température, et désigné comme "température absolue".
Le terme dS_i est lié aux modifications internes du système, il est constamment positif pour les transformations spontanées, nul pour les transformations réversibles :

$$dS_i \geq 0$$

Par conséquent : $$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Il apparaît que pour un système isolé, et donc en l'absence d'échange thermique avec l'extérieur, l'entropie ne peut qu'augmenter au cours de processus irréversibles pour se stabiliser à une valeur maximale quand l'équilibre est atteint. Bien entendu, en cas d'échanges thermiques, l'entropie peut diminuer.

1.1.4 Enthalpie libre G

La fonction G est appelée enthalpie libre et s'écrit :

$$G = U + PV - TS$$
$$= H - TS$$

A température constante, la variation d'enthalpie libre est égale à[7] :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Une évolution à température et pression constante n'est possible que si l'enthalpie libre diminue et, dans ce cas, le système peut céder à l'extérieur une quantité d'énergie au plus égale à cette diminution.

Si l'enthalpie libre augmente, alors il faut, pour que l'évolution soit possible, fournir au système une quantité d'énergie au moins égale à l'augmentation de l'enthalpie libre.

L'enthalpie libre standard d'une réaction (notée $\Delta_r G°$) à la température T est égale à la variation d'enthalpie libre qui accompagne la transformation totale des réactifs en produits, selon la stœchiométrie précisée, réactifs et produits étant à l'état standard (c'est-à-dire purs, à l'état de gaz parfait (sauf pour le soufre ou le carbone), sous une pression de 0,1 MPa et à la température T). Elle s'écrit selon la relation [7]:

$$\Delta_r G° = \Delta_r H° - T\Delta_r S°$$

avec

$\Delta_r H°$: l'enthalpie standard de la réaction,

$\Delta_r S°$: l'entropie standard de la réaction.

1.1.5 Potentiel chimique

L'enthalpie libre molaire partielle est appelée généralement "potentiel chimique" et est désignée par le symbole μ_i, il s'écrit selon la relation suivante :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_j}$$

avec N_i le nombre de mole de l'espèce i.

La différentielle totale de l'enthalpie libre s'écrit donc :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dN_i$$

1.2 Sens d'évolution et équilibre d'une réaction chimique[8]

Selon la nature des réactifs et des produits d'une réaction, les conditions de températures et de pression, une réaction peut être totale, limitée par l'équilibre entre les réactifs et les produits, ou elle peut ne pas avoir lieu. Les aspects thermodynamique et cinétique vont jouer un rôle déterminant sur le devenir de la réaction.

Le second principe de la thermodynamique exige que toute réaction spontanée s'accomplisse dans le sens d'une augmentation d'entropie pour un système isolé, d'une diminution d'énergie libre pour un processus conduit à température et pression constantes et n'échangeant avec le milieu extérieur que de la chaleur et le travail mécanique des forces de pressions.

Bien que l'étude thermodynamique suivante ait pour but de déterminer si une réaction chimique est favorisée, la cinétique de cette dernière peut être nulle. Les réactifs se trouvent alors dans un état d'équilibre métastable. Cette partie a pour objectif d'expliciter la condition nécessaire, mais non

suffisante, qu'impose la thermodynamique aux processus physico-chimiques. Pour cela, nous considérerons la réaction chimique suivante :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots = \nu'_1 B_1 + \nu'_2 B_2 + \ldots$$

en désignant par N_{A1}, N_{A2}, … N_{B1}, N_{B2}… la quantité de moles de chacun des constituants.

1.2.1 Sens d'évolution d'une réaction

En absence de transfert d'énergie autre que le travail des forces de pression et de la chaleur, le second principe impose à l'évolution spontanée de ce système la condition suivante :

$$(dG)_{T,P} \leq 0$$

Cette variation de l'enthalpie libre est liée aux potentiels chimiques des différents composants, et aux variations de compositions durant la réaction, donc :

$$(dG)_{T,P} = \mu_{A1}.dN_{A1} + \mu_{A2}.dN_{A2} + ... + \mu_{B1}.dN_{B1} + \mu_{B2}.dN_{B2} + \ldots$$

Les variations de dN_{A1}, dN_{A2}, …, dN_{B1}, …, dN_{B2}, … , ne sont pas indépendantes car la stœchiométrie de la réaction doit être respectée. En désignant l'avancement de la réaction par ξ, on a alors :

pour les réactifs : $dN_{Ai} = -\nu_i.d\xi$; pour les produits : $dN_{Vj} = \nu'_j.d\xi$

La variation élémentaire d'enthalpie libre s'écrit donc[8] :

$$(dG)_{T,P} = [\sum_j \upsilon'_j.\mu'_j - \sum_i \upsilon_i.\mu_i\ ]\ d\xi$$

$$(dG)_{T,P} = \Delta G.d\xi$$

Cette relation doit être négative ou nulle, par conséquent :

- si $\Delta G < 0$, alors $d\xi > 0$ et la réaction évoluera dans le sens d'une formation des produits et de la consommation des réactifs,
- si $\Delta G > 0$, alors $d\xi < 0$ et la réaction rétrogradera.

1.2.2 Équilibre chimique

➢ *Condition d'équilibre*

La condition d'équilibre, ou de réversibilité, s'écriet:

$$\Delta G = 0$$

ou

$$\sum_j \upsilon'_j.\mu'_j = \sum_i \upsilon_i.\mu_i$$

Cette condition est indépendante de l'état du système, qui peut être gazeux ou liquide, les constituants peuvent se trouver répartis en différentes phases. Si l'équilibre est établi entre ces phases, le potentiel chimique des constituants est le même dans toutes les phases.

➢ *Constante d'équilibre d'une réaction*

La constante d'équilibre (K) de la réaction chimique décrite ci-dessus est définie par les relations[8] :

$$K = \prod_{i,j} \frac{a_j^{\upsilon'_j}}{a_i^{\upsilon_i}} \text{ et } K = e^{\frac{-\Delta_r G°}{RT}}$$

avec a_i et a_j les activités respectives des composés A_i ou B_j.

Compte tenu de la condition d'équilibre énoncée précédemment :

- si K=1, la réaction est à l'équilibre thermodynamique,
- si K>>1 alors $\Delta_r G° < 0$ et la réaction évoluera dans le sens d'une formation des produits et de la consommation des réactifs,
- si K<<1 alors $\Delta G > 0$ et la réaction rétrogradera.

2 Historique et présentation des méthodologies employées

Comme mentionné dans le Chapitre 1, de nombreuses études thermodynamiques ont été réalisées afin d'étudier la stabilité à l'équilibre du système sulfure/oxyde dans un milieu sulfo-réducteur. Les méthodologies développées peuvent être regroupées en deux catégories : calcul des enthalpies libres de réaction[1-3] et minimisation de l'énergie libre d'un système défini par une liste d'éléments atomiques ou moléculaires (Me, O, S, H, Me étant un métal)[4-6].

2.1 Calcul des enthalpies libres de réactions

A partir des données thermodynamiques issues de la littérature, il est possible de calculer $\Delta_r G°$ de réaction au cours de la sulfuration des oxydes métalliques. Le Tableau 2.1[1,9] montre donc que la réaction de sulfuration des oxydes simples est thermodynamiquement favorisée, sauf pour TiO_2 et Cr_2O_3. Enfin plus la variation d'enthalpie libre de réaction est négative et importante, plus la réaction est thermodynamiquement favorisée.

Les oxydes simples peuvent alors être classés selon leur réactivité théorique vis-à-vis de $H_2S(g)$. Ce classement, par ordre croissant de la réaction de sulfuration la moins favorisée vers la plus favorisée en conditions sulfurante ($H_2S(g)$ seul) ou sulfo-réductrice ($H_2S(g)$ et $H_2(g)$) est alors le suivant :

$TiO_2 < Cr_2O_3 < Cr_2O_3\ (+H_2) < FeO < Fe_2O_3\ (+H_2) < NiO\ (+H_2) < MnO$
$< CoO\ (+H2) \sim NiO \sim ZnO < CuO < CuO\ (+H_2) < V_2O_3 < V_2O_3\ (+H_2)$

Tableau 2. 1 : Enthalpies libre standard de réaction (notée ΔG°) de sulfuration d'oxydes métalliques à 327°C (kJ.mol^{-1} de métal)[1,9].

Métal	Réaction					ΔG^0 (kJ/mol de métal)
Ti	TiO_2	+ 2 H_2S		→ TiS_2	+ 2 H_2O	+ 168
V	V_2O_3	+ 3 H_2S		→ V_2S_3	+ 3 H_2O	- 157
	V_2O_5	+ 3 H_2S	+ 2 H_2	→ V_2S_3	+ 5 H_2O	- 258
Cr	Cr_2O_3	+ 3 H_2S		→ Cr_2S_3	+ 3 H_2O	+ 64
	Cr_2O_3	+ 2 H_2S	+ H_2	→ 2CrS	+ 3 H_2O	+ 45
Mn	MnO	+ H_2S		→ MnS	+ H_2O	- 53
Fe	Fe_2O_3	+ 2 H_2S	+ H_2	→ 2FeS	+ 3 H_2O	- 49
Co	9CoO	+ 8 H_2S	+ H_2	→ Co_9S_8	+ 9 H_2O	- 74
Ni	3NiO	+ 2 H_2S	+ H_2	→ Ni_3S_2	+ 3 H_2O	- 51
	NiO	+ H_2S		→ NiS	+ H_2O	- 74
Cu	2CuO	+ H_2S	+ H_2	→ Cu_2S	+ 2 H_2O	- 140
	CuO	+ H_2S		→ CuS	+ H_2O	- 119
Zn	ZnO	+ H_2S		→ ZnS	+ H_2O	-74

2.2 Minimisation de l'énergie de Gibbs

2.2.1 Principe

D'un point de vue pratique, les calculs sont réalisés à l'aide d'un solveur minimisant l'enthalpie libre G (J.mol^{-1}) d'un système fini composé d'éléments atomiques ou moléculaires et de composés susceptibles d'exister dans un certain domaine de température et de pression[10]. L'enthalpie libre d'un système composé de *n* molécules et contenant N_i moles de chaque molécule *i* peut être exprimée par la formule suivante :

$$G(N) = \sum_{i=1}^{n} N_i . \mu_i$$

avec

$N = (N_1, N_2, \ldots N_n)$ l'ensemble des nombres de moles

μ_i étant le potentiel chimique de la molécule *i* dans le mélange (en J.mol^{-2})

Le solveur détermine l'ensemble des valeurs non nulles de N_i permettant de minimiser la valeur de l'enthalpie libre *G(N)* et satisfaisant à la conservation du bilan de matière selon la relation suivante :

$$\sum_{i=1}^{n} n_{ij} N_i = M_j \, (j = 1,2,\ldots,t)$$

pour laquelle il y a *t* atomes différents, avec n_{ij} correspondant au nombre d'atomes *j* dans la molécule *i* et avec M_j le nombre de mole de l'atome *j*.

2.2.2 Représentations

Les différentes études qui ont utilisé une méthodologie visant à minimiser l'énergie de Gibbs peuvent être classées en fonction de la représentation des résultats. Cette représentation se fait soit par des diagrammes de prédominance de phases[3,4], soit par des représentations de courbes de concentrations résiduelles de $H_2S(g)$[5,6].

➢ *Diagrammes de prédominance de phases*[11]

Le système, dont on établit le diagramme de prédominance de phases, est défini par une liste d'éléments atomiques ou moléculaires et de composés susceptibles d'exister dans un certain domaine de température et de pression. Le domaine de stabilité d'une phase est défini comme étant la zone dans laquelle cette phase présente l'enthalpie libre la plus faible en fonction des coordonnées (T, P). Les lignes délimitant les domaines de stabilité de chaque phase sont celles décrivant les déplacements d'équilibres possibles entre les différents composés ou corps purs impliqués.

Ces diagrammes sont établis en considérant un large excès des phases gazeuses par rapport aux phases solides. Dans le cas où la phase gazeuse ne comporte qu'un seul constituant, les équilibres sont décrits dans un système de coordonnées Pression-Température. Lorsque la phase gazeuse contient deux espèces chimiques, le diagramme est alors isotherme et les équilibres sont décrits dans un système de coordonnées Pression-Pression. Ce deuxième type de diagramme, comme l'illustre la Figure 2.1, est couramment utilisé dans les études[3,4], car les réactions de sulfuration et régénération par voie oxydante consomment et créent des gaz.

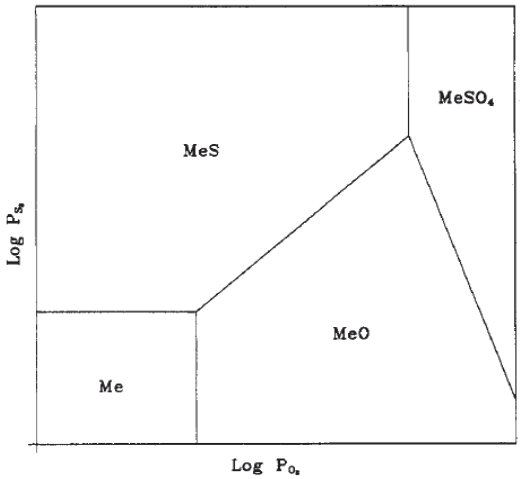


Figure 2.1 : Exemple de diagramme de prédominance de phase en fonction des pressions partielles $P(O_2)$ et $P(S_2)$ pour un système (Me-O-S), Me représentant un élément métallique[3].

D'après la Figure 2.1, ces diagrammes mettent en évidence les possibles réactions mises en jeu en fonction de la réductibilité de l'oxyde étudié. Si le métal est plus stable que l'oxyde, la réaction de sulfuration est la suivante :

$$2\ Me + S_2(g) \rightarrow MeS$$

Dans le cas inverse, la réaction est :

$$2\ MeO + S_2(g) \rightarrow 2MeS + O_2(g)$$

Me représente un élément métallique.

Ces diagrammes montrent aussi les réactions pouvant se dérouler au cours de la régénération par voie oxydante. C'est-à-dire l'oxydation directe ou la sulfatation, respectivement selon :

$$2MeS + O_2(g) \rightarrow 2MeO + S_2(g)$$
$$MeS + 2\ O_2(g) \rightarrow MeSO_4 \text{ ou } 2\ MeO + S_2(g) + 3\ O_2(g) \rightarrow MeSO_4$$

Ce sont des représentations pratiques qui permettent d'évaluer l'intérêt de différents systèmes étudiés en comparant, dans des conditions identiques, l'aire des zones de stabilités des différentes phases. Cependant, ils ne permettent pas de calculer la teneur en $H_2S(g)$ à l'équilibre thermodynamique qui permet de déterminer la "réactivité" thermodynamique d'un oxyde métallique. C'est pourquoi, des études ont cherché à calculer la concentration de $H_2S(g)$[5,6] à l'équilibre et l'ont représentée sous forme de courbe.

➢ *Courbe de concentration de $H_2S(g)$ à l'équilibre*

Par rapport à la méthode précédente, le système est fermé, il est alors composé de différentes phases susceptibles d'exister dans les conditions définies (T, P). Un logiciel (Facstage[5] , ASPEN[6], HSC Chemistry[12]) calcule alors les concentrations de chacune des phases constituant le système afin d'en minimiser l'énergie de Gibbs. La Figure 2.2 est un exemple de la représentation de différentes courbes de concentration de $H_2S(g)$ à l'équilibre pour les différents systèmes et solides étudiés.

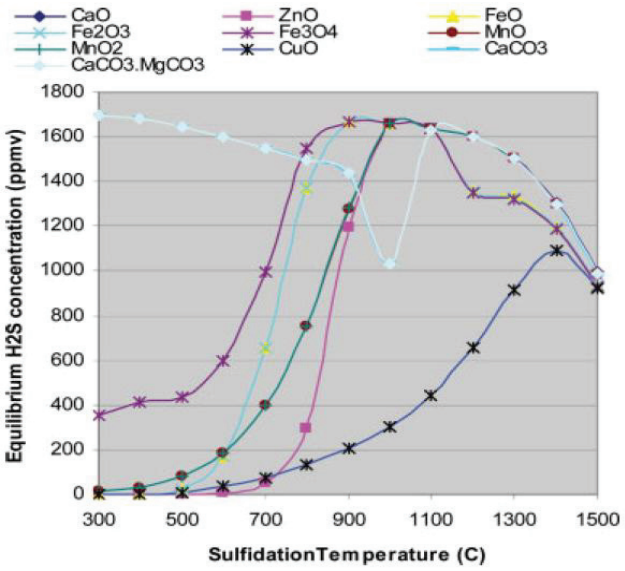


Figure 2.2 : Exemple de courbes de concentration de $H_2S(g)$ à l'équilibre en fonction de la température pour les solides étudiés et présentés ci-dessus.[5]

Une telle représentation est particulièrement pratique car elle permet d'évaluer rapidement la "réactivité" thermodynamique de tel ou tel oxyde métallique pour la captation de $H_2S(g)$, ainsi que

l'impact des conditions opératoires. Par exemple, à l'aide de la Figure 2.2, dans les conditions de l'étude[5], la "réactivité" thermodynamique du solide $CaCO_3.MgCO_3$ vis-à-vis de $H_2S(g)$ est la moins bonne parmi tous les solides étudiés. Quel que soit le solide (excepté $CaCO_3.MgCO_3$), la concentration à l'équilibre de $H_2S(g)$ augmente entre 300 et 1000°C.

2.3 Conclusions

Quelle que soit la méthodologie utilisée, les différentes études ont abouti à un classement des oxydes en fonction de leur réactivité théorique avec $H_2S(g)$. Toutefois, peu d'entre elles ont porté à la fois sur la réaction de sulfuration et de régénération et ce, le plus souvent, en se focalisant sur un petit nombre d'oxydes simples[5,6].

La méthode de minimisation de l'énergie de Gibbs d'un système défini est plus complète que le calcul des enthalpies libres de réactions. En effet, cette méthodologie prend en compte l'ensemble des réactions qui peuvent avoir lieu dans le système (sulfuration, réduction, sulfatation, oxydation…). Elle permet donc d'avoir un aperçu du système à la fois plus global et plus détaillé, la contrainte étant de parfaitement définir le système étudié. Ces différents points nous ont conduit à utiliser cette méthodologie dans ce travail de thèse.

3 Méthodologie de l'étude

Au cours de cette étude, des diagrammes de prédominance de phases et des compositions à l'équilibre thermodynamique ont été établis. Pour cela, la base de donnée thermodynamique issue de 948 références de la littérature et compilée dans le logiciel *HSC Chemistry 6.1*[12], a été utilisée.

3.1 Diagrammes de prédominance des phases solides de systèmes Me-O-S

Ce type de diagramme a été utilisé afin de mieux comprendre les éventuels changements de phases qui peuvent se produire durant la régénération par voie oxydante. Ils permettent de visualiser la stabilité de phases solides d'un système d'espèces chimiques pouvant être constituées de trois atomes au plus, dans des conditions isothermes et en fonction de la pression partielle de deux gaz.

Plusieurs systèmes ternaires Me-O-S, Me représentant un élément métallique, ont été étudiés. L'ensemble des phases métallique, oxyde(s), sulfure(s), oxy-sulfate(s) et sulfate(s) a été pris en compte pour l'établissement des diagrammes de prédominance de phases. Les paramètres de calcul ont été choisis pour être représentatifs des conditions de régénération. Les diagrammes sont déterminés pour des températures de 350 et 650°C, et en fonction des pressions partielles de $O_2(g)$ (notée $P(O_2)$) et $SO_2(g)$ (notée $P(SO_2)$), variant sur une plage de 10^{-40} à 1 bar.

3.2 Compositions des phases à l'équilibre pour les systèmes Me-O-S-H

Ce type de calcul a été mis en œuvre afin d'établir les quantités molaires des différentes phases d'un système défini au préalable. Pour chaque température de l'intervalle étudié, le solveur détermine la quantité de matière de chaque phase permettant de minimiser l'enthalpie libre G(X) du système.

L'étude a été réalisée sur quinze oxydes simples et l'ensemble des phases métalliques, oxydes, sulfures, oxy-sulfates et sulfates. Les solides sélectionnés se présentent sous forme oxyde en contact avec l'air dans l'intervalle de température étudié, et sont non radioactifs, non extrêmement toxiques et/ou non rares. Pour le calcul en conditions sulfo-réductrices, la phase oxyde initiale est celle qui est la plus stable à l'air dans la plage de température étudiée. La phase sulfure, la plus stable dans les conditions sulfo-réductrices de l'étude, est celle qui est considérée initialement pour le calcul en conditions de régénération par voie oxydante. Pour les deux calculs, toutes les phases prises en compte sont présentées dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Phases solides considérées durant les calculs en conditions sulfo-réductrices et oxydantes

Phase Oxyde Initiale	**Autres phases considérées pour le calcul en conditions sulfo-réductrices**	**Phase Sulfure Intiale**	**Autres phases considérées pour le calcul en conditions oxydantes**
Al_2O_3	Al_2S_3, Al	Al_2O_3	Calcul non réalisé
BaO	BaS, Ba	BaS	BaO, Ba, $BaSO_4$
CaO	CaS, Ca	CaS	CaO, Ca, $CaSO_4$
CeO_2	$CeO_{1,72}$, $CeO_{1,81}$, $CeO_{1,83}$, CeS, CeS_2, Ce_2O_2S, Ce	Ce_2O_2S	CeO_2, $CeO_{1,72}$, $CeO_{1,81}$, $CeO_{1,83}$, CeS, CeS_2, $Ce(SO_4)_2$, $Ce_2(SO_4)_3$
Co_3O_4	Co_9S_8, CoS_2, Co	Co_9S_8	Co_3O_4, CoS_2, Co, $CoSO_4$
CuO	Cu_2O, Cu_2S, CuS, Cu	Cu_2S	CuO, Cu_2O, CuS, Cu, $CuSO_4$, Cu_2SO_4, CuO*$CuSO_4$
Fe_2O_3	FeO, Fe_3O_4, FeS, Fe_2S, Fe_2S_3, FeS_2, Fe	FeS	Fe_2O_3, FeO, Fe_3O_4, Fe_2S, Fe_2S_3, FeS_2, Fe, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$
MgO	MgS, Mg	MgO	Calcul non réalisé
Mn_2O_3	MnO, MnO_2, Mn_3O_4, MnS, MnS_2, Mn	MnS	Mn_2O_3, MnO, MnO_2, Mn_3O_4, MnS_2, Mn, $MnSO_4$
MoO_3	MoO_2, Mo_2S_3, MoS_2, Mo	MoS_2	MoO_3 MoO_2, Mo_2S_3, Mo
NiO	$NiS_{0,84}$, NiS, Ni_3S_4, NiS_2, Ni_3S_2, Ni	Ni_3S_2	NiO, $NiS_{0,84}$, NiS, Ni_3S_4, NiS_2, Ni, $NiSO_4$
SrO	SrS, Sr	SrS	SrO, Sr, $SrSO_4$
TiO_2	TiO, Ti_4O_7, TiS_2, TiS, Ti	TiO_2	Calcul non réalisé
ZnO	ZnS, Zn	ZnS	ZnO, Zn, $ZnSO_4$, ZnO*$ZnSO_4$
ZrO_2	ZrS_2, Zr	ZrO_2	Calcul non réalisé

La composition du gaz de synthèse en sortie du gazéifieur peut énormément varier et dépend de la nature de la charge carbonée et des conditions opératoires[13]. Deux compositions différentes ont été prises en compte en fonction du cas d'étude, centrales IGCC ou chaînes XTL. Elles sont présentées dans le Tableau 2.3. Dans le premier cas, la composition du gaz est identique à celle de l'étude d'*Elsevier et al.*[6]. Dans le second cas, l'utilisation dans les procédés industriels de lavages du gaz de synthèse sur solvants chimiques[14] ou physiques[15] est ici considérée, donc la teneur en $H_2S(g)$ est plus faible.
Le gaz de régénération est un mélange gazeux O_2/N_2, de rapport variable afin d'étudier l'effet de la pression partielle de O_2 sur la régénération. Dans la procédure de calcul thermodynamique, l'azote est considéré comme un gaz parfaitement inerte.

La quantité molaire totale de gaz est 100 fois supérieure à celle du solide. Nous avons cherché à calculer la quantité résiduelle de $H_2S(g)$ à l'équilibre, dans des conditions équivalentes à celles d'un réacteur parfaitement agité. L'étude est réalisée en large excès de Me_xO_y par rapport à $H_2S(g)$, Me représentant un élément métallique. Lors de la sulfuration, la pression totale est fixée à 3 MPa, pression à laquelle la désulfuration est réalisée industriellement[15]. Enfin les plages de températures correspondent aux températures opératoires envisagées industriellement. Les paramètres de calcul sont résumés dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Paramètres des calculs de compositions de phases à l'équilibre.

			IGCC	XTL
Sulfuration	Composition du gaz de synthèse simulé (kmol)	N_2	55	55,32
		H_2	32,175	32,175
		H_2O	12,5	12,5
		H_2S	3250 ppm	50 ppm
	Conditions Opératoires	P_{tot} (MPa)	3	
		T(°C)	150 - 450	
	Solide (kmol)	Me_xO_y	1	
Régénération	Composition du gaz de régénération simulé (kmol)	N_2	80 /90 / 95	
		O_2	20 / 10 / 5	
	Conditions Opératoires	P_{tot} (MPa)	3	
		T(°C)	150 - 450	
	Solide (kmol)	Me_xS_y	1	

4 Résultats

4.1 Diagrammes de prédominance des phases des systèmes Me-O-S

La Figure 2.3 est une représentation de l'ensemble des diagrammes de prédominance de phases calculés. Chaque zone colorée représente la zone de prédominance d'une phase, les courbes rouges illustrent l'équilibre thermodynamique entre O_2(g) et SO_2(g) au cours de la régénération, en fonction de $P(O_2)$. Les phases sulfures sont prédominantes pour une forte $P(SO_2)$ et une faible $P(O_2)$. Les phases oxydes prédominent pour une forte $P(O_2)$ et une faible $P(SO_2)$. Les phases sulfates prédominent pour des fortes $P(O_2)$ et $P(SO_2)$. Enfin, pour $P(O_2)$ et $P(SO_2)$ quasi nulles, la phase métallique prédomine.

L'utilisation de O_2(g) comme gaz réactif va impliquer la formation de SO_2(g) et donc imposer, selon l'équilibre thermodynamique, la présence conjointe des deux gaz. Le chemin suivi durant la régénération dépend donc de l'équilibre entre ces deux gaz et suit la courbe rouge qui passe par la zone de prédominance des phases sulfates. La formation de la, ou des, phase(s) sulfate(s) est, en général, thermodynamiquement favorisée au cours de la régénération par voie oxydante. La diminution de $P(O_2)$ entraine une diminution de $P(SO_2)$ (SO_2(g) est un produit de la réaction), la courbe décrivant l'équilibre thermodynamique entre les deux gaz peut alors éviter la zone de prédominance des phases sulfates.

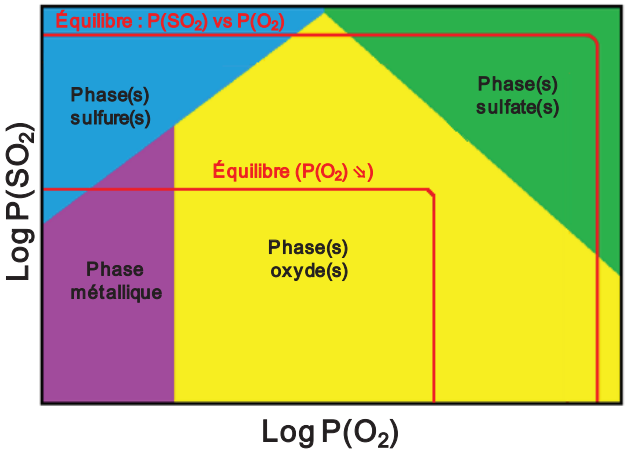


Figure 2.3 : Représentation schématique des diagrammes de prédominance des phases : log $P(SO_2)$= f log $P(O_2)$.

Ces représentations peuvent cependant avoir trois configurations distinctes. Elles dépendent du fait que le métal possède un ou plusieurs degrés d'oxydation, et de l'absence éventuelle de phase sulfate. Par la suite, dans ce manuscrit, seuls les résultats des systèmes Zn-O-S, Cu-O-S et Mo-O-S sont présentés dans les Figures 2.4, 2.5 et 2.6. Ces trois systèmes présentent les caractéristiques de ces trois configurations. En effet, Zn possède un seul degré d'oxydation, Cu peut présenter les formes Cu_+ et Cu^{2+}, et la phase sulfate du molybdène n'existe pas.

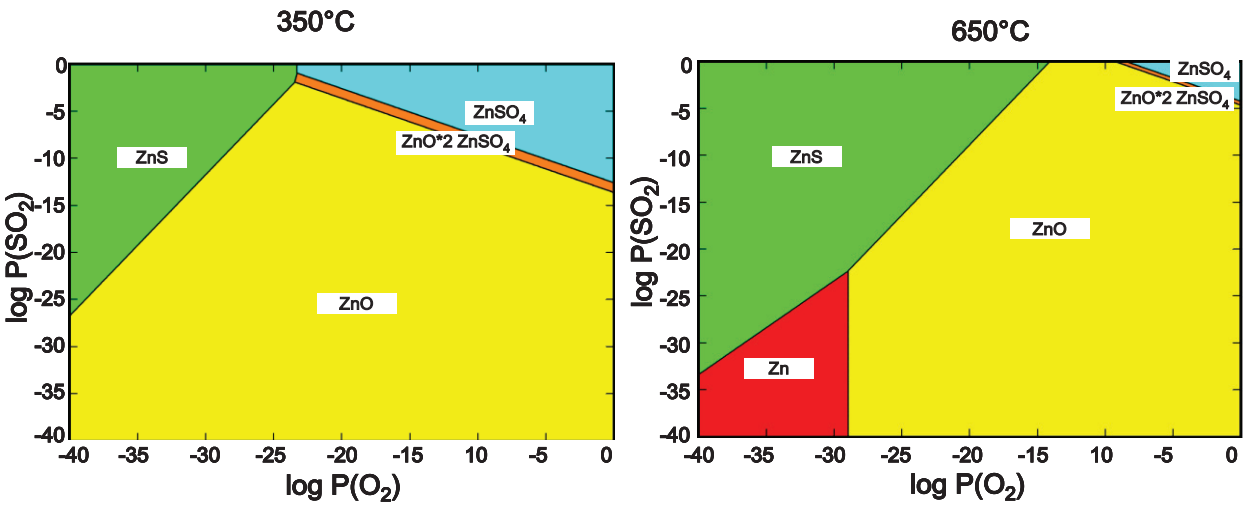


Figure 2.4 : Diagrammes de prédominance des phases du système Zn-O-S à 350 et 650°C.

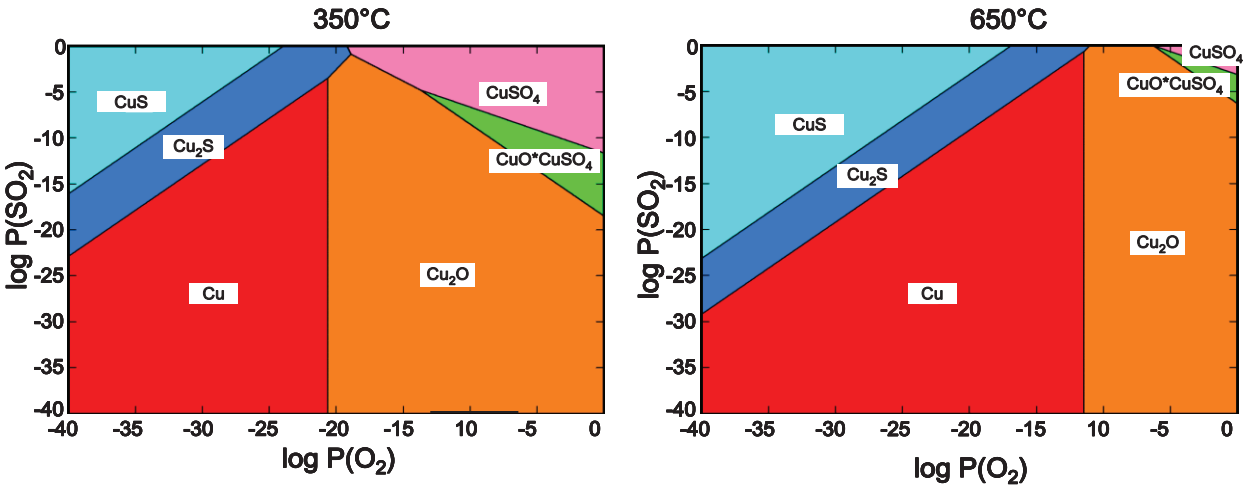


Figure 2.5 : Diagrammes de prédominance des phases du système Cu-O-S à 350 et 650°C.

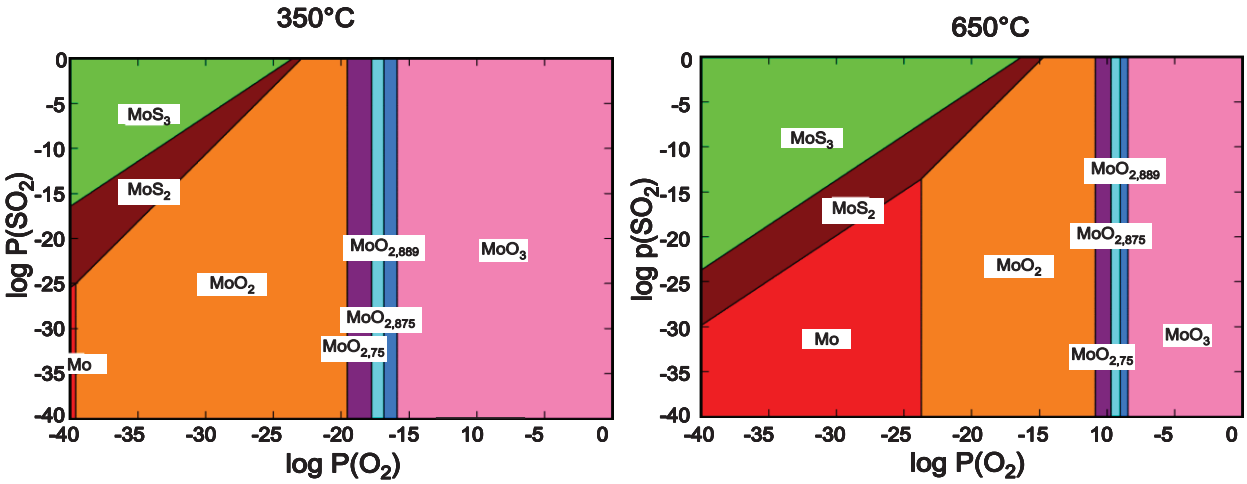


Figure 2.6 : Diagrammes de prédominance des phases du système Mo-O-S à 350 et 650°C.

Pour chaque figure, les différentes zones de prédominance des phases considérées sont représentées en fonction du logarithme de $P(O_2)$ et $P(SO_2)$, pour deux températures distinctes (350°C et 650°C).
Quel que soit le système, dans les conditions de régénération par voie oxydante ($P(O_2)$ de l'ordre de 10^{-2} bar), la phase oxyde est prédominante. Pour ces trois systèmes, le retour à la phase oxyde est donc thermodynamiquement possible. Cependant, la formation de $SO_2(g)$ va imposer une certaine $P(SO_2)$ et, comme expliqué précédemment, dans ces conditions, les phases sulfates et oxy-sulfates des systèmes Zn-O-S et Cu-O-S peuvent devenir prédominantes, ce qui n'est pas le cas pour le système Mo-O-S, pour lequel les phases sulfates n'existent pas.

Enfin, la température influe sur la stabilité des phases sulfates et oxy-sulfates. Une augmentation de celle-ci, comme le montrent les Figures 2.4 et 2.5 permet de réduire l'étendue du domaine de prédominance de ces phases. L'effet de cette dernière est d'ailleurs plus prononcé que l'effet de la pression partielle de O_2. Par exemple, en comparant les deux diagrammes du système Cu-O-S, nous pouvons constater qu'à 350°C, $P(O_2)$ doit être inférieure à 10^{-19} bar pour que $CuSO_4$ et $CuO*CuSO_4$ ne soient pas prédominants, alors qu'à 650°C, $P(O_2)$ doit être inférieure à 10^{-7} bar.

Les diagrammes de prédominance des phases permettent de donner une première tendance sur la réactivité théorique à l'équilibre des systèmes Me-O-S, Me représentant un élément métallique. Ils mettent en évidence que le retour à une phase oxyde est thermodynamiquement possible, mais que les phases sulfates ou oxy-sulfates sont prédominantes dans les conditions de régénération par voie oxydante. Ils montrent aussi que la stabilité de ces deux types de phase dépend de $P(O_2)$ et de la température. Cependant ces diagrammes de prédominance ne nous donnent pas d'indications sur les quantités à l'équilibre de chaque phase. C'est pourquoi, cette étude est complétée par le calcul des compositions à l'équilibre pour des systèmes Me-O-S-H.

4.2 Compositions des phases à l'équilibre pour les systèmes Me-O-S-H

Dans un procédé industriel de désulfuration incluant une étape de régénération *in-situ*, la masse de captation doit remplir deux critères : la capacité à capter $H_2S(g)$ lorsqu'il est sous forme oxyde, la capacité à se réoxyder lorsqu'il est sous forme sulfure.

Le premier critère peut être exprimé par la quantité résiduelle de $H_2S(g)$ à l'équilibre, qui va de paire avec la stabilité de la phase sulfure. En effet, à l'équilibre thermodynamique de la réaction de sulfuration, plus la phase sulfure est stable, plus la consommation de $H_2S(g)$ est importante et plus la quantité résiduelle de $H_2S(g)$ est faible. Le second critère peut-être exprimé par la quantité de phases sulfates formées lors de la régénération. En effet, comme montré précédemment, les phases sulfates sont généralement les phases thermodynamiquement les plus stables dans les conditions de régénération par voie oxydante et constituent un handicap dans le procédé. La quantité résiduelle de $H_2S(g)$ et celle des sulfates à l'équilibre

sont donc les deux paramètres que nous avons cherché à calculer pour évaluer les réactivités théoriques des systèmes Me-O-S-H dans les conditions sulfo-réductrices et de régénération par voie oxydante.

Les courbes des Figures 2.7 et 2.8 représentent les évolutions de la quantité résiduelle de $H_2S(g)$ à l'équilibre (en ppmv) en fonction de la température pour les différents oxydes simples étudiés. Cependant, il faut noter que les résultats obtenus pour les oxydes d'Al, Mg, Ti et Zr ne pas sont représentés dans ce manuscrit, en effet, la quantité de $H_2S(g)$ calculée à l'équilibre est égale à celle initialement introduite dans le mélange (50 ou 3250 ppmv). Ces oxydes peuvent être considérés comme très faiblement réactifs vis-à-vis de $H_2S(g)$[6] dans ces conditions.

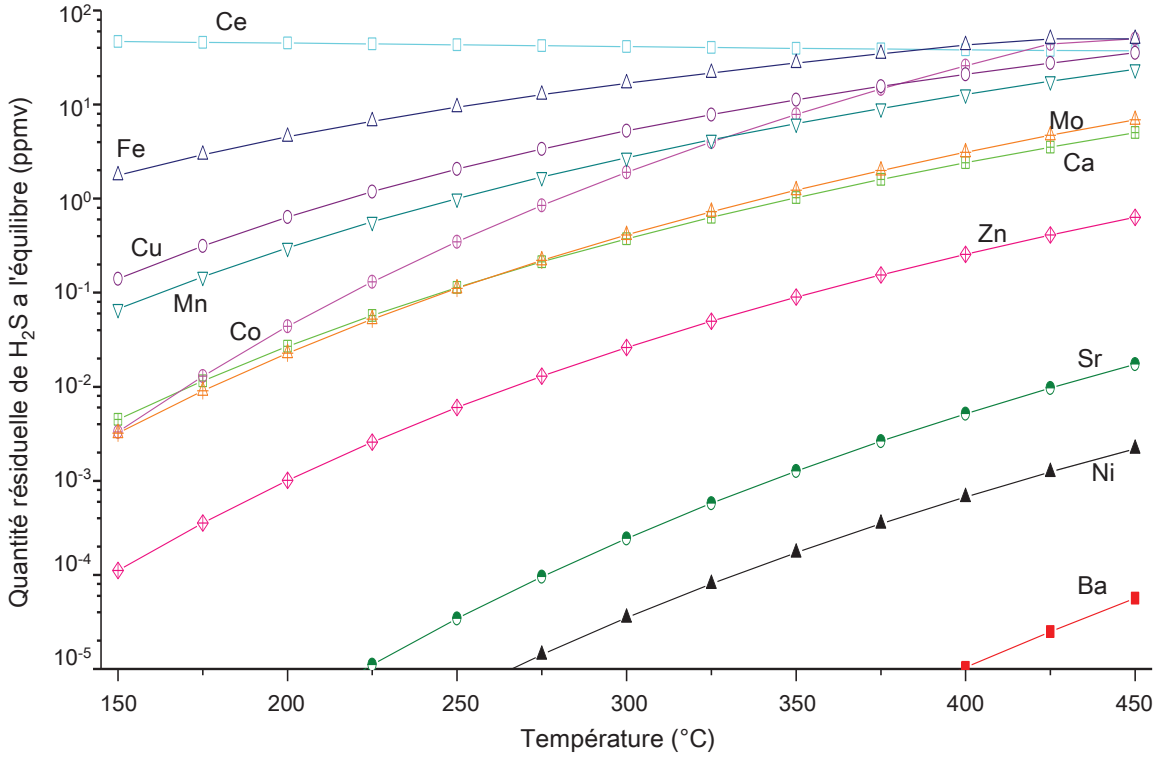


Figure 2.7 : Quantité de $H_2S(g)$ à l'équilibre calculées pour 1 kmol d'oxyde métallique Me_xO_y, en conditions sulfo-réductrices (30 bars, 150-450 °C) avec le gaz de synthèse ayant la quantité molaire d'$H_2S(g)$ du gaz "XTL"(50 ppmv). L'échelle des ordonnées est logarithmique.

Quelle que soit la composition du gaz de synthèse, les tendances observées sont similaires : la quantité initiale de $H_2S(g)$ influe peu sur la quantité résiduelle de $H_2S(g)$ à l'équilibre car, dans les conditions de l'étude, les oxydes sont en large excès par rapport à $H_2S(g)$. De plus, la quantité résiduelle de $H_2S(g)$ augmente avec la température[5,6]. D'après la loi expérimentale de Van't Hoff, l'exothermie de la réaction de sulfuration explique que la valeur de la constante d'équilibre de la réaction diminue avec l'élévation de la température et entraine une augmentation de la quantité de $H_2S(g)$ à l'équilibre.

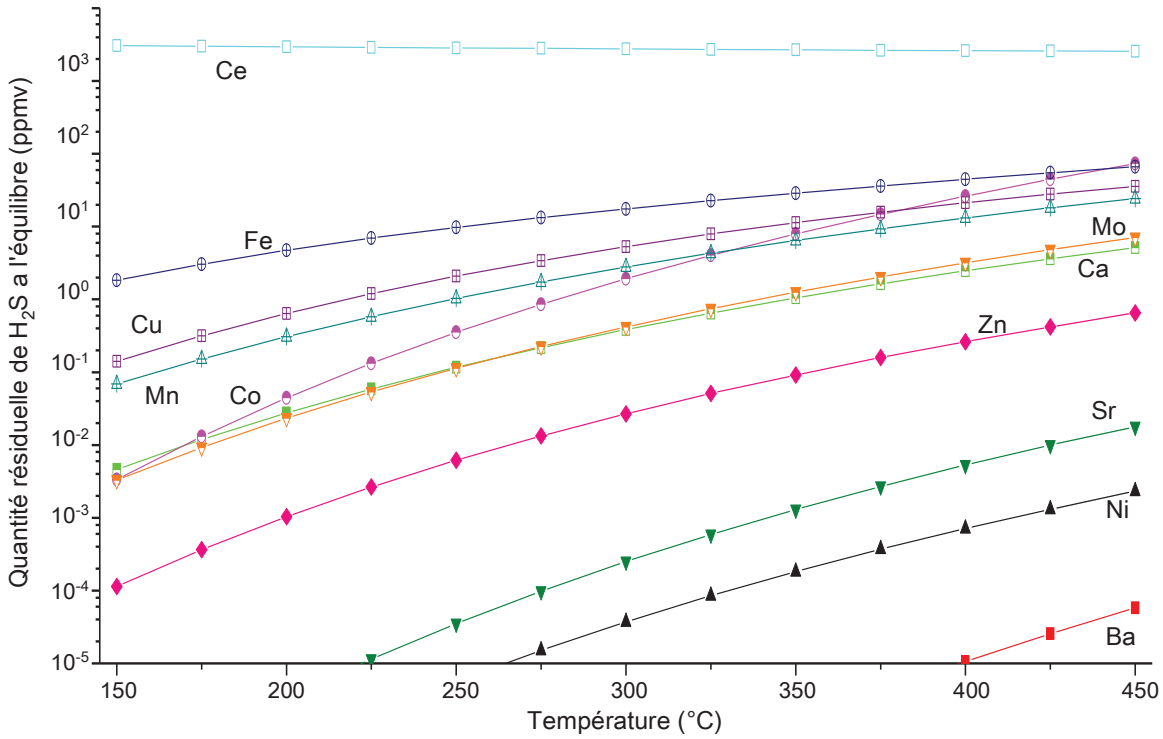


Figure 2.8 : Quantité de $H_2S(g)$ à l'équilibre calculées pour 1 kmol d'oxyde métallique Me_xO_y, en conditions sulfo-réductrices (30 bars, 150-450 °C) avec le gaz de synthèse ayant la quantité molaire de $H_2S(g)$ du gaz "IGCC"(3250 ppmv). L'échelle des ordonnées est logarithmique.

L'étude en conditions de régénération par voie oxydante n'a pas été réalisée sur les sulfures d'Al, Mg, Ti et Zr car, comme montré précédemment, les oxydes respectifs ne réagissent pas avec $H_2S(g)$. La phase sulfate de Mo n'existent pas, et c'est pourquoi, dans les conditions de régénération par voie oxydante la phase MoO_3 est la plus stable. Dans la plage de température étudiée et quelle que soit la pression partielle de O_2, les phases sulfates de Ba, Ca, Cd, Co, Ni et Sr sont les plus stables, leurs quantités à l'équilibre ne varient pas et sont égales à 100%mol.

Les différentes courbes de la Figure 2.9 illustre les résultats obtenus pour les cinq autres systèmes étudiés. Elles représentent des évolutions caractéristiques des quantités à l'équilibre des phases oxydes, sulfates et oxy-sulfates en fonction de la température et de la pression partielle de O_2, $P(O_2)$.

Les phases sulfates sont thermodynamiquement les plus stables à basse température pour FeS, MnS et ZnS. En effet la quantité à l'équilibre des phases sulfates est supérieure à celle des phases oxydes. La stabilité des phases oxydes et sulfates est similaire pour Cu_2S, Figure 2.9B), ce qui permet d'aboutir à un mélange équimolaire de ces phases. Pour Ce_2O_2S, Figure 2.9A), les phases oxydes sont plus stables que les phases sulfates. Dans ce cas de figure, nous pouvons noter que la phase $Ce_x(SO_4)_y$ est la seule phase sulfate dont la stabilité augmente avec la température (300°C et 575°C).
Avec l'augmentation de la température (entre 425°C (ZnS) et 525°C (MnS)) et la réduction de $P(O_2)$, la stabilité des phases sulfates diminue au profit des phases oxydes.

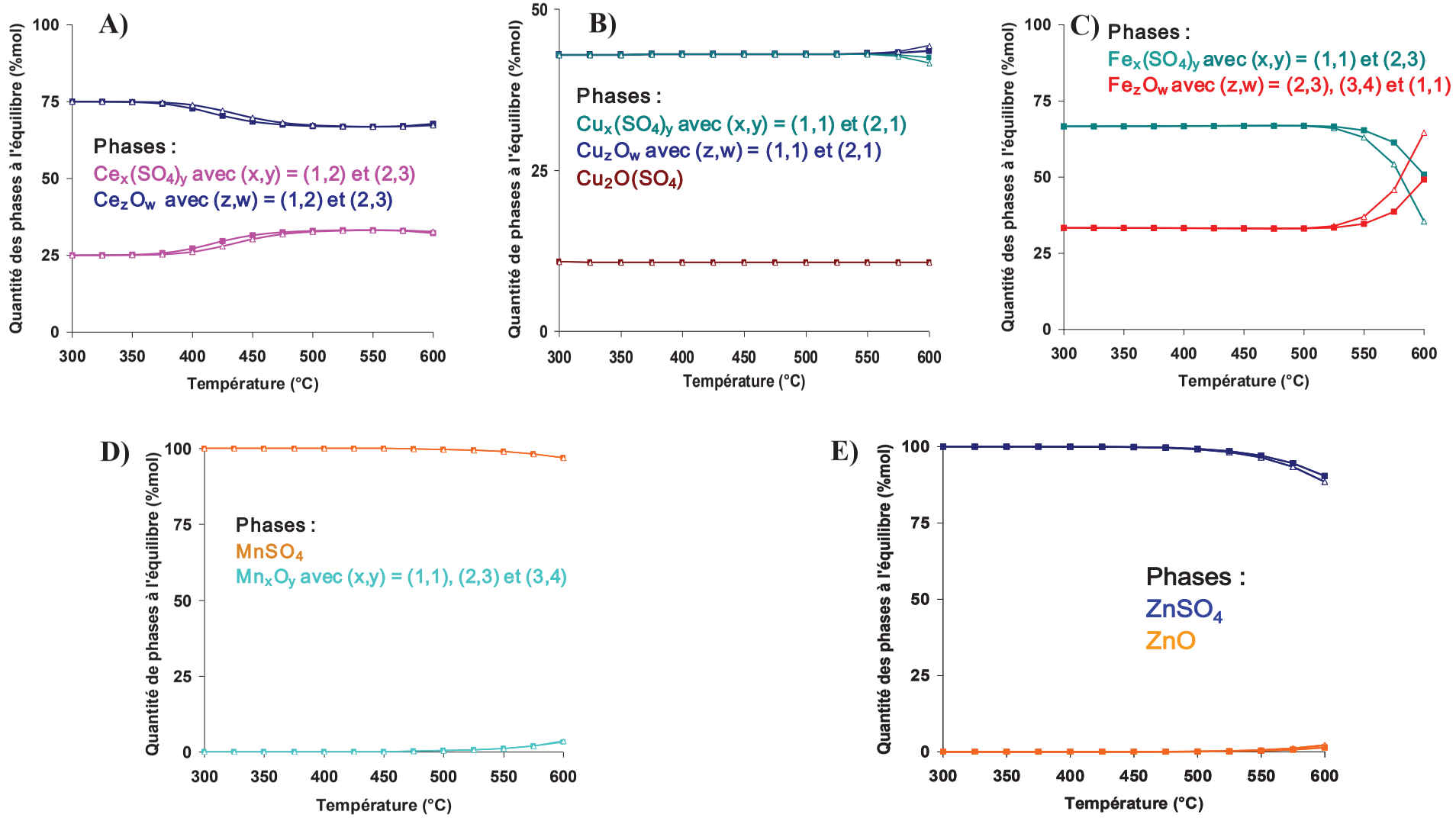


Figure 2.9 : Stabilité des phases sulfates, oxydes et oxysulfates en fonction de $P(O_2)$: 0,2 (■) et 0,05 bar (Δ) et de la température (°C). régénération de A) Ce_2O_2S ; B) Cu_2S ; C) FeS ; D) MnS ; E) ZnS.

Ces résultats mettent en évidence que, selon les solides étudiés, la formation des sulfates peut être très importante dans les conditions de régénération par voie oxydante. Cependant en ajustant certains paramètres (température et $P(O_2)$), il serait possible de limiter cette formation. Enfin, au cours de la régénération certains systèmes Me-O-S ont la capacité de passer d'une phase sulfure à une phase oxyde sans former de phase sulfate, il semble donc intéressant d'étudier leurs propriétés expérimentalement.

Les résultats de cette étude sont illustrés de manière schématique à l'aide des tableaux périodiques représentés sur les Figures 2.10 (composition du gaz simulé de type "XTL") et 2.11 (composition du gaz simulé de type "IGCC"). Dans les deux cas, la pression partielle de O_2, au cours de la régénération, est de 0,2 bar.
La partie supérieure des cases (contenant le symbole de l'atome) indique la quantité molaire de $H_2S(g)$ à l'équilibre (en ppmv). Du rouge vers le vert foncé, la stabilité de la phase sulfure augmente. Nous notons $[H_2S]_{entrée}$ la concentration initiale en $H_2S(g)$, et $[H_2S]_{spéc}$ la spécification en $H_2S(g)$ relative au procédé. La température de sulfuration de 300°C a été fixée car elle représente généralement un bon compromis entre la cinétique de la réaction et la capacité de sulfuration des oxydes simples étudiés. Comme expliqué précédemment, la notion de $[H_2S]_{spéc}$ est aussi utilisée comme critère discriminant mais ne correspond pas à la réalité d'une unité industrielle de désulfuration.
La partie inférieure des cases (contenant le nom de l'atome) indique la stabilité des phases sulfates (en %mol) à 600°C en conditions de régénération par voie oxydante. Du rouge vers le vert elle diminue. La température de 600°C a été arbitrairement fixée comme la limite supérieure acceptable pour qu'un procédé de désulfuration, incluant une étape de régénération par voie oxydante, soit considéré comme énergétiquement efficace. Une quatrième catégorie est ajoutée pour les sulfures de Mo, et une cinquième, en blanc, concerne les sulfures d'Al, Mg, Ti et Zr dont les oxydes respectifs sont inertes vis-à-vis de $H_2S(g)$.

Ces deux figures permettent d'illustrer le constat que plus la phase sulfure est stable (en conditions sulfo-réductrices), plus la phase sulfate l'est aussi (en conditions oxydantes).

Stabilité de la phase sulfate

Ni
Nickel

Quantité de H_2S à l'équilibre

H Hydrogène																	**He** Hélium
Li Lithium	**Be** Bérylium											**B** Bore	**C** Carbone	**N** Azote	**O** Oxygène	**F** Fluor	**Ne** Néon
Na Sodium	**Mg** Magnésium											**Al** Aluminium	**Si** Silicium	**P** Phosphore	**S** Soufre	**Cl** Chlore	**Ar** Argon
K Potassium	**Ca** Calcium	**Sc** Scandium	**Ti** Titane	**V** Vanadium	**Cr** Chrome	**Mn** Manganèse	**Fe** Fer	**Co** Cobalt	**Ni** Nickel	**Cu** Cuivre	**Zn** Zinc	**Ga** Gallium	**Ge** Germanium	**As** Arsenic	**Se** Sélénium	**Br** Brome	**Kr** Krypton
Rb Rubidium	**Sr** Strontium	**Y** Yttrium	**Zr** Zirconium	**Nb** Niobium	**Mo** Molybdène	**Tc** Technétium	**Ru** Ruthénium	**Rh** Rhodium	**Pd** Palladium	**Ag** Argent	**Cd** Cadmium	**In** Indium	**Sn** Etain	**Sb** Antimoine	**Te** Tellure	**I** Iode	**Xe** Xénon
Cs Césium	**Ba** Baryum	**La** Lanthane	**Hf** Hafnium	**Ta** Tantale	**W** Tungstène	**Re** Rhénium	**Os** Osmium	**Ir** Iridium	**Pt** Platine	**Au** Or	**Hg** Mercure	**Tl** Thallium	**Pb** Plomb	**Bi** Bismuth	**Po** Polonium	**At** Astate	**Rn** Radon
Fr Francium	**Ra** Radium	**Ac** Actinium	§	§	§	§	§	§									

Lanthanides	**Ce** Cérium	**Pr** Praséodyme	**Nd** Néodyme	**Pm** Prométhium	**Sm** Samarium	**Eu** Europium	**Gd** Gadolinium	**Tb** Terbium	**Dy** Dysprosium	**Ho** Holmium	**Er** Erbium	**Tm** Thulium	**Yb** Ytterbium	**Lu** Lutétium
Actinides	**Th** Thorium	**Pa** Protactinium	**U** Uranium	**Np** Neptunium	**Pu** Plutonium	**Am** Américium	**Cm** Curium	**Bk** Berkélium	**Cf** Californium	**Es** Einsteinium	**Fm** Fermium	**Md** Mendélévium	**No** Nobélium	**Lr** Lawrencium

$[H_2S]_{eq}=[H_2S]_{entrée}$	Xxx Quantité de Sulfate à l'équilibre >99%mol pour 100%mol de MeS à 600°C
$[H_2S]_{spéc}<[H_2S]_{eq}<[H_2S]_{entrée}$	Xxx Quantité de Sulfate à l'équilibre = [99-50] %mol pour 100%mol de MeS à 600°C
$[H_2S]_{spéc}<[H_2S]_{eq}$ pour T<300°C	Xxx Quantité de Sulfate à l'équilibre <50%mol pour 100 %mol de MeS à 600°C
$[H_2S]_{spéc}<[H_2S]_{eq}$ pour T>300°C	Xxx Pas de données thermodynamique ou d'existence de la phase sulfate
$[H_2S]_{eq}<$[H2S]eq	Xxx Propriété de régénération non étudiées
Propriétés de sulfuration non étudiées	

Figure 2.10 : Récapitulatif des résultats de l'étude thermodynamique. Conditions : gaz "XTL" (Tableau 2.3), $P(O_2)$=0,2 bar.

Stabilité de la phase sulfate

Ni
Nickel

Quantité de H_2S à l'équilibre

H Hydrogène																	**He** Hélium
Li Lithium	**Be** Bérylium											**B** Bore	**C** Carbone	**N** Azote	**O** Oxygène	**F** Fluor	**Ne** Néon
Na Sodium	**Mg** Magnésium											**Al** Aluminium	**Si** Silicium	**P** Phosphore	**S** Soufre	**Cl** Chlore	**Ar** Argon
K Potassium	**Ca** Calcium	**Sc** Scandium	**Ti** Titane	**V** Vanadium	**Cr** Chrome	**Mn** Manganèse	**Fe** Fer	**Co** Cobalt	**Ni** Nickel	**Cu** Cuivre	**Zn** Zinc	**Ga** Gallium	**Ge** Germanium	**As** Arsenic	**Se** Sélénium	**Br** Brome	**Kr** Krypton
Rb Rubidium	**Sr** Strontium	**Y** Yttrium	**Zr** Zirconium	**Nb** Niobium	**Mo** Molybdène	**Tc** Technétium	**Ru** Ruthénium	**Rh** Rhodium	**Pd** Palladium	**Ag** Argent	**Cd** Cadmium	**In** Indium	**Sn** Etain	**Sb** Antimoine	**Te** Tellure	**I** Iode	**Xe** Xénon
Cs Césium	**Ba** Baryum	**La** Lanthane	**Hf** Hafnium	**Ta** Tantale	**W** Tungstène	**Re** Rhénium	**Os** Osmium	**Ir** Iridium	**Pt** Platine	**Au** Or	**Hg** Mercure	**Tl** Thallium	**Pb** Plomb	**Bi** Bismuth	**Po** Polonium	**At** Astate	**Rn** Radon
Fr Francium	**Ra** Radium	**Ac** Actinium	§	§	§	§	§	§									

Lanthanides	**Ce** Cérium	**Pr** Praséodyme	**Nd** Néodyme	**Pm** Prométhium	**Sm** Samarium	**Eu** Europium	**Gd** Gadolinium	**Tb** Terbium	**Dy** Dysprosium	**Ho** Holmium	**Er** Erbium	**Tm** Thulium	**Yb** Ytterbium	**Lu** Lutétium
Actinides	**Th** Thorium	**Pa** Protactinium	**U** Uranium	**Np** Neptunium	**Pu** Plutonium	**Am** Américium	**Cm** Curium	**Bk** Berkélium	**Cf** Californium	**Es** Einsteinium	**Fm** Fermium	**Md** Mendélévium	**No** Nobélium	**Lr** Lawrencium

$[H_2S]_{eq}=[H_2S]_{entrée}$
$[H_2S]_{spéc}<[H_2S]_{eq}<[H_2S]_{entrée}$
$[H_2S]_{spéc}<[H_2S]_{eq}$ pour T<300°C
$[H_2S]_{spéc}<[H_2S]_{eq}$ pour T>300°C
$[H_2S]_{eq<}$[H2S]eq

Propriétés de sulfuration non étudiées

Xxx	Quantité de Sulfate à l'équilibre >99%mol pour 100%mol de MeS à 600°C
Xxx	Quantité de Sulfate à l'équilibre = [99-50] %mol pour 100%mol de MeS à 600°C
Xxx	Quantité de Sulfate à l'équilibre <50%mol pour 100 %mol de MeS à 600°C
Xxx	Pas de données thermodynamique ou d'existence de la phase sulfate
Xxx	Propriété de régénération non étudiées

Figure 2.11 : Récapitulatif des résultats de l'étude thermodynamique. Conditions : gaz "IGCC" (Tableau 2.3), $P(O_2)$=0,2 bar.

5 Conclusions

Au cours de cette étude, nous avons pu mettre en évidence différents types de réactivités en nous basant sur les propriétés thermodynamiques de l'ensemble des phases métalliques, oxydes, sulfures, oxy-sulfates et sulfates pour dix-sept systèmes différents.
L'établissement de diagrammes de prédominance des phases a permis de mettre en évidence que le retour à une phase oxyde est thermodynamiquement possible, mais que les phases sulfates ou oxy-sulfates sont prédominantes dans les conditions de régénération par voie oxydante. Ils ont aussi montré que la stabilité relative des différentes phases oxydes et sulfates dépend de la pression partielle de O_2 et de la température. Ce dernier point a d'ailleurs été confirmé par les différents calculs visant à déterminer les compositions à l'équilibre, en conditions oxydantes.

Une masse de captation régénérable se doit d'être basée sur une phase oxyde réagissant avec $H_2S(g)$ et une phase sulfure réagissant avec O_2 de telle façon que le retour à la phase oxyde soit possible. Ces deux contraintes ont été exprimées par la quantité résiduelle à l'équilibre de $H_2S(g)$ (équivalent à la stabilité des phases sulfures) et la quantité de phases sulfates. Cette étude a mis en évidence le lien entre la stabilité de la phase sulfure et (en conditions sulfo-réductrices), la stabilité de la phase sulfate (en conditions oxydantes). Par conséquent, pour limiter la formation de phases sulfates au cours de la régénération par voie oxydante, il est nécessaire de choisir les oxydes simples présentant une forme d'équilibre entre la stabilité de la phase sulfure et celle de la phase sulfate, alors qu'il apparaît que ces deux critères sont clairement antagonistes.

L'importante stabilité des sulfates de Ba, Ca, Co, La, Ni et Sr compromet l'oxydation des sulfures correspondants et, par conséquent, leur régénération. La régénération des sulfures de Mo semble être favorisée car la phase sulfate n'existe pas.

Sur cette base théorique, les oxydes qui semblent offrir le meilleur compromis entre leur capacité à se sulfurer sous forme oxyde, et à s'oxyder sous forme sulfate sont CeO_2, CuO, Fe_2O_3, Mn_2O_3, MoO_3 et ZnO. Cependant, une approche thermodynamique a des limites et ne peut pas répondre à toutes les questions. En effet, la cinétique qui contrôle aussi les réactions n'est pas considérée. De plus, les calculs sont effectués à partir de données thermodynamiques de phase "bulk", par conséquent les éventuels effets de surface, qui peuvent être prépondérant pour des particules nanométriques, ne sont pas pris en compte. Une deuxième étape porte donc sur l'étude expérimentale de la réactivité de ces oxydes simples identifiés, et notés ci-dessus, en conditions sulfurantes, sulfo-réductrice et de régénération par voie oxydante.

6 Références bibliographiques

1. Zdrazil, M. *Catalysis Today* **1988,** *3* (4), 269-365.

2. Ferrizz, R. M.; Gorte, R. J.; Vohs, J. M. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003,** *43* (3), 273-280.

3. Hepworth, M. T.; Slimane, R. B.; Zhong, S. *Energy & Fuels* **1993,** *7* (5), 602-609.

4. Westmoreland, P. R.; Harrison, D. P. *Environmental Science & Technology* **1976,** *10* (7), 659-661.

5. Meng, X. M.; De Jong, W.; Verkooijen, A. H. M. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2009,** *28* (3), 360-371.

6. Elseviers, W. F.; Verelst, H. *Fuel* **1999,** *78* (5), 601-612.

7. Vidal, J. *Thermodynamique : Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière;* Ed. Technip: Paris, 1997; Vol. 1.

8. Vidal, J. *Thermodynamique : Méthode appliquée au raffinage et au génie chimique;* Ed. Technip: Paris, 1974; Vol. 2.

9. Babé, C. Oxydes simples et mixtes à base de Zno pour l'adsorption réactive de molécules organosoufrées. Université de Lyon 1, 2008.

10. White, W. B.; Johnson, S. M.; Dantzig, G. B. *Journal of Chemical Physics* **1958,** *28* (15), 751-755.

11. Desré, P.; Hodaj, F. *Thermodynamique des matériaux : équilibre de phases et métastabilité;* EDP Sciences: Les Ulis, 2010; Vol. 1.

12. *HSC Chemistry [6.1] Outotec Research,* 2007

13. Higman, C.; van der Burgt, M. J. *Gasification;* Second Edition ed.; Amsterdam, 2008.

14. Weissermel, K.; Arpe, H.-J. Produits de base de l'industrie chimique. In *Chimie organique industrielle*, De Boeck Université ed.; 2000; p 19.

15. Kohl, A.; Nielsen, R. *Gas Purification;* Gulf Publishing: 1997.

CHAPITRE 3

Étude des propriétés de sulfuration et de régénération des oxydes simples de cérium, cuivre, fer, manganèse, molybdène et zinc.

1 SYNTHESE ET CARACTERISATION DES OXYDES SIMPLES 79

1.1 Synthèse des oxydes simples 79

1.2 Caractérisation et sélection des oxydes simples 80

2 SULFURATION ET REGENERATION DES OXYDES SIMPLES 84

2.1 Mode opératoire 84

2.2 Étude de la réactivité des oxydes simples 85

2.3 Conclusions 109

3 CARACTERISATIONS *IN-SITU* DE LA REACTIVITE DE ZNO ET MoO_3 LORS DE LA SULFURATION ET DE LA REGENERATION 110

3.1 Protocoles 110

3.2 Caractérisations in-situ des propriétés de sulfuration et régénération de MoO_3 112

3.3 Caractérisations in-situ des propriétés de sulfuration et régénération de ZnO 116

4 CONCLUSIONS 120

5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 121

Dans ce chapitre, les propriétés de sulfuration et de régénération des oxydes de cérium, cuivre, fer, manganèse, molybdène et zinc ont été étudiées expérimentalement. Pour cela, cette étude a été principalement basée sur l'utilisation de l'analyse thermogravimétrique (notée par la suite ATG) sous atmosphères réactives couplée, pour l'étude de la régénération, à la calorimétrie différentielle à balayage (notée selon l'acronyme anglais DSC). Les propriétés texturales et structurales des différents solides ont été aussi étudiées avant et après sulfuration et régénération. Le premier objectif de cette étude est d'identifier les possibles biais par rapport aux calculs effectués au cours de l'étude thermodynamique. Ces biais peuvent être causés par la cinétique des différentes réactions et par de possibles effets de surface, en particulier pour des particules nanométriques. Le second objectif est d'identifier des oxydes simples ayant des propriétés singulières vis-à-vis des réactions de réduction, sulfuration, d'oxydation des phases sulfures ou des phases réduites, la formation de sulfates réfractaires. Les résultats de cette étude doivent donc nous guider dans la conception de nouveaux systèmes d'oxydes composés. En effet, la combinaison des propriétés singulières des oxydes simples identifiés devant faciliter la régénération par voie oxydante des oxydes composés sulfurés.

1 Synthèse et caractérisation des oxydes simples

Dans cette partie, nous présentons la méthode de synthèse utilisée pour l'obtention des oxydes simples et les caractérisations effectuées.

1.1 Synthèse des oxydes simples

Les oxydes de cérium, manganèse et zinc ont été synthétisés par décomposition thermique de différents sels précurseurs (acétate, carbonate et nitrate). Cette méthode de synthèse peut théoriquement permettre d'obtenir un oxyde simple pur, si le précurseur initial ne contient pas d'impuretés et s'il est choisi de tel que ses contre-ions soient entièrement dégradables thermiquement. Bien que la réaction de décomposition puisse être violente, elle permet d'obtenir des particules de taille inférieure à 100 nm et elle est facile à mettre en œuvre. Des ATG ont été réalisées au préalable afin de déterminer les températures de décomposition des précurseurs, et ainsi les conditions de calcination optimales (Cf. Tableau 3.1)

Le précurseur est placé dans une nacelle en porcelaine puis chauffé dans un four à moufle sous air. La même rampe de température de 4°C/min a été appliquée aux différents précurseurs. Un premier palier de 30 minutes à 150°C permet d'éviter les projections dues à la violence de la déshydratation. Puis, un deuxième palier à la température de calcination est maintenu pendant 2h.

Avec cette technique de synthèse, il n'a pas été possible d'obtenir des oxydes de cuivre, fer et molybdène présentant des propriétés texturales comparables à celles des oxydes de cérium, manganèse et zinc. C'est pourquoi, nous nous les sommes procurés auprès de fournisseurs.

1.2 Caractérisation et sélection des oxydes simples

Les propriétés texturales et structurales des oxydes simples synthétisés sont caractérisées par DRX, isotherme d'adsorption N_2, par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) ou en transmission (MET). Leur réductibilité est aussi étudiée par TPR. Ces dernières analyses sont effectuées avec un mélange 5%H_2-N_2, jusqu'à 600 ou 1000°C avec une rampe de 5°C/min et un débit de 3,5 L/h. Cette analyse n'a pas été effectuée sur ZnO, car ce dernier se réduit en zinc métallique qui peut se sublimer dès 600°C[1] et contaminer l'ensemble de l'équipement.

Les oxydes sont sélectionnés selon leur aire spécifique. Elle doit être la plus élevée possible afin de favoriser la réactivité gaz-solide[2]. Les propriétés texturales et structurales des solides étudiés sont récapitulées dans les Tableau 3.1 et 3.2 et les diffractogrammes des solides sont présentés en Figure 3.1. Les caractérisations de tous les oxydes simples synthétisés, mais dont l'étude n'a pas été poussée au cours de ce travail de thèse, sont présentées en Annexe 3.

Comme le montrent les diffractogrammes des oxydes présentés en Figure 3.1, quel que soit l'oxyde simple, les phases obtenues sont pures (CeO_2, CuO, Fe_2O_3, Mn_2O_3, MoO_3 et ZnO). Les clichés de MEB ou MET des différents solides ont permis de mettre en évidence des différences morphologiques entre les oxydes assez notables. Ainsi, l'échantillon de CeO_2 se présente sous la forme d'agglomérats compacts constitués de particules de quelques dizaines de nanomètres. CuO est composé de particules élémentaires arrondies dont la taille varie de 20 à 100 nm. Les particules de Fe_2O_3 sont polyédriques, majoritairement hexagonales et leur taille varie de 7 à 500 nm environ, avec une population majoritaire se situant entre 40 et 50 nm environ. Celles de Mn_2O_3 ont une taille d'environ 20 à 40 nm. L'échantillon de MoO_3 est constitué de plaquettes dont la taille peut varier de 100 nm à plusieurs micromètres. Enfin les particules de ZnO sont arrondies, voire facettées, et leur taille est d'environ 30 nm. En comparant la taille des particules à la taille des cristallites obtenues par DRX, il semblerait que les particules d'oxydes soient monocristallines, excepté MoO_3. Enfin, les dimensions observées des particules sont en accord avec celles calculées à partir des valeurs d'aire spécifique de chaque solide.

Les analyses par TPR ont mis en évidence les plages de températures de réductibilité des différents oxydes étudiés. Les valeurs sont répertoriées dans les Tableau 3.1 et 3.2 et les courbes sont présentées en Annexe 4. Il apparaît que seul ZnO n'est pas réductible sur la plage de température de fonctionnement des procédés industriels de désulfuration (entre 100°C et 500°C[3,4]).

Tableau 3.1 : Conditions de synthèses et caractéristiques des oxydes simples étudiés.

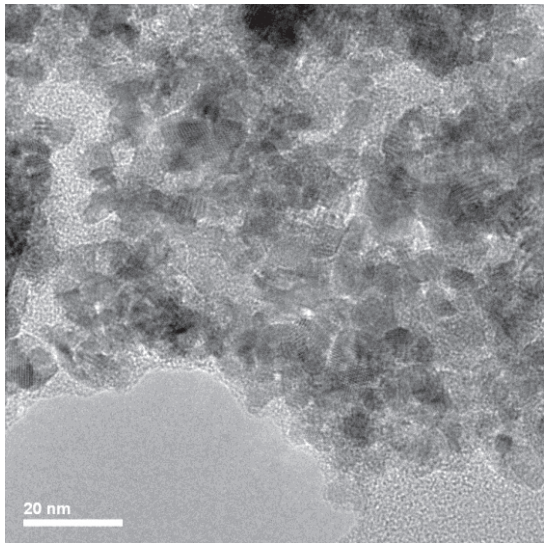
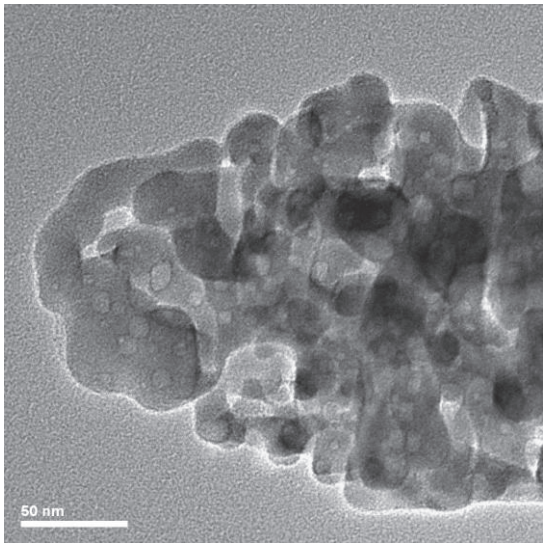
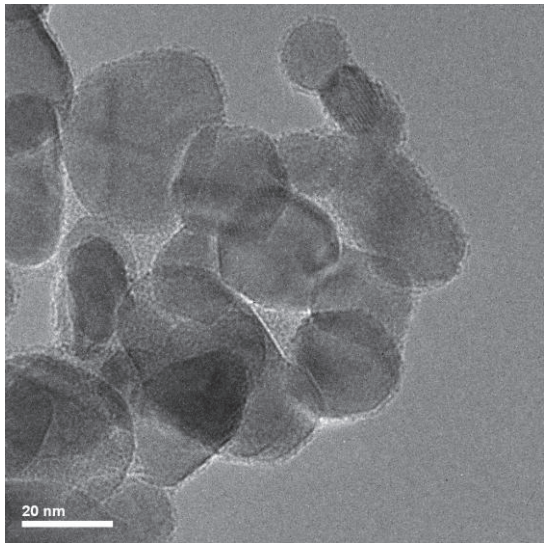
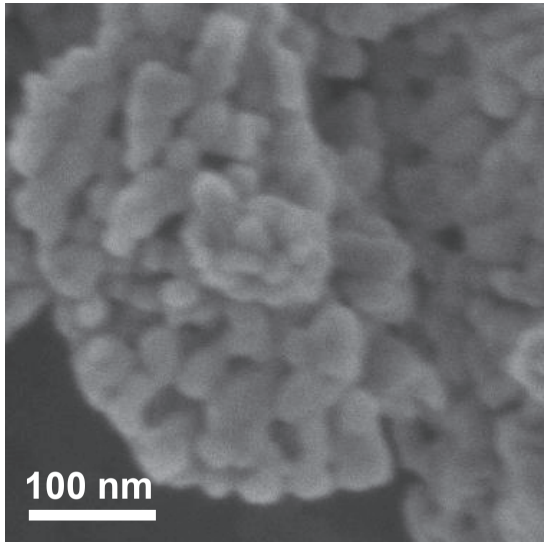
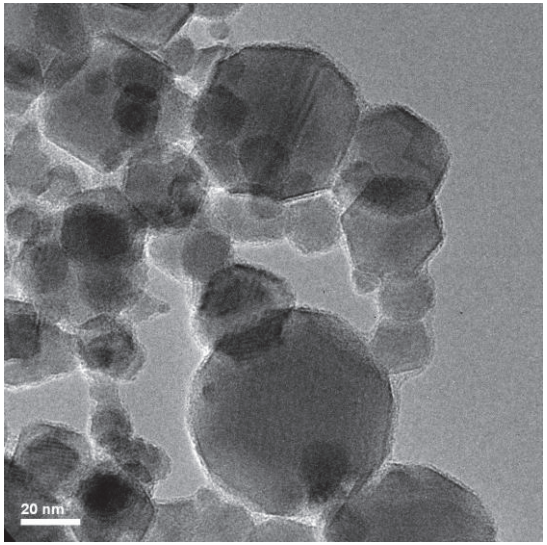
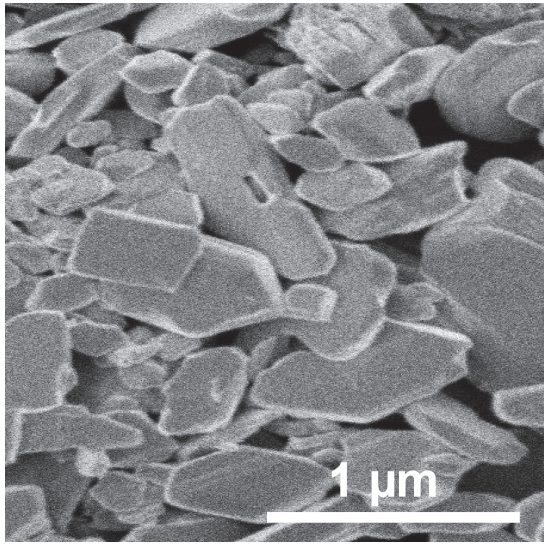
Sel précurseur	**$Ce(C_2H_3O_2)_3.xH_2O$**	**$MnCO_3$**	**$[ZnCO_3]_2 \cdot [Zn(OH)_2]_3$**
$T_{calcination}$ (°C)	600	600	500
Phase (DRX)	CeO_2	Mn_2O_3	ZnO
Aire spécifique (m^2/g)	100	30	30
Taille de cristallite (nm)	10	25	20
Clichés de microscopie électronique en transmission			
Plage de réduction (°C)	300-600°C	120-510°C	Analyse non effectuée 600°C[1]

Tableau 3.2 : Caractéristiques des oxydes simples d'origine commerciale étudiés.

Solide initial	**CuO commercial**	**Fe_2O_3 commercial**	**MoO_3 commercial**
Phase (DRX)	CuO	Fe_2O_3	MoO_3
Aire spécifique (m^2/g)	14	37	3
Taille de cristallite (nm)	10	20	>100
Clichés de microscopie électronique en Transmission (Fe_2O_3) ou à Balayage (CuO et MoO_3)			
Plage de réduction (°C)	130-410°C	210-1000°C	440-675°C

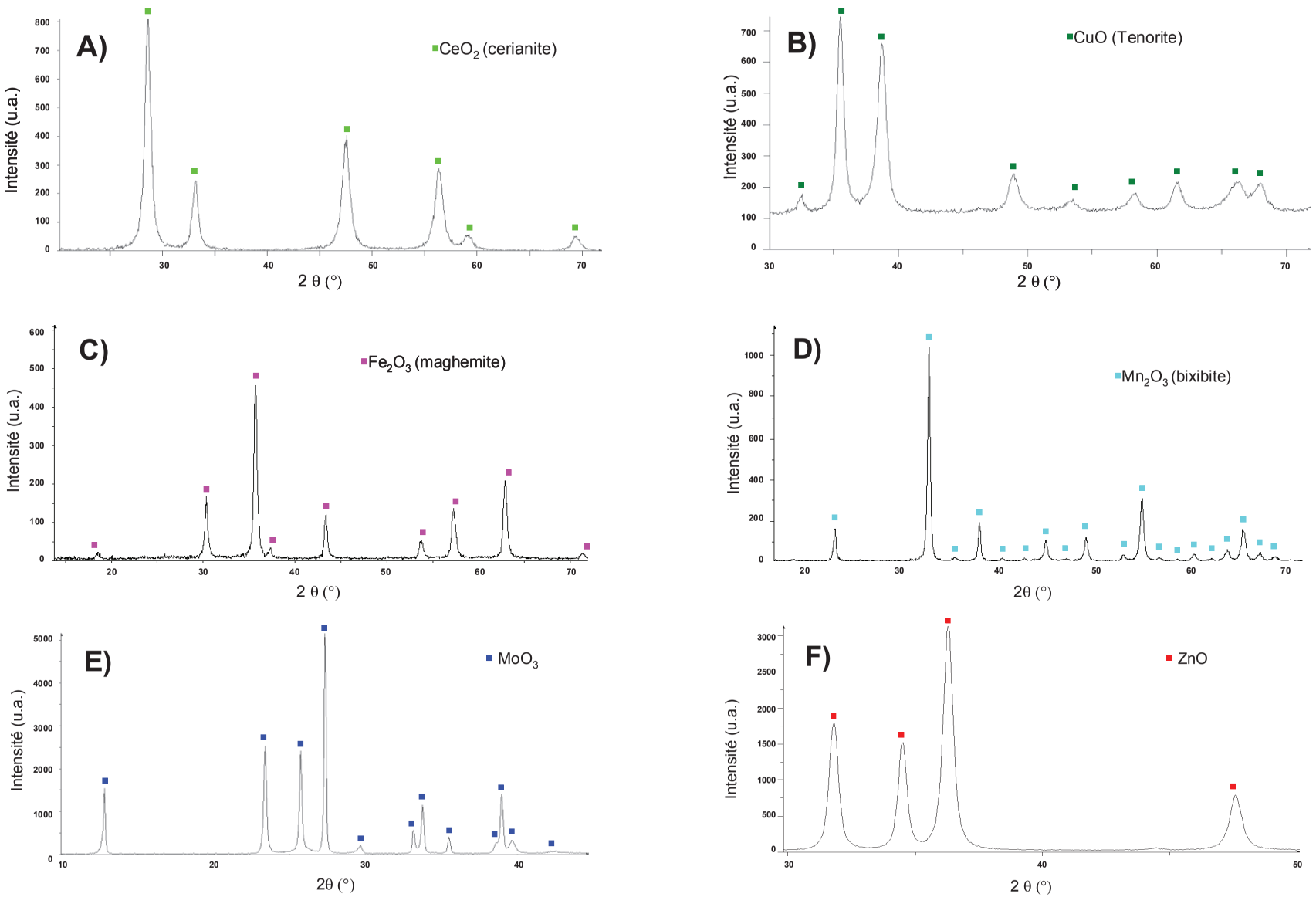


Figure 3.1 : Diffractogrammes des oxydes simples étudiés : A) CeO_2 ; B) CuO ; C) Fe_2O_3 ; D) Mn_2O_3 ; E) MoO_3 ; F) ZnO.

2 Sulfuration et régénération des oxydes simples

2.1 Mode opératoire

2.1.1 Étude de la sulfuration

La sulfuration des différents oxydes a été étudiée à l'aide d'une thermobalance Rubotherm à suspension magnétique. Cet équipement de laboratoire permet d'utiliser des gaz corrosifs tel que H_2S(g), de sulfurer des solides entre 30 et 750°C, à 950 mbar, avec des débits de gaz de 5 mL/min à 200 mL/min. Deux mélanges gazeux ont été utilisés : 10%H_2S-He (conditions sulfurantes) et 0,9%H_2S-H_2 (conditions sulfo-réductrices), ce dernier mélange gazeux reproduisant les conditions réductrices d'un gaz de synthèse. L'utilisation de ces deux gaz a pour objectif d'identifier et de comprendre l'impact de H_2 sur la réaction de sulfuration d'un oxyde. Étant donnée la différence de concentration de H_2S(g) dans les deux gaz, la cinétique des deux sulfurations ne peut pas être comparée.

Une fois sulfurés, les solides sont caractérisés par différentes techniques pour évaluer les modifications de leurs propriétés texturales et structurales (DRX, isotherme d'adsorption de N_2 ou Kr, MEB ou MET) et des analyses élémentaires. Les oxydes de cérium sulfurés n'ont pu être caractérisés car une combustion spontanée se produit au contact de l'air. La pyrophoricité observée, propriété caractéristique de la phase Ce_2O_2S[5], a, en effet, modifié les propriétés des solides sulfurés, compromettant ainsi leur caractérisation.

- *Protocole expérimental suivi durant la sulfuration*

Le protocole utilisé est le même pour tous les oxydes. Les solides ont été sulfurés à 350°C, sous une pression totale de 950 mbar. Dans les conditions sulfurantes, le mélange gazeux est 10%H_2S-He (débit de 40 mL/min). Dans les conditions sulfo-réductrices, le mélange gazeux est 0,9%H_2S-H_2 (débit de 180 mL/min). L'étape de sulfuration est stoppée quand la variation de masse est nulle, ou au maximum après 12h.

Les courbes de sulfuration des oxydes ne sont pas exploitables d'un point de vue cinétique car les concentrations en H_2S(g) sont différentes pour les deux mélanges. De plus, l'épaisseur de lit de poudre est susceptible d'induire un gradient de concentration de H_2S(g) et la réaction est limitée par l'apport de matière des réactifs gazeux.

2.1.2 Étude de la régénération par voie oxydante

Pour cinq des six oxydes sulfurés (CuO, Fe_2O_3, Mn_2O_3, MoO_3 et ZnO), l'étude de la réaction de régénération est effectuée sur une seconde thermobalance. Il s'agit d'un équipement de laboratoire de

modèle STA-449C de NETZSCH. Avec cet appareil, l'ATG est couplée à de la DSC et aussi à un spectromètre de masse Aéolos 403 QC permettant l'analyse des effluents gazeux.
La régénération de CeO_2 sulfuré a été étudiée ultérieurement sur la thermobalance Rubotherm. Cette dernière a été modifiée afin de pouvoir y introduire de l'air à la suite d'une expérience de sulfuration avec le mélange sulfo-réducteur.

Seules les phases présentes dans les solides régénérés ont été caractérisées par DRX. La mesure de la surface spécifique des solides régénérés n'est pas effectuée car cette dernière n'est pas significative. En effet, la température finale atteinte lors de l'étude de la réaction de régénération par oxydation en rampe par ATG (625°C ou 950°C) provoque le frittage des particules résultantes.

Enfin, les différents sulfates des éléments étudiés, pouvant être obtenus au cours de la régénération par voie oxydante, ont été soumis à la même analyse d'ATG-DSC. Cette analyse a permis d'évaluer la température de décomposition des sulfates dans les conditions de régénération de l'étude. Les résultats sont présentés en Annexe 5.

- *Protocole expérimental suivi durant la régénération par voie oxydante*

L'étude de régénération pour les cinq oxydes sulfurés, CuO, Fe_2O_3, Mn_2O_3, MoO_3 et ZnO a été effectuée entre 35 et 950°C. L'étude sur l'oxyde de molybdène sulfuré a été effectuée entre 35 et 625°C car MoO_3 se sublime à 795°C[6]. Afin d'étudier l'impact de la pression partielle d'oxygène sur la réaction de régénération, des expériences ont été effectuées avec deux mélanges gazeux oxydants avec 15%O_2-N_2 et 5%O_2-N_2. Cette dernière a seulement été réalisée sur les solides obtenus dans les conditions
sulfo-réductrices. Nous pouvons noter que les solides régénérés dans ces conditions n'ont pas été caractérisés par DRX.

L'étude de la régénération des CeO_2 sulfurés n'a été réalisée que pour le solide sulfuré avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2. Une fois sulfuré pendant 12h à 350°C, l'atmosphère gazeuse dans l'enceinte de la thermobalance est inertée (avec N_2) et la température est réduite jusqu'à 30°C. Le mélange gazeux oxydant (5%O_2-N_2) est ensuite introduit dans la thermobalance et la température augmente jusqu'à 750°C (à 5°C/min).

2.2 Étude de la réactivité des oxydes simples

Dans cette partie, les résultats des études de la sulfuration et de la régénération sont présentés pour chaque oxyde simple.

2.2.1 CeO_2

➢ *Étude de la sulfuration*

La Figure 3.2 présente les variations de masse, obtenues par ATG, en fonction du temps au cours de la sulfuration à 350°C pour les deux mélanges gazeux, en rouge pour H_2S-H_2 et en bleu pour H_2S-He. La droite verte (en pointillés) correspond à la variation de masse théorique si CeO_2 devait être entièrement sulfuré en oxysulfure de type Ce_2O_2S, la phase sulfurée thermodynamiquement la plus stable dans les conditions étudiées. Les variations de masse diffèrent selon la composition des gaz. Cette tendance a également été observée pour CuO, Fe_2O_3, Mn_2O_3 et MoO_3.

Selon certains auteurs[7], en conditions sulfo-réductrices, CeO_2 pourrait se réduire en Ce_2O_3 et/ou se sulfurer en Ce_2O_2S ou Ce_2S_3 selon les réactions suivantes[8] :

$$2\ CeO_2(s) + H_2(g) \rightarrow Ce_2O_3(s) + H_2O(g),\ \Delta_rG=75\ kJ/mol\ à\ 350°C\ par\ mole\ de\ H_2(g)$$

$$2\ CeO_2(s) + H_2S(g) + H_2(g) \rightarrow Ce_2O_2S(s) + 2\ H_2O(g),\ \Delta_rG=-7\ kJ/mol\ à\ 350°C\ par\ mole\ de\ H_2(g)$$

$$2\ CeO_2(s) + 3\ H_2S(g) + H_2(g) \rightarrow Ce_2S_3 + 4\ H_2O(g),\ \Delta_rG=44\ kJ/mol\ à\ 350°C\ par\ mole\ de\ H_2(g)$$

Les valeurs de Δ_rG pour les trois réactions ont été calculées à partir de bases de données de la littérature[6]. Elles montrent que seule la sulfo-réduction de CeO_2 en Ce_2O_2S est thermodynamiquement favorisée à 350°C. La présence de cette phase oxysulfure est mise en évidence par le fait que le solide sulfo-réduit est pyrophorique, une propriété caractéristique de Ce_2O_2S[5,9]. En cas de sulfo-réduction totale de CeO_2 en Ce_2O_2S, la variation de masse attendue expérimentalement devrait être nulle, ce qui n'est pas le cas ici. Par conséquent, le solide sulfo-réduit pourrait être constitué d'un mélange de CeO_2, Ce_2O_3, Ce_2O_2S et de Ce_2S_3.

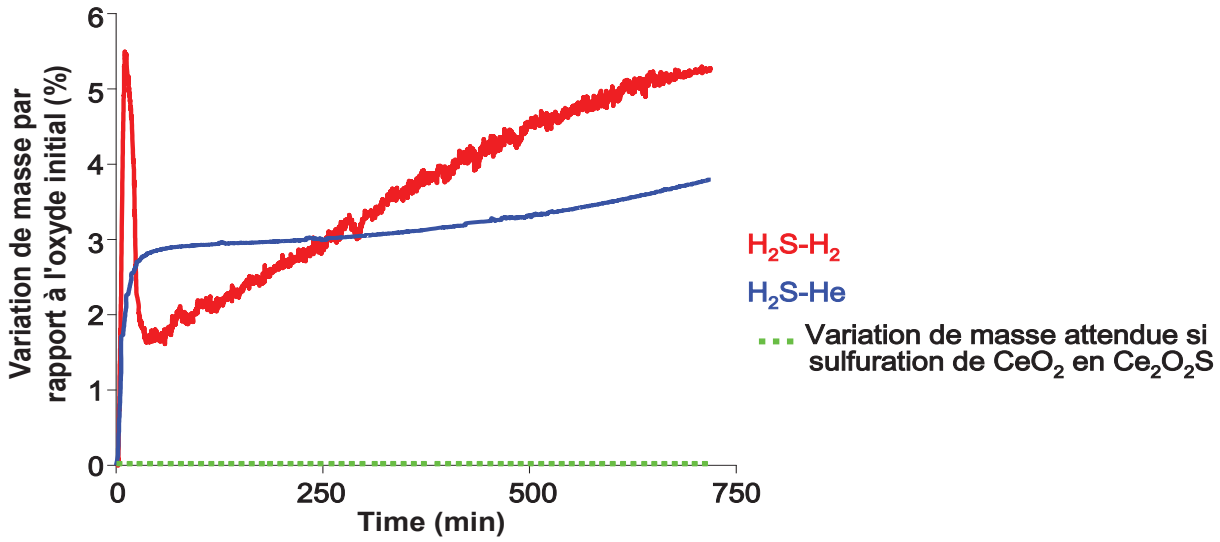


Figure 3.2 : Variations de masse observées par ATG durant l'étude de la réactivité de CeO_2 en conditions sulfurantes (bleu) et sulfo-réductrices (rouge).
La droite verte (pointillé) correspond à la variation de masse attendue si CeO_2 devait être entièrement sulfuré en Ce_2O_2S.

Le solide sulfuré avec le mélange gazeux H_2S-He est aussi pyrophorique. Compte tenu de l'évolution de la masse à la fin du cycle de sulfuration, il est possible que ce solide soit constitué d'un mélange de CeO_2, Ce_2O_2S et Ce_2S_3. Cependant, il a été impossible de vérifier cette hypothèse car aucune caractérisation n'a été réalisée sur ce solide. Un suivi par DRX *in-situ* dans les conditions sulfurantes et sulfo-réductrices pourrait permettre de suivre l'évolution des phases au cours de la sulfuration de CeO_2. Une telle expérience offrirait peut être la possibilité d'avoir des informations sur la réactivité de CeO_2 en fonction des conditions opératoires.

➢ *Étude de la régénération par voie oxydante*

La Figure 3.3 représente la variation de masse mesurée par ATG, par rapport à l'oxyde initial, au cours de la réaction de régénération du CeO_2 précédemment sulfo-réduit. Le retour à 0% et le diffractogramme de la Figure 3.4 mettent en évidence le retour à la phase oxyde CeO_2. La régénération du solide semble être caractérisée par la formation importante (entre 40 et 440°C) puis la décomposition (entre 620 et 720°C) de phases sulfates, $Ce_2(SO_4)_3$ ou $Ce(SO_4)_2$, les phases thermodynamiquement les plus stables dans les conditions de régénération. Cette formation de sulfates réfractaires nécessite d'effectuer la régénération du CeO_2 sulfo-réduit à plus de 720°C.

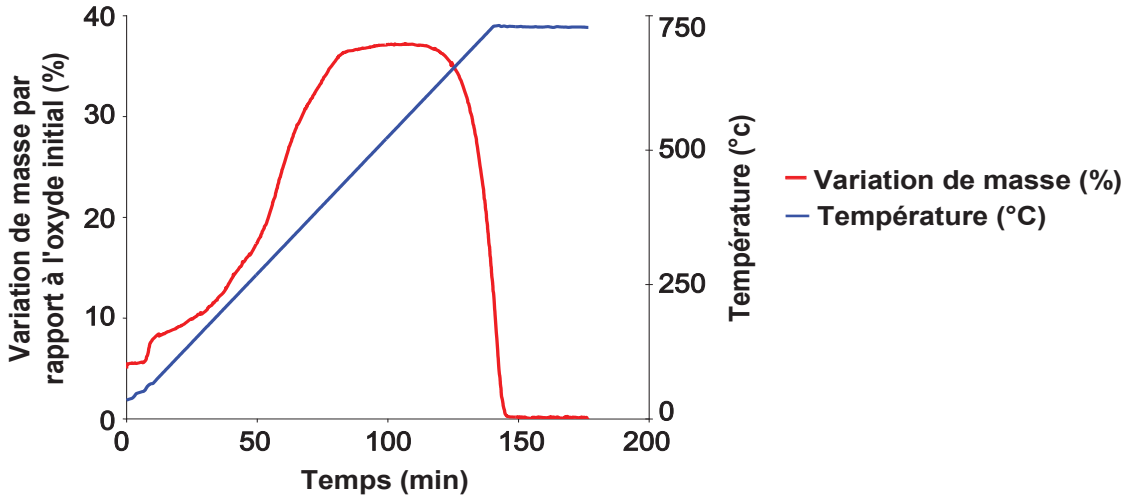


Figure 3.3 : Variation de masse observée par ATG durant la régénération par voie oxydante avec un mélange gazeux 5%O_2-N_2 de CeO_2 sulfo-réduit.

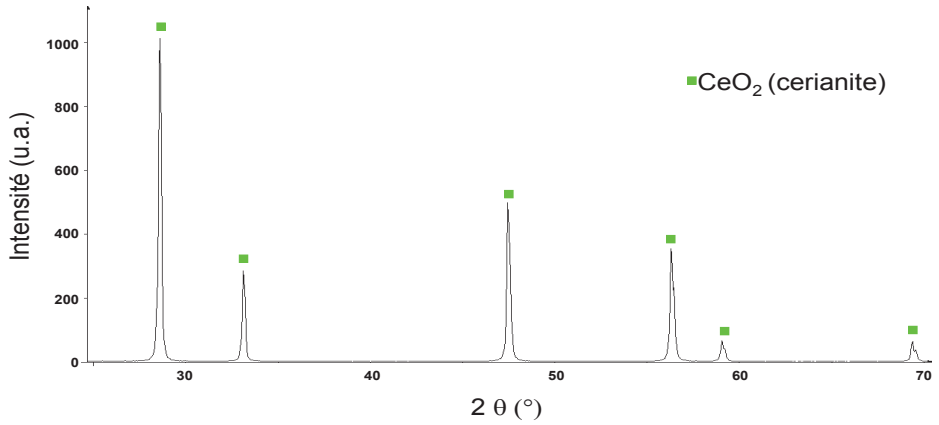


Figure 3.4 : Diffractogramme de l'échantillon après la régénération avec le mélange 5%O_2-N_2.

2.2.2 CuO

➢ *Etude de la sulfuration*

La Figure 3.5 présente les variations de masse, mesurées par ATG, en fonction du temps au cours de la sulfuration à 350°C pour les deux mélanges gazeux, en rouge pour H_2S-H_2 et en bleu pour H_2S-He. La droite verte (en pointillés) correspond à la variation de masse si CuO devait être entièrement sulfuré en Cu_2S. Les variations de masse diffèrent selon la composition des gaz réactifs.

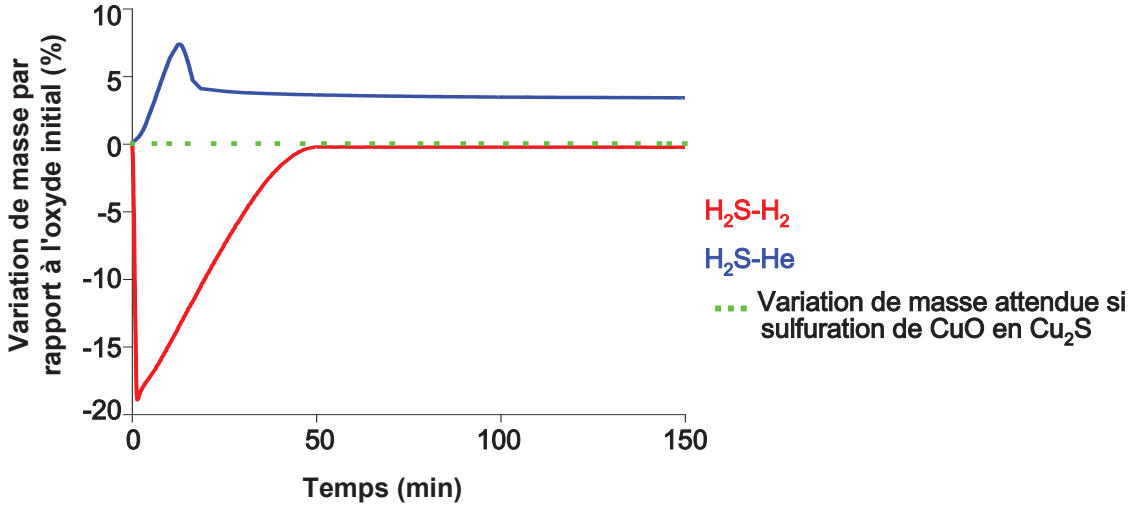


Figure 3.5 : Variations de masse mesurées par ATG durant l'étude de la réactivité de CuO en conditions sulfurantes (bleu) et sulfo-réductrices (rouge).
La droite verte (pointillés) correspond à la variation de masse attendue si CuO devait être entièrement sulfuré en Cu_2S.

Les diffractogrammes de la Figure 3.6 et les propriétés texturales et structurales des solides sulfurés, récapitulées dans le Tableau 3.3, mettent en évidence les modifications subies par l'oxyde. Seule la phase cristalline Cu_2S est détectée dans le solide sulfo-réduit. En condition sulfurantes, le solide sulfuré est constitué de 95%massique de Cu_7S_4 et 5%massique de CuS. De façon abusive, les sulfures de cuivre obtenus dans les deux conditions de sulfuration précitées sont respectivement notés Cu_2S et Cu_7S_4 dans la suite du manuscrit. Enfin, quelles que soient les conditions de sulfuration, la surface spécifique des solides a très fortement diminué au cours de la sulfuration (de 10 m²/g à moins de 1 m²/g).

Selon certains auteurs[10], entre 300 et 600°C la sulfuration de CuO dans un mélange gazeux H_2S-He se décomposerait en deux réactions successives : la réduction de CuO en Cu_2O puis la sulfuration du Cu_2O en Cu_2S. Pour d'autres[11], CuO se sulfure d'abord en CuS qui se décompose ensuite en Cu_7S_4 entre 278 et 354°C selon la réaction suivante :

$$14\ CuS(s) \rightarrow 2\ Cu_7S_4(s) + 3\ S_2(g)$$

La variation de masse (augmentation suivie de perte) que nous observons au cours des premières minutes de la sulfuration de CuO en absence de H_2(g), et les caractérisations réalisées sur le solide sulfuré vont dans le sens de ce second enchaînement réactionnel, mais la réaction semble cinétiquement limitée.

Des études mettent en évidence qu'en conditions sulfo-réductrices à 350°C, CuO se réduit d'abord en Cu qui se sulfure ensuite en Cu_2S[12-15]. La perte de masse initiale semble confirmer cet enchaînement réactionnel

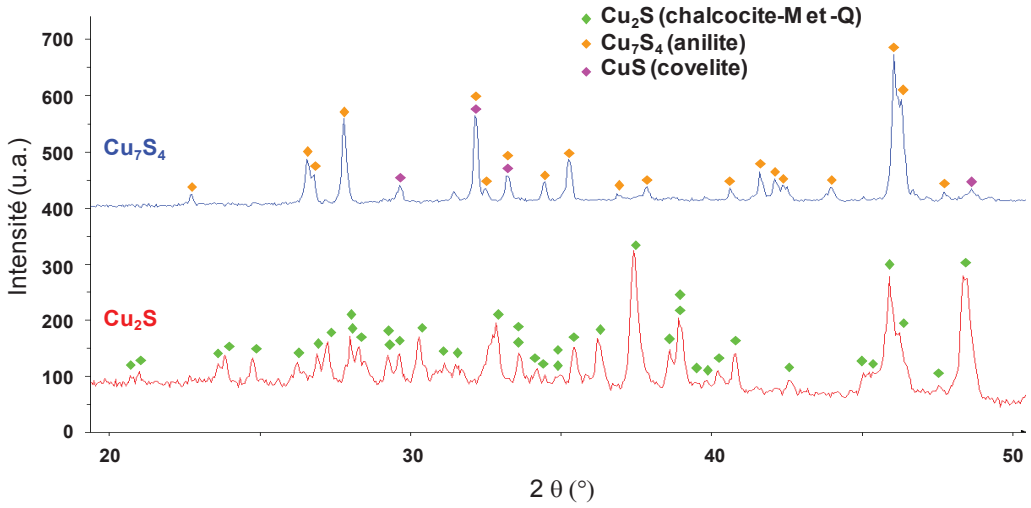


Figure 3.6 : Diffractogrammes des solides sulfurés à base de cuivre.
En bleu, le CuO sulfuré avec le mélange gazeux 10%H_2S-He ;
en rouge le CuO sulfuré avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2.

➢ *Étude de la régénération par voie oxydante*

Les courbes A), B) et C) de la Figure 3.7 représentent respectivement les évolutions de la masse, du signal DSC et de la concentration de SO_2(g) au cours de la régénération des deux CuO sulfurés. La Figure 3.7 D) montre la composition molaire calculée à l'équilibre thermodynamique du système Cu-O-S-H dans les conditions de régénération par voie oxydante. Les solides obtenus après régénération sont notés Cu_7S_4 et Cu_2S suivi de "-15%O_2" ou "-5%O_2". Ces derniers font référence aux fractions volumiques de O_2(g) utilisées au cours de la régénération des solides.

Quels que soient le solide et les conditions de régénération, les variations de masse totales indiquent qu'il y a retour à la phase oxyde, ce qui est confirmé par les diffractogrammes de la Figure 3.8. Les quantités totales de SO_2(g) produits durant la régénération sont de l'ordre de grandeur de celles théoriques pour chaque masse d'échantillon analysée.

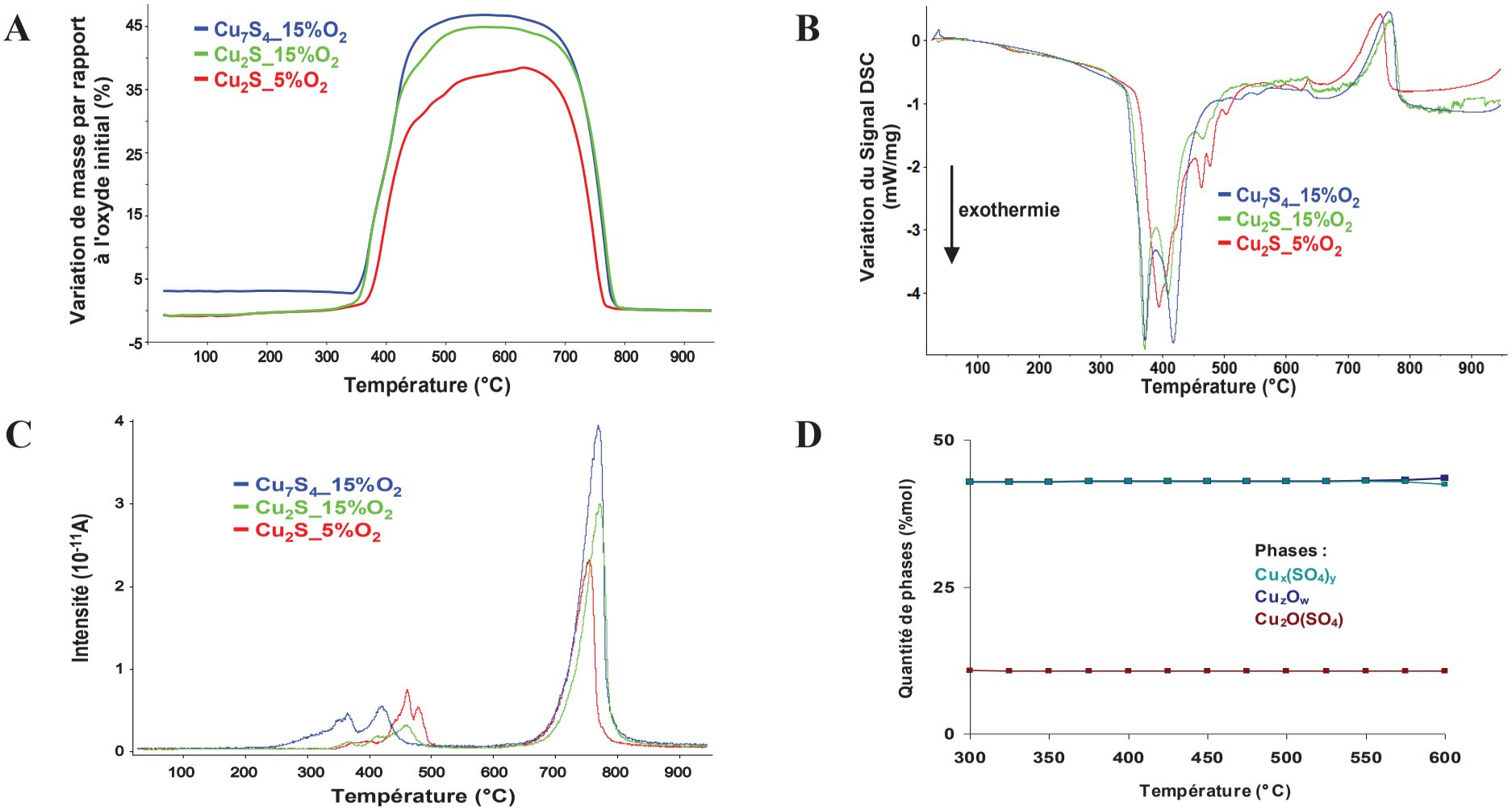


Figure 3.7 : Évolutions des différents paramètres au cours de la réaction de régénération par voie oxydante suivie par ATG-DSC à 5°C/min des deux CuO sulfurés : A) la masse ; B) signal DSC ; C) concentration de SO_2(g) et D) compositions à l'équilibre thermodynamique du système Cu-O-S-H en fonction de la température.

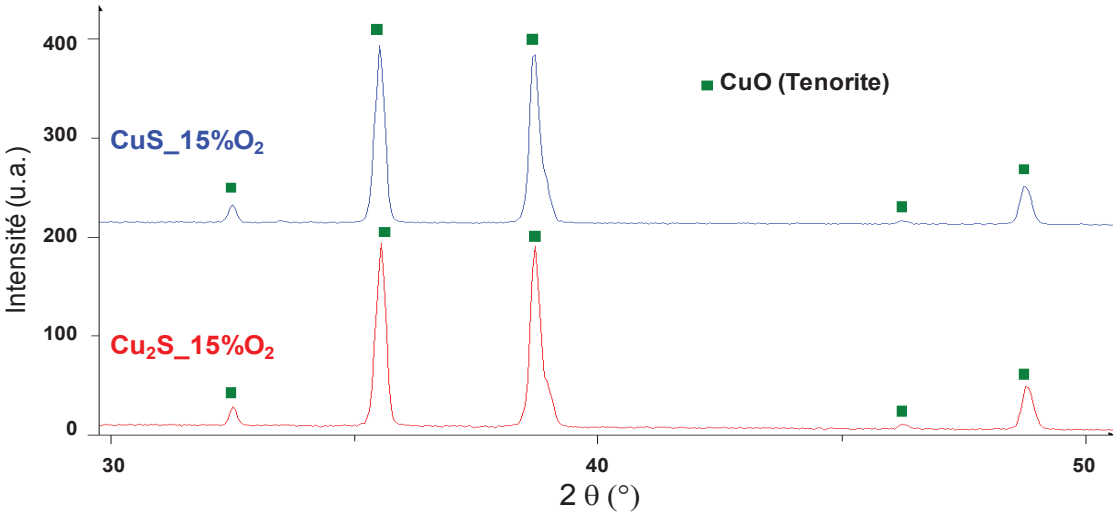


Figure 3.8 : Diffractogrammes des solides régénérés par voie oxydante avec le mélange 15%O_2-N_2 à base de cuivre.
En bleu, le CuO sulfuré avec le mélange gazeux 10%H_2S-He ;
en rouge le CuO sulfuré avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2.

La perte de masse et le dégagement de SO_2(g) entre 250 et 350°C observées sur les courbes A) et C) de la Figure 3.7 durant la régénération de Cu_7S_4 semblent indiquer que CuS et Cu_7S_4 s'oxydent en Cu_2S avec une formation de SO_2(g)[16]. Entre 350°C et 600°C, l'importante prise de masse et la forte exothermie mesurée semblent indiquer que Cu_2S se sulfate en $CuSO_4$ avec une production de SO_2(g) *via* l'intermédiaire de SO_3(g) et selon les réactions suivantes[17] :

$$SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow SO_3(g)$$

$$Cu_2S(s) + 6\ SO_3(g) \rightarrow 2\ CuSO_4(s) + 5\ SO_2(g)$$

Enfin, la perte de masse et le dégagement de SO_2(g) entre 650 et 800°C sont caractéristiques de la décomposition endothermique de $CuSO_4$ en CuO. Cette plage de température correspond également à celle de la décomposition de $CuSO_4$, mesurée par ATG-DSC et présentée en Annexe 5. Globalement, la réaction d'oxydation au cours de la régénération peut s'écrire ainsi[8] :

$$Cu_2S + 2\ O_2(g) \rightarrow 2\ CuO + SO_2(g)^{16},\ \Delta_rH = -268\ kJ.mol^{-1}\ de\ O_2(g)$$

Cette valeur théorique de variation d'enthalpie est du même ordre de grandeur, que celles mesurées (entre -200 kJ/mol et -250 kJ/mol).

La Figure 3.7D) montre que la phase $CuSO_4$ est thermodynamiquement la plus stable jusqu'à 650°C, mais, expérimentalement, sa formation n'intervient qu'à partir de 350°C, probablement à cause de limitations cinétiques (Figure 3.7A)). Un abaissement de $P(O_2)$ permet de retarder la formation de $CuSO_4$, d'en diminuer la quantité formée et d'abaisser la température de décomposition de 20°C. Néanmoins, cette formation du sulfate réfractaire oblige à effectuer la régénération de Cu_2S à plus de 800°C.

Tableau 3.3 : Propriétés texturales et structurales des solides à base de cuivre étudiés.

Oxyde initial	**CuO**	
Mélange gazeux sulfurant	10%H_2S / He	0,9%H_2S / H_2
Phase et Composition après sulfuration (DRX et Analyse Élémentaire)	95% massique Cu_7S_4 5% massique CuS	100% massique Cu_2S
Aire Spécifique de l'oxyde initial (m²/g)	14	
Aire Spécifique du solide sulfuré (m²/g)	<1	<1
Phases (DRX) après régénération	CuO	CuO

2.2.3 Fe_2O_3

➢ *Étude de la sulfuration*

Les variations de masse, observées par ATG, au cours de la sulfuration de Fe_2O_3 à 350°C et en fonction du mélange gazeux sont présentées sur la Figure 3.9, en rouge pour le mélange gazeux H_2S-H_2 et en bleu pour H_2S-He. Les droites noire (tirets) et verte (pointillés) correspondent respectivement aux variations de masse attendues si Fe_2O_3 devait être entièrement sulfuré en FeS_2 ou FeS.

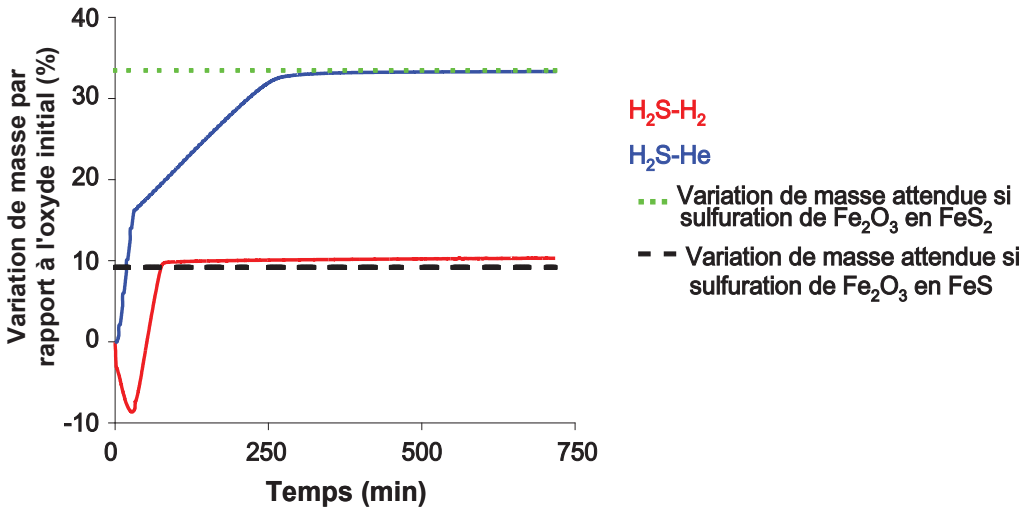


Figure 3.9 : Variations de masse observées par ATG durant l'étude de la réactivité de Fe_2O_3 en conditions sulfurantes (bleu) et sulfo-réductrices (rouge).
La droite verte (pointillés) correspond à la variation de masse attendue si Fe_2O_3 devait être entièrement sulfuré en FeS_2, celle en noir (tirets) correspond à la variation de masse attendue à la stœchiométrie si Fe_2O_3 devait être entièrement sulfuré en FeS.

Les diffractogrammes de la Figure 3.10 et les propriétés texturales et structurales des solides sulfurés, récapitulées dans le Tableau 3.4, mettent en évidence les modifications apportées aux solides. En condition sulfurantes, sans H_2(g), à 350°C, le solide obtenu est composé uniquement de pyrite, FeS_2. En conditions sulfo-réductrices, le solide obtenu est constitué de pyrrhotite $Fe_{1-x}S$ (93%mass.) et de Fe_3O_4 (7%mass.), ces valeurs ont été calculées en considérant x=0 dans $Fe_{1-x}S$. Dans la suite du manuscrit, les deux solides sont respectivement notés FeS_2 et $Fe_{1-x}S$. Enfin, quelles que soient les conditions de sulfuration, la surface spécifique des solides a diminué (de 20 m²/g à 11 m²/g pour FeS_2 et 4 m²/g pour $Fe_{1-x}S$).

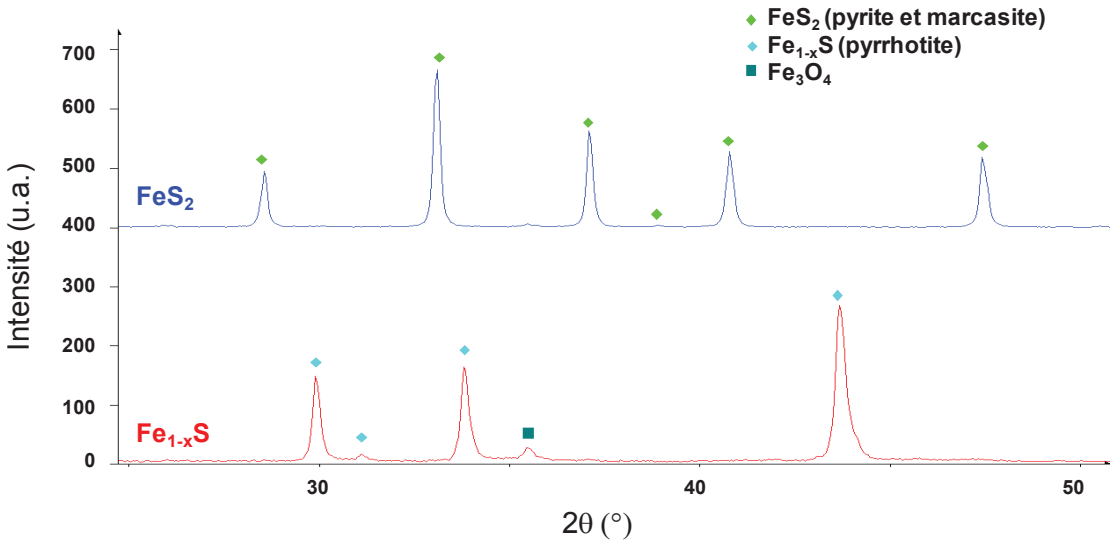


Figure 3.10 : Diffractogrammes des solides sulfurés à base de fer.
En bleu, Fe_2O_3 sulfuré avec le mélange gazeux 10%H_2S-He ;
en rouge le Fe_2O_3 sulfuré avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2.

La variation de masse, pouvant se décomposer selon trois segments successifs (Cf. Figure 3.9), semble indiquer qu'en conditions sulfurantes à 350°C, la sulfuration de Fe_2O_3 se déroule en deux étapes limitées, ici, par l'apport de matière. Fe_2O_3 se sulfurerait d'abord en FeS, qui réagit avec H_2S(g) pour former FeS_2.

Des études ont montré qu'en conditions sulfo-réductrices Fe_2O_3 est d'abord réduit en Fe_3O_4 puis Fe qui ensuite se sulfure[18-20]. La perte de masse initiale indique que Fe_2O_3 est réduit, mais d'après le diffractogramme de la Figure 3.10, seulement en Fe_3O_4. Puis, le gain en masse semble montrer que cette phase se sulfure en $Fe_{1-x}S$ selon la réaction suivante[18] :

$$Fe_3O_4(s) + H_2S(g) \rightarrow Fe_{1-x}S(s) + H_2O(g)$$

- *Etude de la régénération par voie oxydante*

Les courbes A), B) et C) de la Figure 3.11 représentent respectivement les évolutions de la masse, du signal DSC et de la concentration de SO_2(g) au cours de la régénération des deux Fe_2O_3 sulfurés. La Figure 3.11D) montre la composition molaire, calculée à l'équilibre thermodynamique, du système

Fe-O-S-H dans les conditions de régénération par voie oxydante. Les solides obtenus après régénération sont notés FeS_2 et $Fe_{1-x}S$ suivi de "-15%O_2" ou "-5%O_2". Ces derniers font référence aux fractions volumiques de O_2(g) utilisées au cours de la régénération des solides.

Les variations de masse observées au cours des trois expériences indiquent qu'il y a retour à une phase oxyde Fe_2O_3. D'après les diffractogrammes de la Figure 3.12, cette phase est identifiée comme étant de l'hématite, la phase thermodynamiquement la plus stable à l'air pour des températures inférieures à 1200°C[21].

Les différentes évolutions des paramètres mettent en évidence la complexité du chemin réactionnel suivi lors de la régénération des deux solides sulfurés. L'étude réalisée sur $FeSO_4$, présentée en Annexe 5, montre que la décomposition endothermique de ce composé se fait entre 550°C et 650°C. Cette plage de température coïncide avec la perte de masse et le dégagement final de SO_2(g). Il semblerait donc que la régénération par voie oxydante des solides sulfurés se fasse, dans nos conditions, *via* la formation puis la décomposition de $FeSO_4$ en Fe_2O_3 hématite.

Les phénomènes observés entre 200 et 550°C sont plus difficiles à expliquer. L'oxydation de la pyrite serait possible selon deux enchaînements réactionnels[17,22,23]. Le premier est l'oxydation directe, le second se fait en deux étapes avec la décomposition endothermique[24] en pyrrhotite suivie de son oxydation. Le mécanisme serait déterminé par le rapport des cinétiques de diffusion de l'oxygène et de décomposition endothermique. Si la cinétique de la diffusion d'oxygène est la plus rapide, alors le premier enchaînement est favorisé. Si la cinétique de décomposition est la plus rapide, alors le second enchainement est favorisé. Ce rapport des cinétiques dépendrait de la taille des particules, la température de réaction, la composition du mélange gazeux réactif et son débit.

Durant la régénération de FeS_2, la perte de masse exothermique observée sur la Figure 3.11A) entre 300 et 350°C devrait être due à l'oxydation exothermique directe de FeS_2 en Fe_2O_3. Le gain de masse observé entre 350 et 400°C pourrait être expliqué par la formation exothermique de $FeSO_4$ *via* la réaction entre Fe_2O_3 fraichement produit et le SO_2(g) émis durant la régénération et O_2(g), selon :

$$Fe_2O_3(s) + ½\ O_2(g) + 2\ SO_2(g) \rightarrow 2\ FeSO_4(s)$$

Puis, comme expliqué précédemment, $FeSO_4$ se décompose en Fe_2O_3 entre 550 et 650°C.

Quel que soit le mélange gazeux, la régénération de $Fe_{1-x}S$ semble se faire *via* une sulfatation partielle (gain de masse faible égal à +10%) entre 100 et 400°C. A 400°C, la perte de masse très exothermique et le dégagement de SO_2(g) pourraient être liés à l'oxydation du Fe_{1-x} non sulfaté pour former Fe_2O_3[25]. Enfin, l'énergie thermique émise durant l'oxydation de $Fe_{1-x}S$ pourrait permettre la décomposition d'une fraction de $FeSO_4$, expliquant ainsi la différence de variation de masse entre la formation et la décomposition de ce dernier.

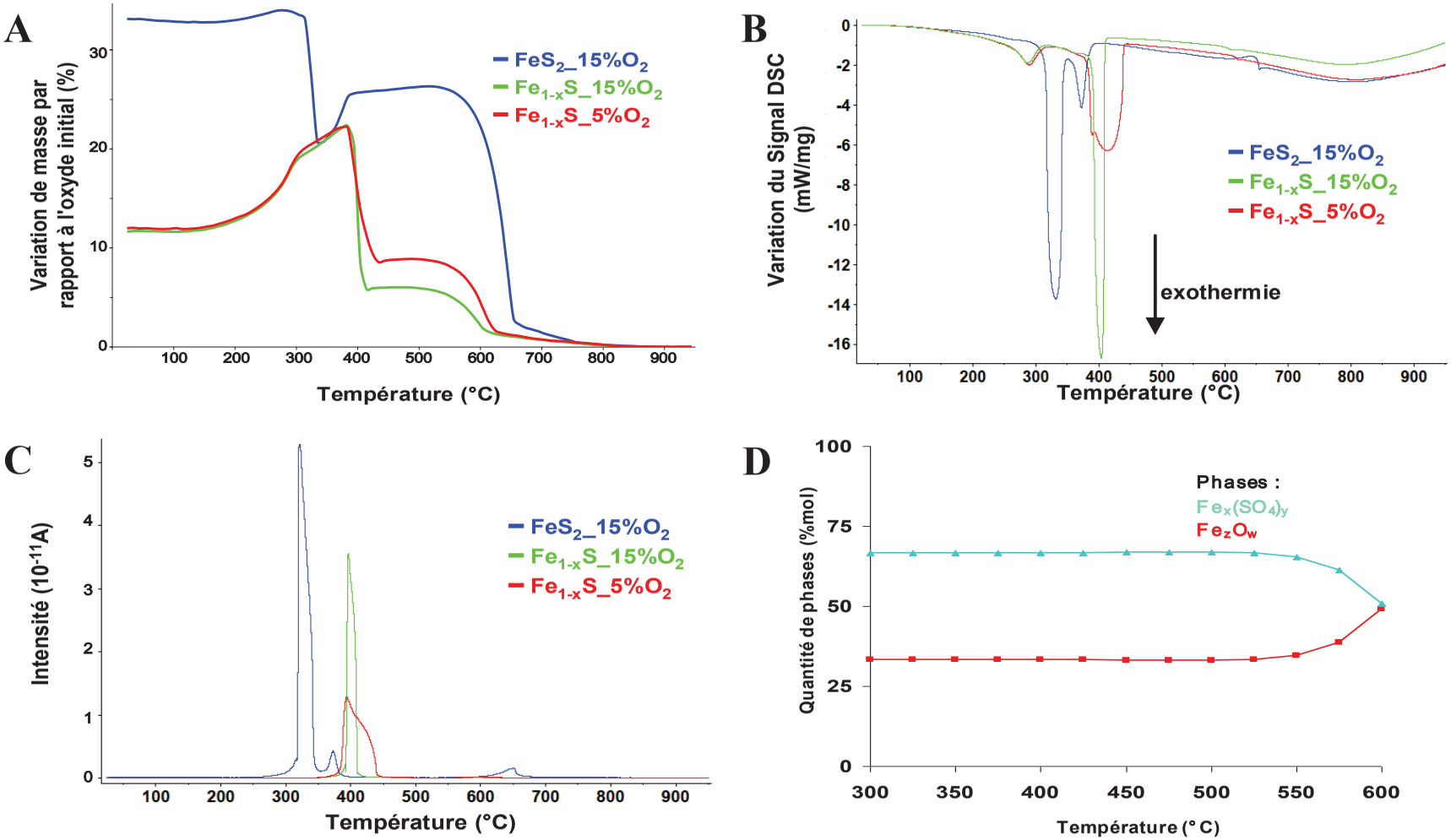


Figure 3.11 : Évolutions des différents paramètres au cours de la réaction de régénération par voie oxydante suivie par ATG-DSC à 5°C/min des deux Fe_2O_3 sulfurés :

A) la masse ; B) signal DSC ; C) concentration de SO_2(g) et D) compositions à l'équilibre thermodynamique du système Fe-O-S-H en fonction de la température.

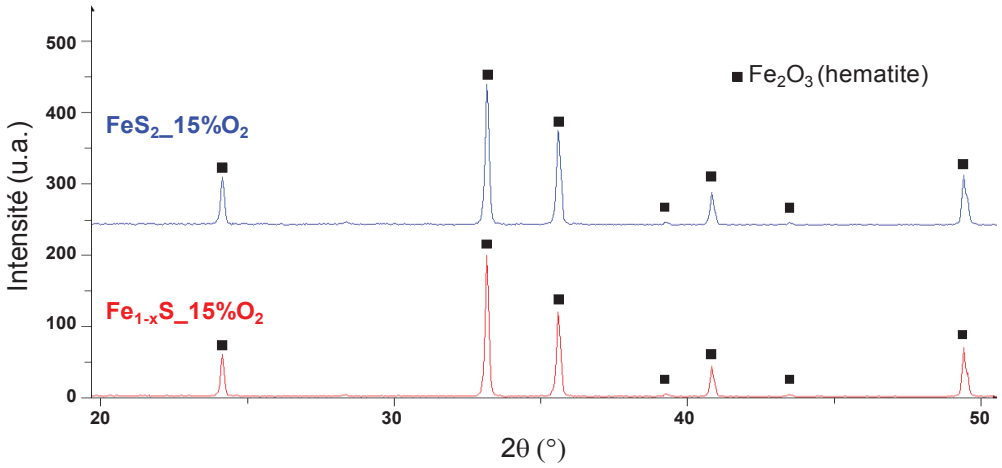


Figure 3.12 : Diffractogrammes des solides à base de fer régénérés par voie oxydante avec le mélange 15%O_2-N_2.
En bleu, le Fe_2O_3 sulfuré avec le mélange gazeux 10%H_2S-He ;
en rouge le Fe_2O_3 sulfuré avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2.

La Figure 3.11D) montre que la famille de phases $Fe_x(SO_4)_y$ est thermodynamiquement la plus stable jusqu'à 600°C, la décomposition de $FeSO_4$ débutant à partir de 550°C. Pour des raisons cinétiques, la formation de sulfate n'intervient cependant qu'à partir de 100°C. Enfin, il semble que l'abaissement de $P(O_2)$ ne permet ni de retarder la formation de sulfate, ni d'en diminuer la quantité formée et la température de décomposition. Au contraire, la perte de masse entre 500°C et 610°C est plus importante pour $Fe_{1-x}S$_5%O_2. Si l'hypothèse énoncée dans le paragraphe précédent est vraie, alors abaisser la proportion de O_2(g) pourrait permettre de diminuer l'exothermie de la réaction d'oxydation de $Fe_{1-x}S$, et donc l'énergie thermique fournie au système pour décomposer les sulfates formés, et par conséquent la quantité de sulfate restant serait plus importante. Néanmoins, pour régénérer les solides sulfurés à base de fer, il est nécessaire d'atteindre des températures supérieures à 750°C.

Tableau 3.4 : Propriétés texturales et structurales des solides à base de fer étudiés .

Oxyde initial	**Fe_2O_3 (maghemite)**	
Mélange gazeux sulfurant	10%H_2S / He	0,9%H_2S / H_2
Phase et Composition après sulfuration (DRX et Analyse Élémentaire)	86% massique FeS_2 14% massique FeS	93% massique $Fe_{1-x}S$ 7% massique Fe_3O_4
Aire Spécifique de l'oxyde initial (m²/g)	20	
Aire Spécifique du solide sulfuré (m²/g)	11	4
Phases (DRX) après régénération	Fe_2O_3 (hématite)	Fe_2O_3 (hématite)

2.2.4 Mn_2O_3

➢ *Étude de la sulfuration*

La Figure 3.13 présente les variations de masse observées par ATG au cours de la sulfuration de Mn_2O_3 pour les deux mélanges de gaz, en rouge pour le mélange gazeux H_2S-H_2 et en bleu pour H_2S-He. La droite verte (pointillés) correspond à la variation de masse si Mn_2O_3 devait être entièrement sulfuré en MnS. Comme le montrent les courbes de la Figure 3.13, les variations de masse en fonction du temps sont différentes et dépendent de la composition des gaz.

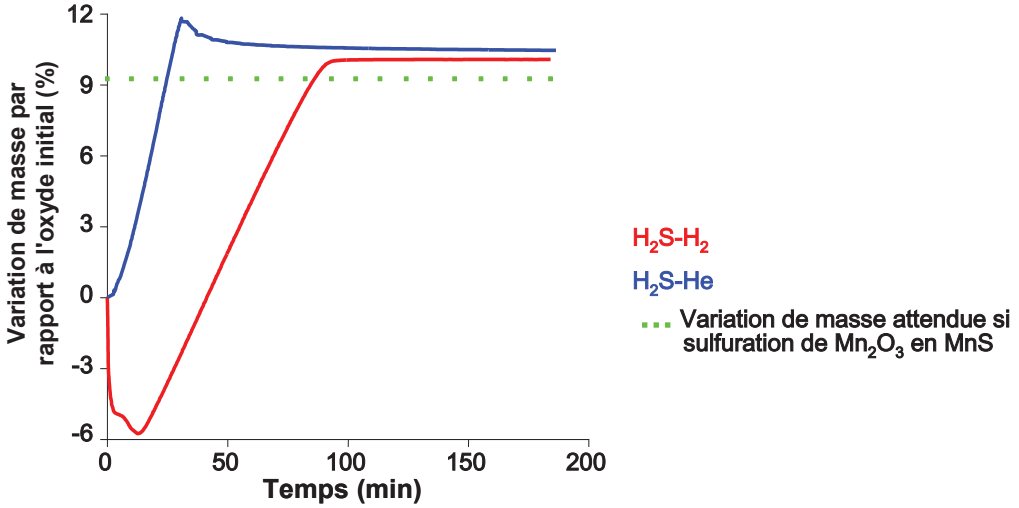


Figure 3.13 : Variations de masse observées par ATG durant l'étude de la réactivité de Mn_2O_3 en conditions sulfurantes (bleu) et sulfo-réductrices (rouge).
La droite verte (pointillés) correspond à la variation de masse attendue si Mn_2O_3 devait être entièrement sulfuré en MnS.

Quels que soient les gaz réactifs, la masse finale obtenue est supérieure à celle attendue si Mn_2O_3 devait être entièrement sulfuré en MnS. Ces résultats sont contraires aux analyses élémentaires et aux DRX effectuées sur ces solides sulfurés. En effet, comme l'indiquent les diffractogrammes de la Figure 3.14 et les résultats de l'analyse élémentaire présents dans le Tableau 3.5, la seule phase obtenue est MnS. Les variations de masse observées pourraient être expliquées par la présence d'un dépôt de soufre adsorbé en surface du solide.

Les propriétés texturales et structurales des solides sulfurés, récapitulées dans le Tableau 3.5, mettent évidence que, quel que soit le mélange gazeux, la surface spécifique a diminué d'un facteur 7,5 (de 30 m²/g à 4 m²/g). Seule la phase MnS est obtenue, par conséquent, dans la suite du manuscrit les solides sulfurés sont notés ainsi : MnS-He (conditions sulfurantes) et MnS-H_2 (conditions sulfo-réductrices).

Comme cela a été mis en évidence lors de précédentes études [26,27], en conditions sulfo-réductrices,

Mn_2O_3 est réduit en MnO qui se sulfure ensuite entièrement en MnS selon la réaction suivante :

$$MnO(s) + H_2S(g) \rightarrow MnS(s) + H_2O(g)$$

La variation de masse observée (perte puis gain) sur la Figure 3.13 va dans le sens de cet enchaînement réactionnel. En condition sulfurantes, sans $H_2(g)$, et à 350°C, le gain en masse semblerait indiquer que Mn_2O_3 réagisse directement pour former MnS.

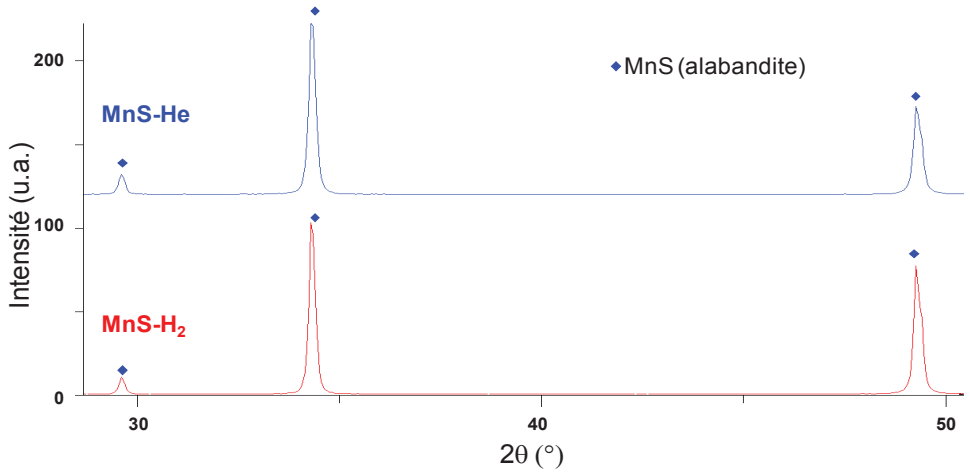


Figure 3.14 : Diffractogrammes des solides sulfurés à base de manganèse.
En bleu, le Mn_2O_3 sulfuré avec le mélange gazeux 10%H_2S-He ;
en rouge le Mn_2O_3 sulfuré avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2.

- *Étude de la régénération par voie oxydante*

Les courbes A), B) et C) de la Figure 3.15 représentent respectivement les évolutions de la masse, par rapport à l'oxyde final, du signal DSC et de la concentration de $SO_2(g)$ au cours de la régénération des deux échantillons de Mn_2O_3 sulfurés. La Figure 3.15 D) montre la composition molaire calculée à l'équilibre thermodynamique du système Mn-O-S-H dans les conditions de régénération par voie oxydante. Les solides obtenus après régénération sont notés, MnS-He et MnS-H_2, en référence aux gaz présents lors de la sulfuration, avec le suffixe "-15%O_2" et "-5%O_2", ceux-ci faisant référence aux fractions volumiques d'$O_2(g)$ utilisées au cours de la régénération des solides.

Quels que soient le solide et les conditions de régénération, les variations de masse et les diffractogrammes de la Figure 3.16 mettent en évidence que les solides régénérés sont composés d'un mélange de Mn_2O_3 et Mn_3O_4. Ces variations de masses sont supérieures à celles attendues si MnS devait être entièrement oxydé en Mn_2O_3 (-9,26%) ou Mn_3O_4 (-12,33%), ce qui pourrait indiquer qu'au cours du transfert entre les deux thermobalances utilisées durant cette étude, il y a probablement eu une sulfatation partielle en surface des solides sulfurés.

Les variations du signal DSC et de concentration de $SO_2(g)$ montrent que de nombreuses réactions se produisent au cours de la régénération des solides : sulfatation exothermique de MnS en $MnSO_4$ entre 220 et 500°C, décomposition endothermique de $MnSO_4$ à plus de 800°C.

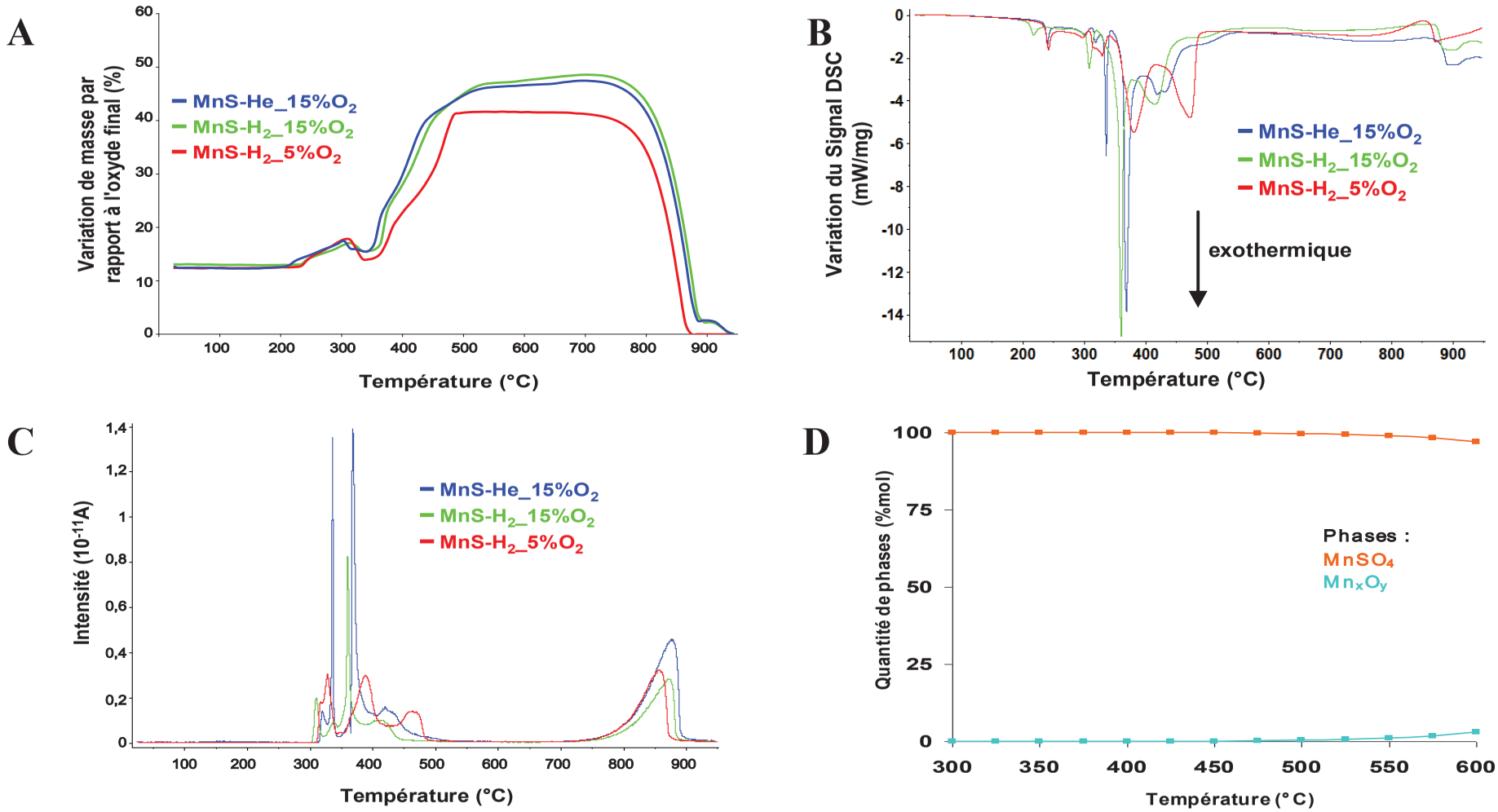


Figure 3.15 : Évolutions des différents paramètres au cours de la réaction de régénération par voie oxydante suivie par ATG-DSC à 5°C/min des deux Mn_2O_3 sulfurés :

A) la masse ; B) signal DSC ; C) concentration de SO_2(g) et D) compositions à l'équilibre thermodynamique du système Mn-O-S-H en fonction de la température.

Enfin, la perte de masse observée entre 300 et 340°C est fortement exothermique et caractérisée par un dégagement de SO_2(g). Cet évènement pourrait être lié à la combustion du soufre élémentaire dont nous supposons la présence en surface du solide.

La Figure 3.15D) montre que la phase $MnSO_4$ est thermodynamiquement la plus stable jusqu'à 600°C, mais, expérimentalement, sa formation semble n'intervenir qu'à partir de 350°C, probablement à cause de limitations cinétiques (Figure 3.15B)). Un abaissement de $P(O_2)$ permet de diminuer, à la fois, la quantité formée de $MnSO_4$ et la température de régénération de 40°C. Cette dernière reste néanmoins supérieure à 850°C, température de décomposition de $MnSO_4$ mesurée par ATG (Annexe 5). Il serait donc nécessaire d'effectuer la régénération de MnS à plus de 850°C.

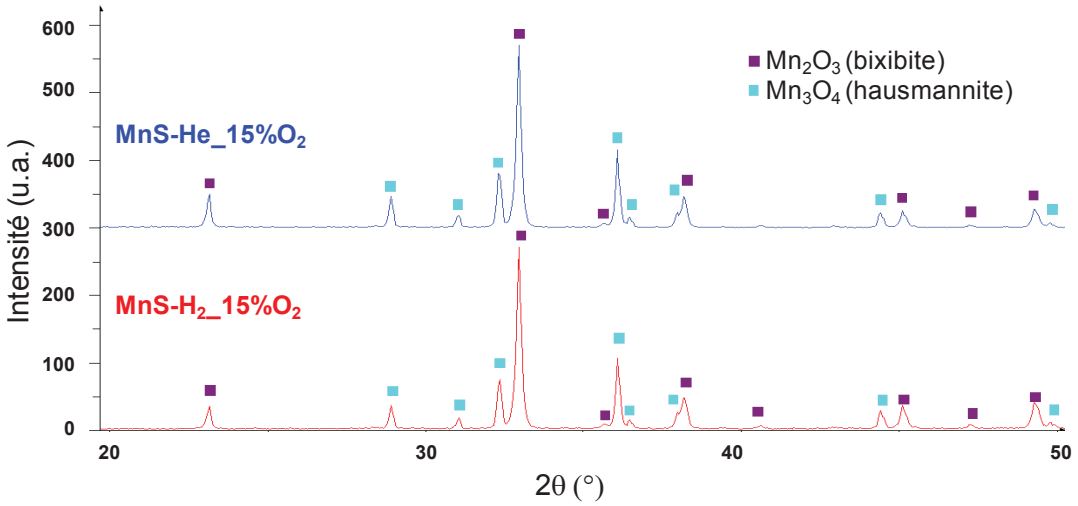


Figure 3.16 : Diffractogrammes des solides à base de manganèse régénérés par voie oxydante avec le mélange 15%O_2-N_2.
En bleu, Mn_2O_3 sulfuré avec le mélange gazeux 10%H_2S-He ;
en rouge, Mn_2O_3 sulfuré avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2.

Tableau 3.5 : Propriétés texturales et structurales des solides à base de manganèse étudiés.

Oxyde initial	**Mn_2O_3**	
Mélange gazeux sulfurant	10%H_2S / He	0,9%H_2S / H_2
Phase et Composition après sulfuration (DRX et Analyse Élémentaire)	100% massique MnS	100% massique MnS
Aire Spécifique de l'oxyde initial (m²/g)	30	
Aire Spécifique du solide sulfuré (m²/g)	4	4
Phases (DRX) après régénération	Mn_2O_3 Mn_3O_4	Mn_2O_3 Mn_3O_4

2.2.5 MoO_3

➢ *Étude de la sulfuration*

La Figure 3.17 présente les courbes de variation de masse observées par ATG au cours de la sulfuration de MoO_3 en fonction des deux mélanges de gaz, en rouge pour le mélange gazeux H_2S-H_2 et en bleu pour H_2S-He. Les droites verte (pointillés) et noir (tirets) correspondent respectivement aux variations de masse attendues si MoO_3 devait être entièrement sulfuré en MoS_2 ou réduit en MoO_2. Les courbes indiquent que la composition des gaz influe sur la variation de masse. Les diffractogrammes de laFigure 3.18 et les propriétés texturales et structurales des solides sulfurés, récapitulées dans le Tableau 3.6, montrent les modifications subies par les solides.

Des auteurs ont montré que la sulfuration à 350°C de MoO_3 dans un mélange gazeux H_2S-He conduit à sa réduction en MoO_2 et à sa sulfuration en surface en MoS_2[28]. La variation de masse observée par ATG (perte puis gain de masse) et les caractérisations effectuées sur le solide vont dans le sens de cet enchainement réactionnel. Cependant la sulfuration de notre échantillon semble cinétiquement limitée car le solide obtenu est constitué de MoS_2 (76%mass.) et MoO_2 (24%mass.). Ce solide est ensuite noté, de manière abusive, MoS_2.

Bien qu'elle ait été observée à plus haute température dans le mélange gazeux 5%H_2-Ar (*Cf.* Tableau 3.2), la réduction de MoO_3 en présence du mélange gazeux H_2S-H_2 est possible dès 350°C[29]. Elle est caractérisée dans le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2 par une forte perte de masse. Les diverses caractérisations réalisées mettent en évidence l'importante réduction de MoO_3 en MoO_2 (à cœur) et la formation de MoS_2 à la surface des particules, comme précédemment observés[30,31]. Par la suite ce solide est noté, de façon abusive, MoO_2.

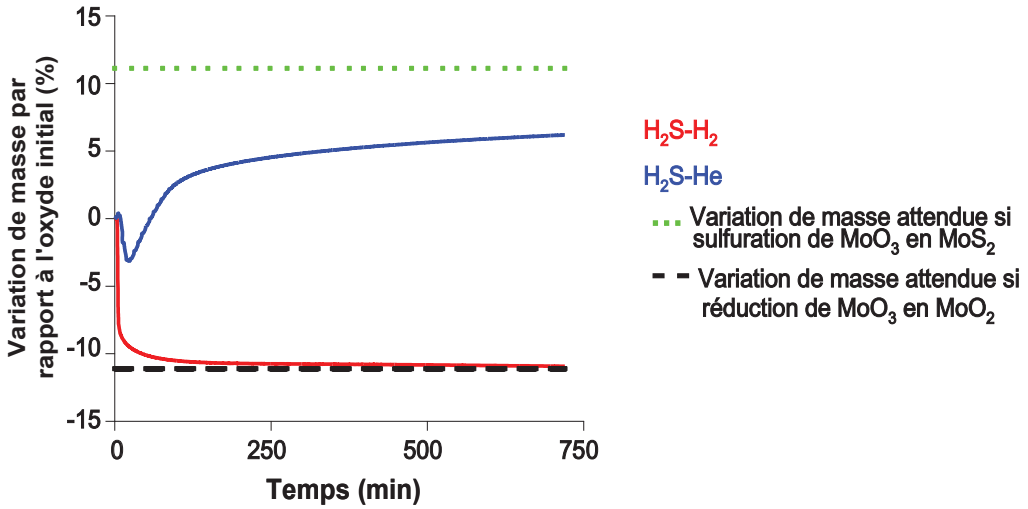


Figure 3.17 : Variations de masse observées par ATG durant l'étude de la réactivité de MoO_3 en conditions sulfurantes (bleu) et sulfo-réductrices (rouge).
La droite verte (pointillés) correspond à la variation de masse attendue si MoO_3 devait être entièrement sulfuré en MoS_2, celle en noir (tirets) correspond à la variation de masse attendue à la stœchiométrie si MoO_3 devait être entièrement réduit en MoO_2.

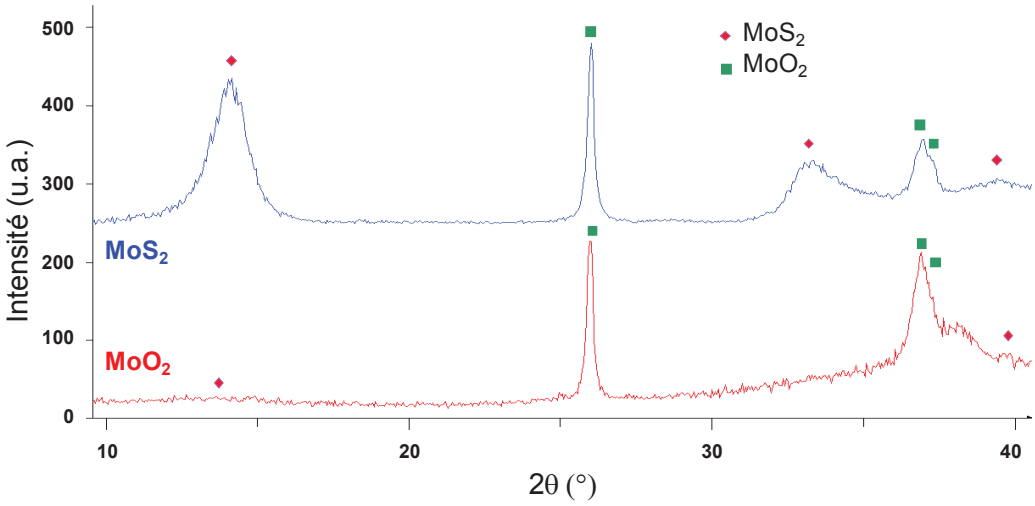


Figure 3.18 : Diffractogrammes des solides sulfurés à base de molybdène.
En bleu, MoO_3 sulfuré avec le mélange gazeux 10%H_2S-He ;
en rouge, MoO_3 sulfuré avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2.

Enfin, quelles que soient les conditions de sulfuration, la surface spécifique des solides a fortement augmenté (de 3 m²/g à 16 m²/g (MoO_2) et 21 m²/g (MoS_2)). Ceci pourrait être causé par un possible éclatement des particules de MoO_3 lors de la réduction en MoO_2 et par la formation de feuillets de MoS_2 en surface des particules[30].

- *Étude de la régénération par voie oxydante*

Les courbes A), B) et C) de la Figure 3.19 représentent les évolutions respectives de la masse, du signal DSC et la concentration de SO_2(g) au cours de la régénération des deux MoO_3 sulfurés. La Figure 3.19D) montre la composition molaire calculée à l'équilibre thermodynamique du système Mo-O-S-H dans les conditions de régénération par voie oxydante. Les solides obtenus après régénération sont notés, MoS_2 et MoO_2 suivi de "-15%O_2" et "-5%O_2", pour faire référence aux fractions volumiques d'O_2(g) utilisées au cours de la régénération des solides.

Quel que soit le solide, les diffractogrammes de la Figure 3.20 mettent en évidence le retour à la phase oxyde MoO_3. Nous pouvons noter qu'une raie (entre 28 et 29° 2θ) n'a pas été identifiée sur le diffractogramme de MoO_2_15%O_2. D'autres résultats semblent indiquer que cette raie est causée par une pollution de l'échantillon. Les allures de variations de masse observées pour les deux solides témoignent des oxydations de MoO_2 et MoS_2 en MoO_3, sans formation de phase sulfate, car cette dernière n'existe pas pour le molybdène. Les valeurs de variations de masses observées (+12,6% pour MoO_2 et de -6,9% pour MoS_2) sont en accord avec celles observées durant la sulfuration de MoO_3. Dans le cas de MoO_2-5%O_2, la perte de masse mesurée en dessous de 100°C est liée à la déshydratation de ce dernier.

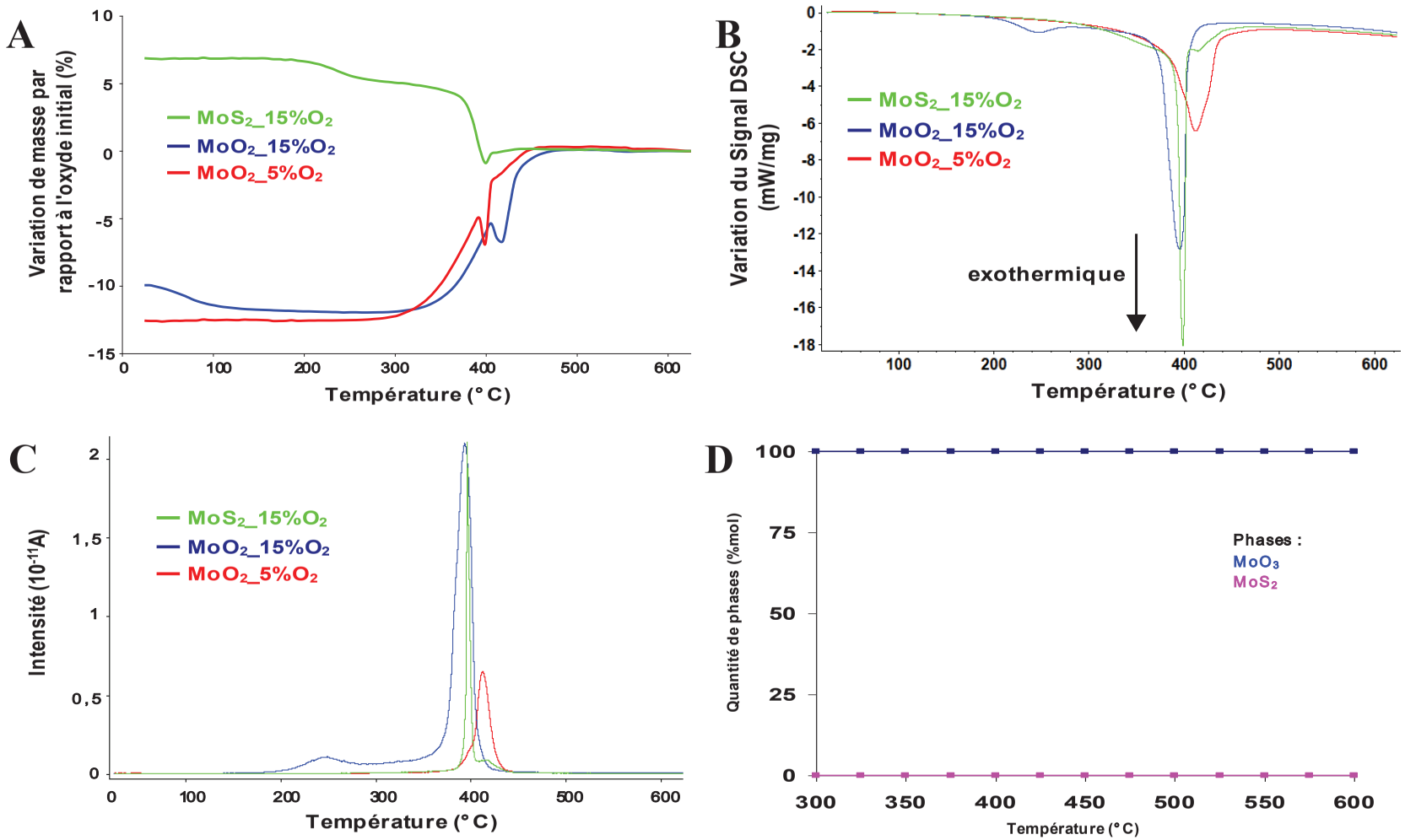


Figure 3.19 : Évolutions des différents paramètres au cours de la réaction de régénération par voie oxydante suivie par ATG-DSC à 5°C/min des deux MoO_3 sulfurés :

A) la masse ; B) signal DSC ; C) concentration de SO_2(g) et D) compositions à l'équilibre thermodynamique du système Mo-O-S-H en fonction de la température.

Le décrochement exothermique vers 400°C, visible sur la Figure 3.19B) et caractérisé par une production de SO_2(g), semble correspondre à la réaction d'oxydation de MoS_2 en MoO_3. En diminuant $P(O_2)$, la température de début de cette réaction est retardée.

Enfin, la Figure 3.19D) met en évidence que MoO_3 est thermodynamiquement la phase la plus stable sur la plage de température étudiée. Cependant les oxydations de MoO_2 et MoS_2 sont limitées cinétiquement à basse température, et des températures supérieures à 300°C sont nécessaires pour initier les réactions d'oxydation du composite MoO_2/MoS_2.

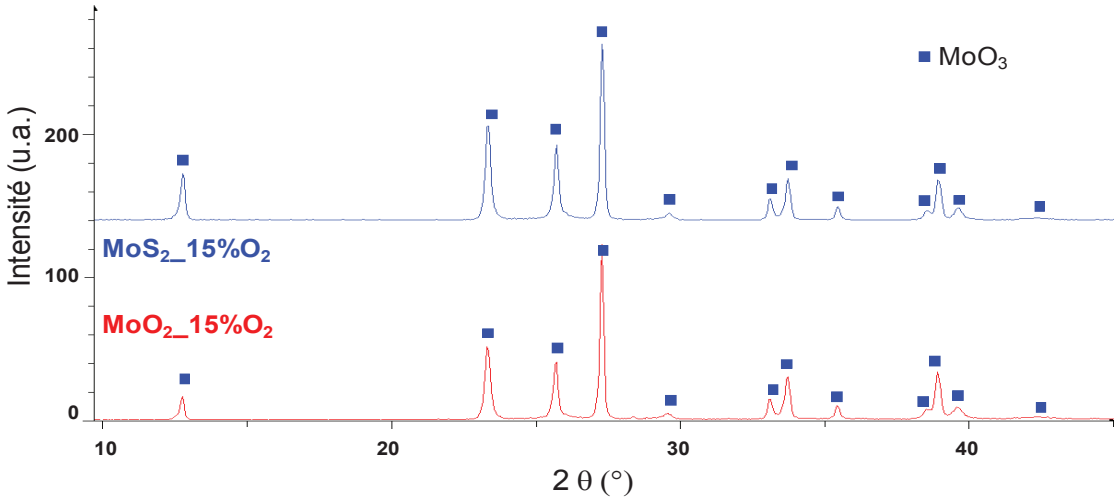


Figure 3.20 : Diffractogrammes des solides à base de molybdène régénérés par voie oxydante avec le mélange 15%O_2-N_2.
En bleu, MoO_3 sulfuré avec le mélange gazeux 10%H_2S-He ;
en rouge, MoO_3 sulfuré avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2.

Tableau 3.6 : Propriétés texturales et structurales des solides à base de molybdène étudiés.

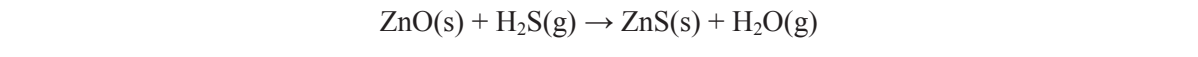
Oxyde initial	**MoO_3**	
Mélange gazeux sulfurant	10%H_2S / He	0,9%H_2S / H_2
Phase et Composition après sulfuration (DRX et Analyse Élémentaire)	76% massique MoS_2 24% massique MoO_2	MoO_2 (majoritaire, >90%) MoS_2 (minoritaire)*
Aire Spécifique de l'oxyde initial (m²/g)	3	
Aire Spécifique du solide sulfuré (m²/g)	21	16
Phases (DRX) après régénération	MoO_3	MoO_3

* Problème rencontré lors de l'analyse élémentaire de ce solide, justifiant l'absence de valeur précise.

2.2.6 ZnO

➢ *Étude de la sulfuration*

Les courbes de la Figure 3.21 et les modifications des propriétés texturales et structurales des solides sulfurés (Figure 3.22 et Tableau 3.7) montrent que quelles que soient les conditions de sulfuration à 350°C, ZnO est presque entièrement converti en ZnS[32], la phase thermodynamiquement la plus stable[33]. La réaction de sulfuration de ZnO est alors la suivante[4] :



$$ZnO(s) + H_2S(g) \rightarrow ZnS(s) + H_2O(g)$$

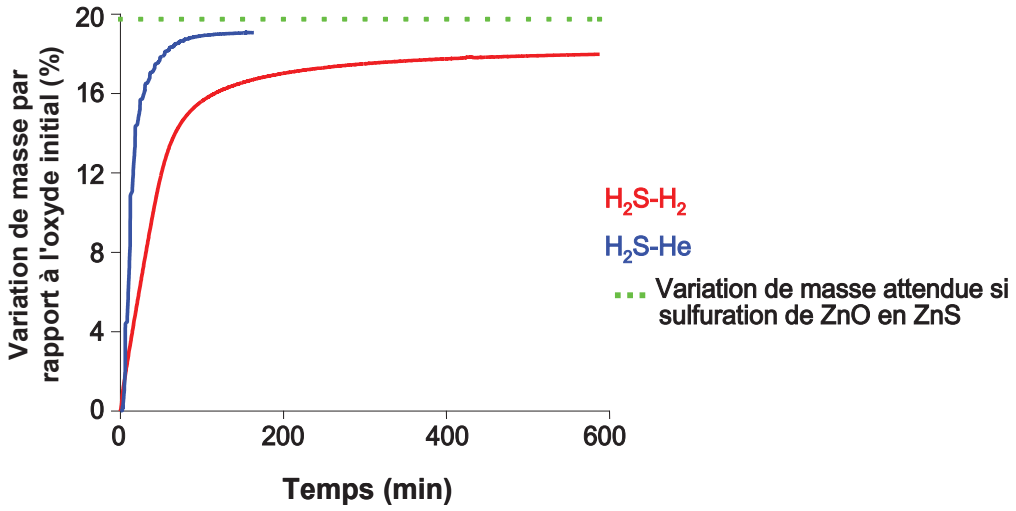


Figure 3.21 : Variations de masse observées par ATG durant l'étude de la réactivité de ZnO en conditions sulfurantes (bleu) et sulfo-réductrices (rouge).
La droite verte (pointillés) correspond à la variation de masse attendue si ZnO devait être entièrement sulfuré en ZnS.

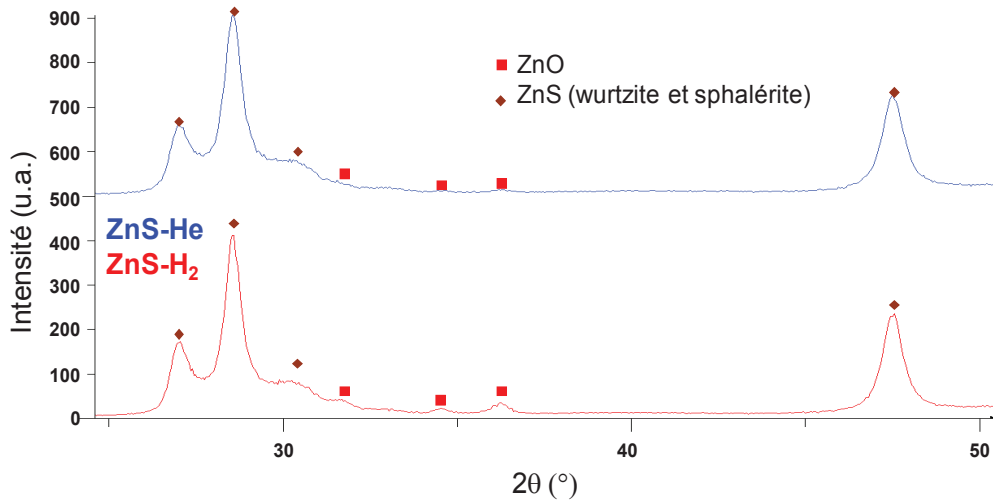


Figure 3.22 : Diffractogrammes des solides sulfurés à base de zinc.
En bleu, ZnO sulfuré avec le mélange gazeux 10%H_2S-He ;
en rouge, ZnO sulfuré avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2.

Des études récentes ont montré que le mécanisme de sulfuration du ZnO ne peut être décrit par le modèle à cœur rétrécissant[34,35]. La sulfuration se ferait *via* la formation d'une couche de ZnS produite par développement externe. Ces deux sulfurations conduites en thermobalance sont cinétiquement limitées et mènent aux solides de compositions suivantes : 95%massique de ZnS et 5%massique de ZnO (sulfuration avec H_2S-H_e) et 90%massique de ZnS-10%massique de ZnO (sulfuration avec H_2S-H_2). Bien que ZnO ne soit pas entièrement sulfuré, les solides obtenus après sulfuration sont notés, par simplification, ZnS-He pour le solide obtenu dans les conditions sulfurantes, et ZnS-H_2 pour le solide obtenu en conditions sulfo-réductrice. Enfin la surface spécifique des deux solides a fortement diminué de 30% (de 30 m²/g à 21 m²/g).

- *Étude de la régénération par voie oxydante*

Les courbes A), B) et C) de la Figure 3.23 représentent les évolutions respectives de la masse, du signal DSC et de la concentration de SO_2(g) au cours de la régénération des deux échantillons de ZnO sulfurés suivie par ATG-DSC. La Figure 3.23 D) montre la composition molaire calculée à l'équilibre thermodynamique d'un système Zn-O-S-H dans les conditions de régénération par voie oxydante. Les solides régénérés sont notés ZnS-He et ZnS-H_2 suivi de "-15%O_2" et "-5%O_2", afin de faire référence aux fractions volumiques de O_2(g) utilisées au cours de la régénération des solides.

Les diffractogrammes de la Figure 3.23B) indiquent que ZnS-He et ZnS-H_2 ont été totalement oxydés en ZnO. La finesse des raies de diffraction confirme le grossissement des particules au cours de cette régénération à 950°C. Le suivi du signal DSC et l'évolution de la concentration de SO_2(g) semblent indiquer que la réaction d'oxydation est la suivante[8] :

$$2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g),\ \Delta_rH = -\ 297\ kJ/mol \text{ à } 400°C \text{ par mole de } O_2(g)$$

Les influences des conditions de sulfuration et de régénération sont visibles. ZnS-He étant le composé qui contient le plus de ZnS, nous pouvons voir que, logiquement, sa régénération produit le plus de SO_2(g) et est la plus exothermique, mais les variations d'enthalpie mesurées restent du même ordre de grandeur pour les autres solides (≈ -200 kJ/mol). Les courbes C) et D) de la Figure 3.23 indiquent que $P(O_2)$ influe sur la cinétique de la réaction. Plus elle diminue et plus la cinétique est lente, ce qui est conforme à certains résultats de travaux antérieurs[36,37].

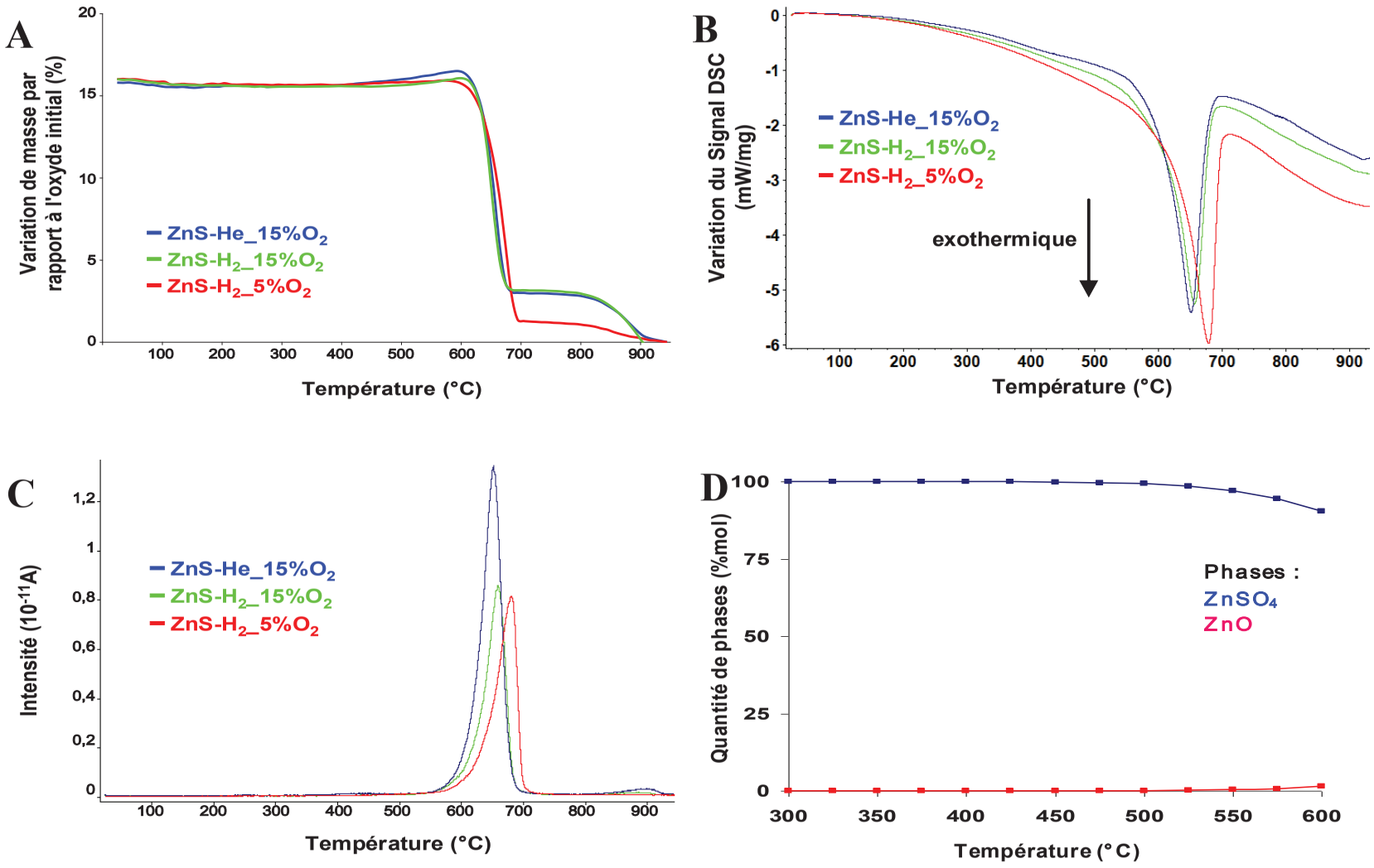


Figure 3.23 : Évolutions des différents paramètres au cours de la réaction de régénération par voie oxydante suivie par ATG-DSC à 5°C/min des deux ZnO sulfurés :

A) la masse ; B) signal DSC ; C) concentration de SO_2(g) et D) compositions à l'équilibre thermodynamique du système Zn-O-S-H en fonction de la température.

La Figure 3.23D) montre que $ZnSO_4$ est thermodynamiquement la phase la plus stable jusqu'à 750°C. Expérimentalement, sa formation n'interviendrait que pour les deux solides régénérés avec 15%O_2 et à partir de 350°C, probablement à cause de limitations cinétiques. Cette formation serait caractérisée par un faible gain de masse, visible sur la Figure 3.23A) à partir de 350°C, et par un plateau entre 675 et 800°C (température de décomposition de $ZnSO_4$, mesurée par ATG). Compte tenu de ce faible gain de masse, il est probable que la formation de sulfate ne se produise qu'en surface de ZnS et pas à cœur. Enfin, il semblerait que la formation de $ZnSO_4$ soit atténuée par une diminution de la pression partielle en O_2(g).

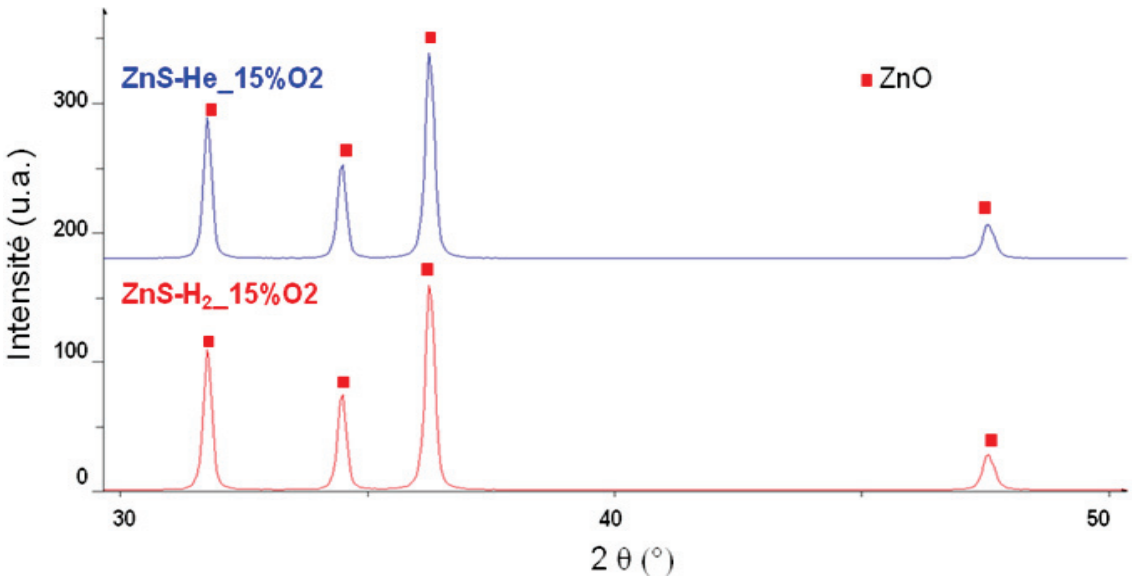


Figure 3.24 : Diffractogrammes des solides à base de zinc régénérés par voie oxydante avec le mélange 15%O_2-N_2.
En bleu, ZnO sulfuré avec le mélange gazeux 10%H_2S-He ;
en rouge ZnO sulfuré avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2.

Tableau 3.7 : Propriétés texturales et structurales des solides à base de zinc étudiés.

Oxyde initial	**ZnO**	
Mélange gazeux sulfurant	10%H_2S / He	0,9%H_2S / H_2
Phase et Composition après sulfuration (DRX et Analyse Elémentaire)	95% massique ZnS (Sphalérite et Wurtzite) 5%massique ZnO	90% massique ZnS (Sphalérite et Wurtzite) 10%massique ZnO
Aire Spécifique de l'oxyde initial (m²/g)	30	
Aire Spécifique du solide sulfuré (m²/g)	21	21
Phases (DRX) après régénération	ZnO	ZnO

2.3 Conclusions

Cette étude sur les différents oxydes simples a permis de mettre en évidence des différences de réactivité, tant par les chemins réactionnels suivis et les phases formées que par les températures auxquelles les phénomènes se produisent.

Quelles que soient les conditions de sulfuration (réductrices ou non), à 350°C, ZnO est non réductible mais se sulfure en ZnS. Pour CeO_2, CuO, Fe_2O_3, Mn_2O_3 et MoO_3, les conditions opératoires peuvent modifier les phases obtenues et/ou le chemin réactionnel suivi. Ainsi, la réduction est cinétiquement la réaction la plus rapide dans le mélange gazeux H_2S-H_2. Si, compte tenu des propriétés des solides sulfurés à base de CeO_2, aucune conclusion ne peut être donnée pour cet oxyde, pour CuO, Fe_2O_3 et Mn_2O_3, les oxydes réduits se sulfurent quasi entièrement. Ce n'est pas le cas pour MoO_3 qui est réduit à cœur et partiellement sulfurer en surface[30].

Lors de la régénération en conditions oxydantes, les comportements des oxydes sulfurés diffèrent également selon la nature de l'élément étudié. Par exemple, la formation de sulfates de cuivre, fer et manganèse est cinétiquement limitée à basse température, mais devient très importante à partir de 300°C et nécessite des températures élevées pour être décomposer. La formation de $ZnSO_4$, peu quantitative, ne se produit vraisemblablement, quant à elle, qu'en surface des particules de sulfure de zinc. Enfin la régénération des mélanges MoS_2-MoO_2 en MoO_3 est très exothermique et ne produit pas de phase sulfate.

En se basant sur ces résultats, trois types de réactivité singulière peuvent être distingués :

Cas 1 : CuO, Fe_2O_3 et Mn_2O_3

- **En conditions sulfo-réductrices, l'oxyde se réduit et se sulfure,**
- **En conditions oxydantes, la formation de sulfates est quantitative et nécessite d'élever la température de régénération.**

Cas 2 : MoO_3

- **En conditions sulfo-réductrices, l'oxyde se réduit et sa sulfurabilité est limitée,**
- **En conditions oxydantes, l'oxyde sulfo-réduit s'oxyde sans former de sulfate.**

Cas 3 : ZnO

- **En conditions sulfo-réductrices, l'oxyde se sulfure sans subir de réduction,**
- **En conditions oxydantes, la formation de sulfate semble peu quantitative.**

La **formation importante de phases sulfates réfractaires pour Cu, Fe et** Mn semble rédhibitoire pour permettre la régénération à basse température d'une masse de captation. C'est pourquoi, il a été décidé de ne pas étudier la réactivité d'oxydes composés à base de CuO, Fe_2O_3 et Mn_2O_3.
A l'inverse, la faible **sulfatation et la grande réactivité de ZnO vis-à-vis de H_2S(g) le rend intéressant dans la composition d'un oxyde composé**. Enfin la **réaction fortement exothermique de régénération de MoO_3 sulfo-réduit, sans formation de phase sulfate**, permet de penser que cet oxyde pourrait participer à diminuer la température de régénération d'un oxyde composé. **La suite de ces travaux va ainsi se focaliser sur la réactivité d'oxydes composés à base de ZnO et MoO_3.**

Les analyses ATG-DSC ont été complétées par des études *in-situ* sur ZnO et MoO_3. En effet, afin de comprendre la réactivité des oxydes composés que nous avons étudiés ultérieurement, il a été nécessaire, dans un premier temps, de comprendre celle des oxydes simples (MoO_3 et ZnO) les constituants.

3 Caractérisations *in-situ* de la réactivité de ZnO et MoO_3 lors de la sulfuration et de la régénération

Afin de déterminer le rôle de chacune des deux phases ZnO et MoO_3 dans les propriétés de sulfuration et régénération d'oxydes composés, la réactivité de ces deux oxydes simples a été étudiée à l'aide de caractérisations par DRX *in-situ* et spectroscopie infrarouge en Réflexion Diffuse à Transformée de Fourrier (notée, selon l'acronyme anglais DRIFT, pour *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformed*).

3.1 Protocoles

3.1.1 Diffraction des Rayons X *in-situ*

Afin de comparer les résultats de cette étude par DRX *in-situ* à ceux obtenus précédemment par ATG-(DSC), il a été décidé d'utiliser le même protocole pour l'étude de la sulfuration des deux oxydes, et un protocole distinct pour l'étude de la régénération. Ce dernier est basé sur les résultats obtenus au cours des expériences de sulfuration et régénération réalisées par ATG-(DSC).

Lors de l'étude sur la sulfuration, le solide est placé dans la cellule de DRX *in-situ*, puis chauffé jusqu'à 350°C sous gaz inerte (N_2). Ensuite le gaz réactif est introduit pendant 4h. Le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2 a été choisi car il simule les conditions réductrices du gaz de synthèse. L'échantillon est analysé à température ambiante, puis à 350°C sous gaz inerte, puis en continu au cours du palier de 4h sous gaz réactif.

L'étude des propriétés de régénération est réalisée dans la même cellule que celle utilisée pour l'étude sur la sulfuration. C'est pourquoi, après sulfuration, l'atmosphère est inertée sous N_2(g), le solide est porté à 600°C (ZnO sulfuré) ou 250°C (MoO_3 sulfo-réduit), puis le gaz oxydant (5%O_2-N_2) est introduit et la température est augmentée par palier avec une rampe de 10°C/min. Pour les deux solides, plusieurs acquisitions de diffractogrammes sont réalisées à chaque palier (600, 650, 700 et 800°C pour ZnO sulfuré ; 250, 450 et 550°C pour MoO_3 sulfo-réduit).

3.1.2 Spectroscopie infrarouge en Réflexion Diffuse à Transformée de Fourrier : DRIFT

Les propriétés de sulfuration n'ont pas été étudiées par DRIFT car l'appareil d'analyse n'a pas été conçu pour l'utilisation de gaz corrosifs, tel H_2S(g). Par conséquent, seule l'étude des propriétés de régénération a été réalisée. L'objectif de cette étude est de mettre en évidence la potentielle formation de phase(s) sulfate(s) en surface des particules. C'est pourquoi les solides étudiés sont MoS_2 et ZnS-H_2. Le MoS_2 étudié ici est un solide commercial (Sigma Aldrich). La préparation des échantillons se fait à l'air libre, ils sont ensuite placés dans la cellule de mesure et l'atmosphère gazeuse est inertée (Ar). Les échantillons ont ensuite été chauffés sous Ar (50 mL/min) jusqu'à la température de régénération de 500°C avec une rampe de 5°C/min. Puis, ils sont régénérés sous mélange gazeux Air/Ar, permettant d'avoir une composition de gaz de 5%O_2-95%(N_2-Ar), avec un débit totale de 65mL/min, pendant 2h à 500°C. Après ces 2h, les échantillons ont ensuite été chauffés à 625°C avec le même mélange Air/Ar, au même débit, pendant 15 min afin de visualiser un effet de la température sur la régénération. La Figure 3.25 reprend le protocole utilisé.

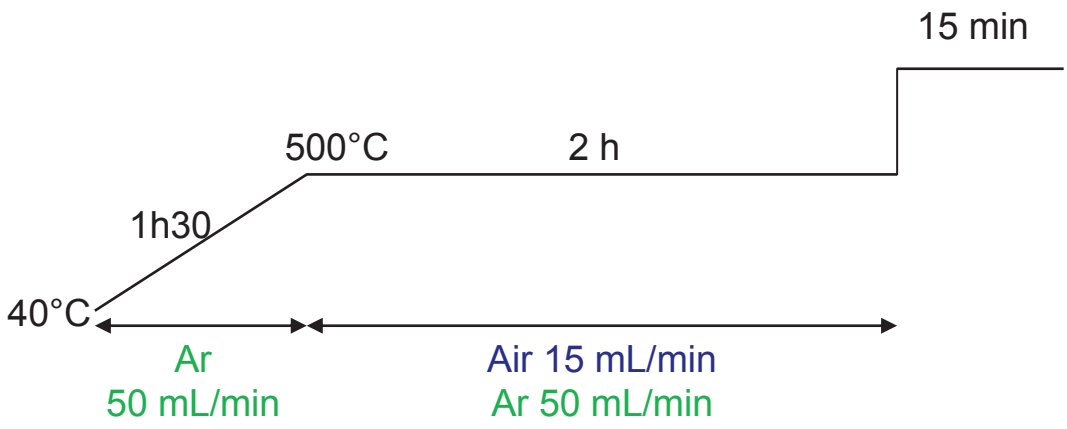


Figure 3.25 : Protocole suivi durant l'étude par DRIFT des propriétés d'oxydation de MoS_2 et ZnS-H_2.

En plus de ces solides, différents matériaux de référence ont été analysés. Les spectres et les résultats des solides de référence MoO_3, MoS_2 MoO_2, Mo_4O_{11}, ZnO, ZnS et $ZnSO_4$ observés par DRIFT à 25°C sont présentés dans l'Annexe 2. Certains de ces composés représentent les différents états d'oxydation du molybdène qui ont été observés lors de l'étude précédente par DRX *in-situ*. MoO_3 est l'oxyde étudié précédemment. Mo_4O_{11} et MoO_2 ont été obtenu par réduction de MoO_3 selon le protocole décrit

dans l'étude de *Ressler et al.*[38]. Pour Mo_4O_{11}, le protocole est le suivant : à 550°C pendant 6h30 avec un mélange réducteur 10%H_2-He. Pour MoO_2, il est ainsi : 400°C pendant 18h sous H_2. Après réduction, ces phases sont caractérisées par DRX pour vérifier leur pureté. Dans le solide réduit Mo_4O_{11}, la phase MoO_3 est minoritairement présente, il a tout de même été décidé d'utiliser ce solide comme référence. ZnS et $ZnSO_4$ sont des solides commerciaux (Sigma-Aldrich), tandis que ZnO est celui synthétisé selon le protocole décrit précédemment (*Cf.* section 1.1).

3.2 Caractérisations *in-situ* des propriétés de sulfuration et régénération de MoO_3

3.2.1 Étude par DRX *in-situ* des propriétés de sulfuration et régénération de MoO_3

La Figure 3.26A) présente certains des diffractogrammes obtenus au cours de la caractérisation par DRX
in-situ de la sulfuration de MoO_3. Le temps de sulfuration correspond au temps de contact avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2.
En conditions sulfo-réductrices et à 350°C, la consommation de MoO_3 et la formation de MoO_2 et MoS_2 sont totales et rapides (1h30). Nous pouvons aussi noter que, d'après ces résultats, il semblerait que ces deux phases apparaissent simultanément. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de l'étude de la sulfuration de MoO_3 (*Cf.* Figure 3.17).

La Figure 3.26B) présente certains diffractogrammes obtenus au cours de la caractérisation par DRX *in-situ* de la régénération de MoO_3 sulfo-réduit, avec le mélange 5%O_2-N_2 à 250°C (en noir), 450°C (en rouge) et 550°C (en bleu). Le temps de régénération correspond au temps total de contact avec le mélange gazeux oxydant. Pour des raisons de lisibilité, toutes les raies ne sont pas assignées.
En accord avec l'étude de régénération de MoO_3 réalisée précédemment, à 250°C, aucune réaction n'est observée. A 450°C, dès le premier enregistrement, la phase MoS_2 disparaît tandis que les raies de MoO_2 apparaissent progressivement. Ce phénomène se poursuit jusqu'à t=35 min, puis il y a une disparition progressive du signal de MoO_2 et l'apparition puis l'augmentation du signal des phases Mo_4O_{11} (orthorhombique) et MoO_3. Enfin, à 550°C, les signaux de MoO_2 et Mo_4O_{11} diminuent puis disparaissent au profit de MoO_3 en fin de palier.

A partir de cette expérience, il est possible de proposer l'enchaînement réactionnel suivant durant la régénération par voie oxydante de MoO_3 sulfo-réduit :

250°C-450°C : $MoS_2(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow MoO_2(s) + 2\ SO_2(g)$

450°C-550°C : $4\ MoO_2(s) + 3/2\ O_2(g) \rightarrow Mo_4O_{11}(s)$

550°C : $Mo_4O_{11}(s) + ½\ O_2(g) \rightarrow 4\ MoO_3(s)$

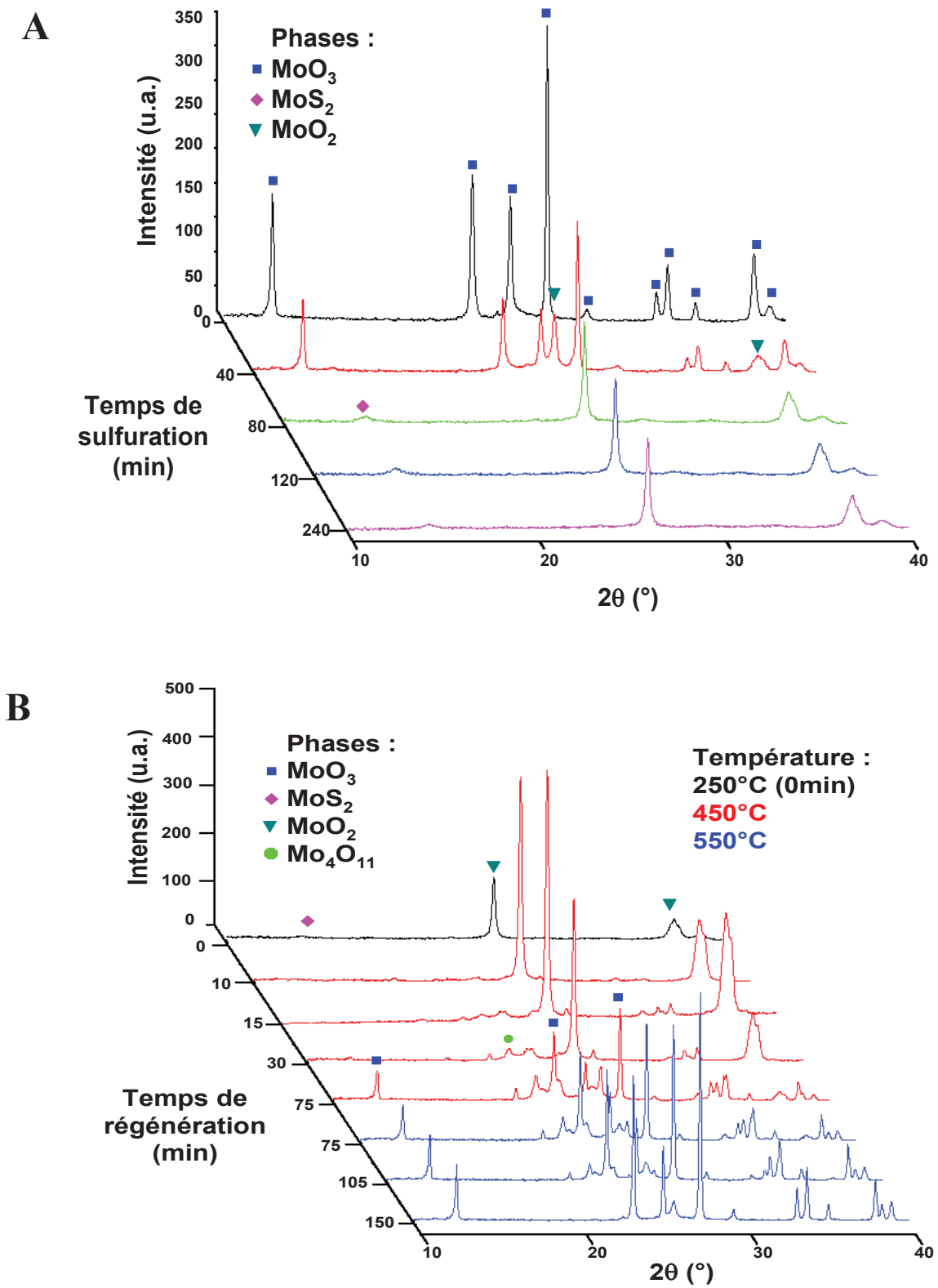


Figure 3.26 : Diffractogrammes obtenus au cours de :

A) Sulfuration de MoO_3 à 350°C sous 0,9%H_2S-H_2

B) Régénération de MoO_3 sulfo-réduit avec 5%O_2-N_2

Pour des raisons de lisibilité, toutes les raies ne sont pas assignées.

3.2.2 Étude par DRIFT de l'oxydation de MoS_2 avec 5%O_2-(N_2/Ar)

➢ *Étude de l'oxydation de MoS_2 à 500°C par DRIFT*

La Figure 3.27 présente l'évolution de l'intensité des spectres infrarouge au cours de l'oxydation de MoS_2 à 500°C avec le mélange gazeux 5%O_2-(N_2/Ar). Une intensité positive indique l'apparition d'une espèce chimique et, au contraire, une intensité négative indique la disparition d'une espèce chimique. Enfin, plus l'intensité est grande et plus le phénomène est important.

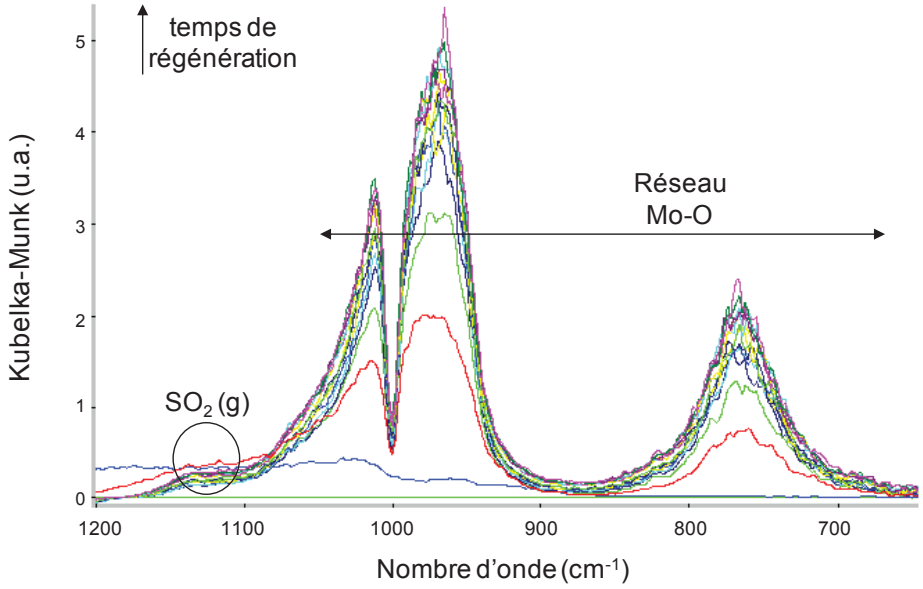


Figure 3.27 : Spectres infrarouge au cours de l'oxydation de MoS_2 à 500°C sous flux Air/Ar dans la zone 1200-650 cm^{-1}.

En comparant ces spectres à ceux des solides de références (*Cf.* Annexe 2), il apparaît que le réseau Mo-O de l'oxyde MoO_3 est en train de se former (bandes d'absorption à 1013, 970 et 770 cm^{-1})[39,40]. Dans le même temps, la bande d'absorption de faible intensité à 1130 cm^{-1} indique que du SO_2(g)[41] est en train d'être formé et dégazé.

➢ *Effets de la température sur l'oxydation de MoS_2*

La Figure 3.28 présente l'évolution des spectres infrarouge au cours de l'oxydation de MoS_2 à 625°C sous flux gazeux Air/Ar.

En augmentant la température à 625°C sous mélange Air/Ar, l'intensité des bandes d'absorption attribuées au MoO_3 s'accroît. La formation du réseau Mo-O[39] semble donc continuer. Une modification du signal attribué au MoO_3 à 770 cm^{-1} est aussi visible. Elle peut être due à une modification de la cristallinité du MoO_3, à une modification de la taille des particules et/ou au frittage de ces dernières[41]. De plus les signaux attribués au SO_2(g)[41] (bande à 1130 cm^{-1}) ne sont plus visibles.

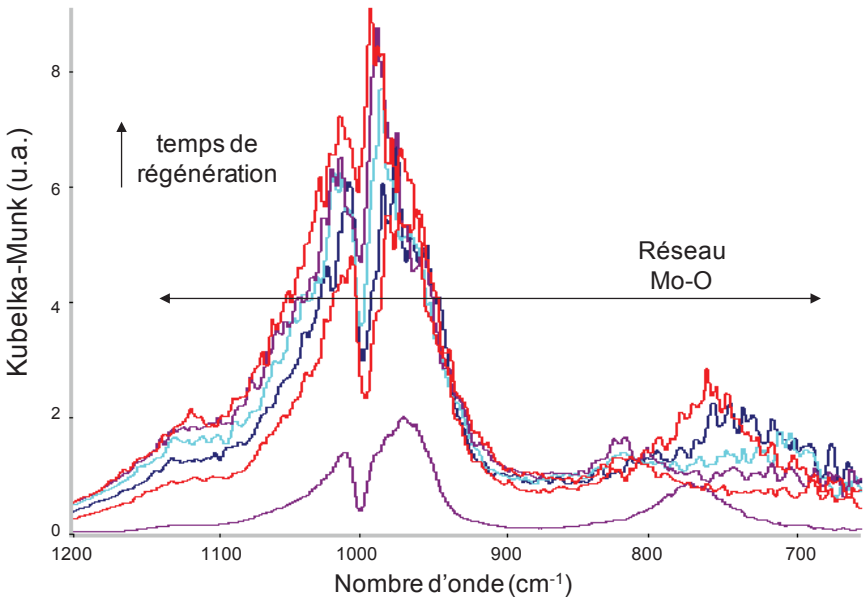


Figure 3.28 : Spectres infrarouge en cours de régénération du MoS_2 à 625°C sous flux Air/Ar dans la zone 1200-650 cm^{-1}.

3.2.3 Conclusions

Cette étude sur les propriétés de sulfuration et de régénération par voie oxydante sur MoO_3, MoO_3 sulfo-réduit et MoS_2 a permis de mettre en évidence la réactivité de ces solides dans différentes conditions.

En condition sulfo-réductrice et à 350°C, la consommation de MoO_3 et la formation de MoO_2 et MoS_2 est totale et rapide (1h30) et semble simultanée. Entre 250 et 550°C, en conditions oxydantes, ce même solide subit une série de réactions d'oxydation pour revenir à la phase MoO_3. Il semblerait que l'enchainement réactionnel durant la régénération, par voie oxydante, de MoO_3 sulfo-réduit puisse être le suivant :

250°C-450°C : $MoS_2(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow MoO_2(s) + 2\ SO_2(g)$

450°C-550°C : $4\ MoO_2(s) + 3/2\ O_2(g) \rightarrow Mo_4O_{11}(s)$

550°C : $Mo_4O_{11}(s) + ½\ O_2(g) \rightarrow 4\ MoO_3(s)$

L'étude par DRX *in-situ* ne met pas en évidence le passage par une phase sulfate. Ce résultat est en accord avec l'étude réalisée par DRIFT. En effet, si la présence d'espèce thiosulfate de surface est mise en évidence sur le spectre de MoS_2 de la Figure A2.1 de l'Annexe 2, ceci ne correspond pas à la formation d'une phase cristalline de type sulfate. De plus, ces espèces disparaissent rapidement au cours de l'oxydation de MoS_2 en MoO_3.

3.3 Caractérisations *in-situ* des propriétés de sulfuration et régénération de ZnO

3.3.1 Étude par DRX *in-situ* des propriétés de sulfuration et régénération de ZnO

La Figure 3.29A) présente certains diffractogrammes obtenus au cours de la caractérisation par DRX *in-situ* de la sulfuration de ZnO. Le temps de sulfuration correspond au temps de contact avec le mélange sulfo-réducteur.

La Figure 3.29B) présente certains des diffractogrammes obtenus au cours de la caractérisation par DRX
in-situ de la régénération de ZnO sulfo-réduit, avec le mélange 5%O_2-N_2 à 600°C (en noir et rouge), 650°C (en bleu), 700°C (en marron) et 800°C (en vert). Le temps de régénération correspond au temps total de contact avec le mélange gazeux oxydant. Pour des raisons de lisibilité, toutes les raies ne sont pas assignées.

Dans les conditions de l'étude, on observe une diminution rapide du signal de ZnO pour former du ZnS hexagonal (Wurtzite). En mesurant la surface des raies de ZnO situées vers 35° et 37° pour suivre la quantité relative de ZnO sulfuré, il a pu être constaté que 90% du ZnO avait été sulfuré en ZnS au bout de 4h, ce qui est en accord avec les résultats précédents (*Cf.* Figure 3.21).

Dès les premières minutes à 600°C, les raies de ZnS diminue au profit de ZnO. Après 150 minutes, il n'y a plus de ZnS dans le solide. A plus haute température, l'affinement des raies du ZnO est observé, il est lié à une augmentation de la taille des domaines cristallins, et donc probablement lié au frittage des cristallites de ZnO. Enfin, au cours de cette expérience, la phase $ZnSO_4$ n'a jamais été observée en DRX.

Le résultat de cette expérience semble indiquer que l'oxydation de ZnS en ZnO pourrait débuter dès 600°C, une température inférieure de 20°C à celle mesurée par ATG-DSC. Cette différence pourrait s'expliquer soit par un biais sur la mesure de la température, soit par les différences de technologies de réacteur mis en œuvre dans les deux expériences : réacteur à lit traversé pour la DRX *in-situ*, réacteur à lit léché pour l'ATG-DSC.

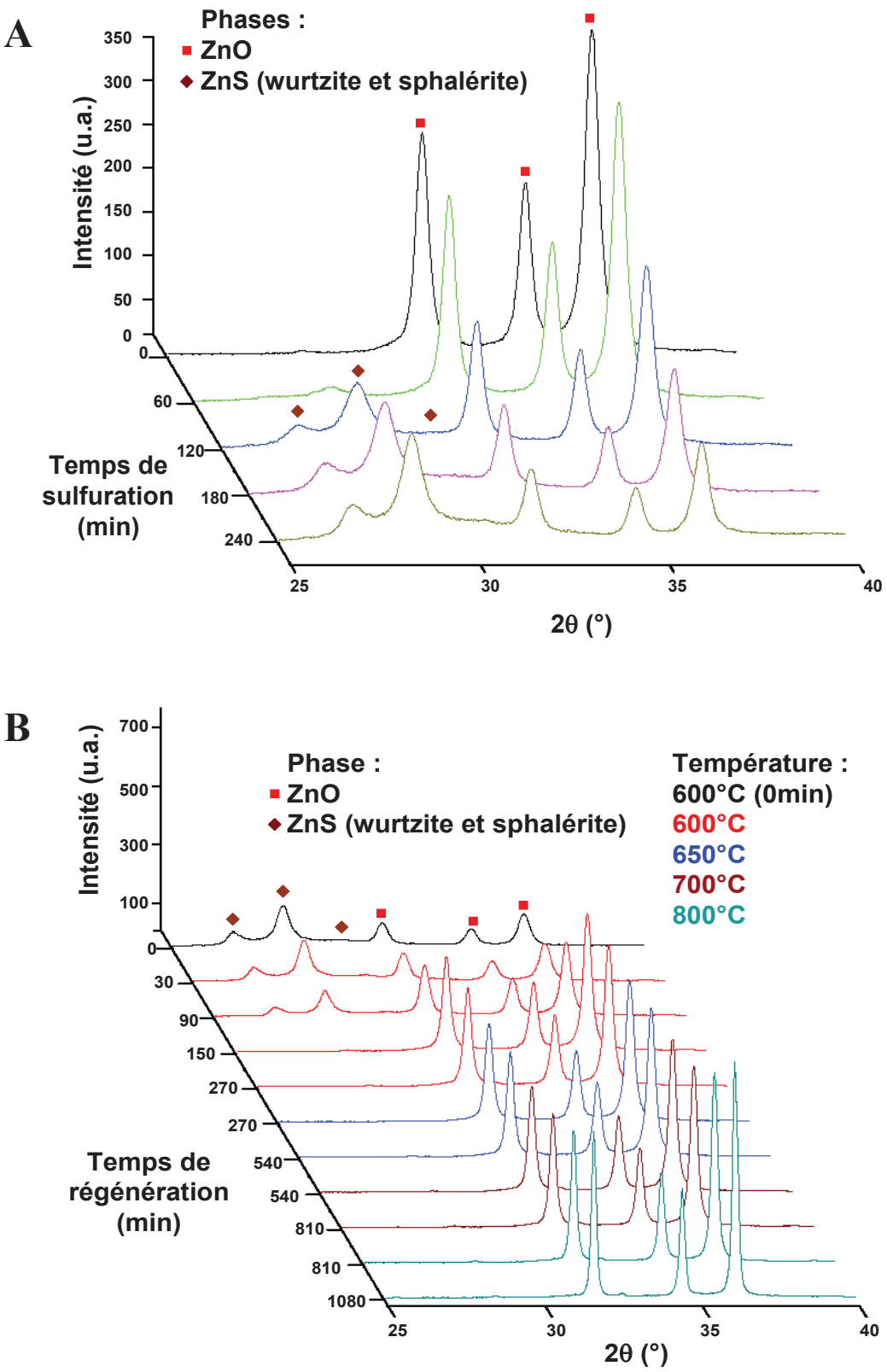


Figure 3.29 : Diffractogrammes obtenus au cours de :

A) Sulfuration de ZnO à 350°C sous 0,9%H_2S-H_2

B) Régénération de ZnO sulfuré avec 5%O_2-N_2

Pour des raisons de lisibilité, toutes les raies ne sont pas assignées.

3.3.2 Étude par DRIFT de l'oxydation de $ZnS-H_2$ avec $5\%O_2-(N_2/Ar)$

➢ *Étude de l'oxydation de $ZnS-H_2$.à 500°C*

La Figure 3.30 présente l'évolution de l'intensité des spectres au cours de l'oxydation du $ZnS-H_2$ à 500°C sous mélange Air/Ar. Une intensité positive indiquant l'apparition d'une espèce chimique, ces spectres mettent en évidence l'importante formation d'espèces sulfates de surface[40,42], caractérisée par un massif de forte intensité centré autour de 1200 cm^{-1}. En comparant ces spectres à ceux des références

(*Cf.* Annexe 2), il semblerait qu'il y ait également formation du réseau Zn-O[39] de manière très limitée (signal à 747 cm^{-1} de faible intensité), ce qui pourrait d'ailleurs être confirmé par l'apparition d'une faible bande d'absorption à 1310 cm^{-1} attribuable à du $SO_2(g)$[41].

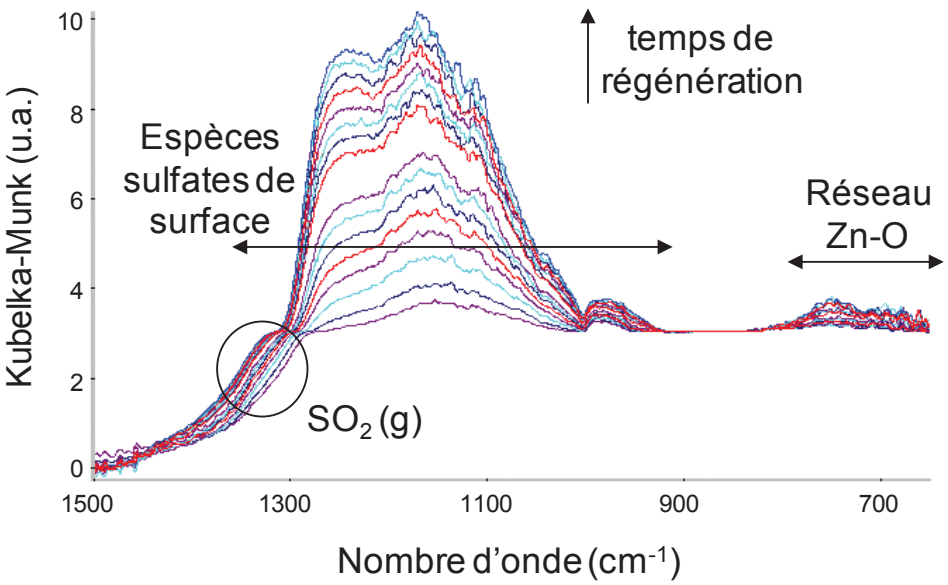


Figure 3.30 : Évolution des spectres infrarouge au cours de l'oxydation de $ZnS-H_2$ à 500°C sous flux Air/Ar dans la zone 1500-650 cm^{-1}.

➢ *Effets de la température sur l'oxydation de $ZnS-H_2$*

En augmentant la température à 625°C, différents phénomènes apparaissent comme le montre la Figure 3.31. L'augmentation de l'intensité des bandes comprises entre 1300 et 1000 cm^{-1} semble indiquer un accroissement de la proportion des espèces sulfates de surface[40,42]. De plus, les bandes vers 700 cm^{-1} s'intensifient indiquant la formation progressive du réseau Zn-O. Cependant, la formation de $SO_2(g)$ semble diminuer.

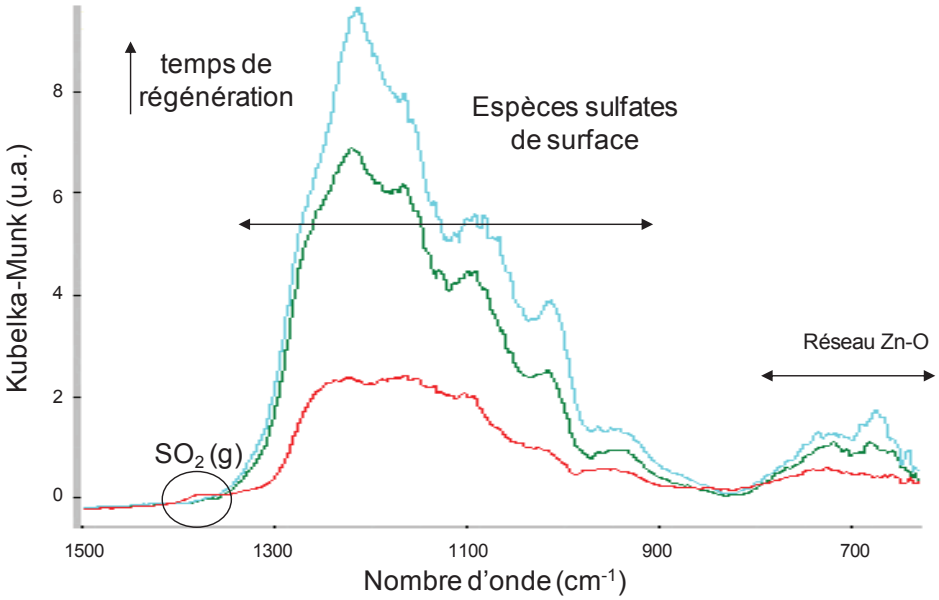


Figure 3.31 : Spectres infrarouge en cours de régénération du ZnS-H_2 à 625°C sous flux Air/Ar dans la zone 1500-650 cm^{-1}.

3.3.3 Conclusions

Cette étude sur les propriétés de sulfuration et de régénération par voie oxydante sur ZnO, ZnO sulfo-réduit et ZnS-H_2 a permis de mettre en évidence la réactivité de ces solides dans différentes conditions.

Dans les conditions de l'expérience (mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2, à 350°C), la formation de ZnS est rapide, mais non totale[32]. En 4h, 90% du ZnO est sulfuré en ZnS.
L'analyse par DRX *in-situ* semble indiquer que l'oxydation directe de ZnO sulfo-réduit en ZnO est possible à 600°C. Cependant, la caractérisation par DRIFT met en évidence l'importante formation d'espèces sulfates à la surface de ZnS-H_2 lors de la régénération par voie oxydante à 500°C et 625°C. L'apparition de ZnO est toutefois possible mais très limitée.

Ces deux expériences semblent indiquer que l'oxydation de ZnS est possible dès 600°C mais est accompagnée de la formation d'espèces sulfates de surface, non détectées par DRX. Ceci peut aussi expliquer les variations de masse qui ont été observées sur la Figure 3.23A), et la raison pour laquelle il est nécessaire de chauffer à plus de 900°C pour avoir une variation de masse au cours de la régénération équivalente, en absolu, à celle observée au cours de la sulfuration de ZnO.

4 Conclusions

Cette étude sur les oxydes simples, identifiés d'après l'étude thermodynamique, a permis de mettre en évidence des réactivités différentes, tant par les chemins réactionnels suivis que par les températures auxquelles les phénomènes se produisent.
Quelles que soient les conditions de sulfuration (réductrices ou non), à 350°C, ZnO ne se réduit pas mais se sulfure en ZnS. Pour CeO_2, CuO, Fe_2O_3, Mn_2O_3 et MoO_3, les conditions opératoires peuvent modifier les phases obtenues et/ou le chemin réactionnel suivi. Ainsi, la réduction est cinétiquement la réaction la plus rapide dans le mélange gazeux H_2S-H_2. Mais si pour CeO_2, CuO, Fe_2O_3 et Mn_2O_3, les oxydes réduits se sulfurent quasi entièrement, ce n'est pas le cas pour MoO_3 (réduction à cœur et sulfuration partielle en surface[30]).

Lors de la régénération en conditions oxydantes, les comportements des oxydes sulfurés diffèrent également selon la nature de l'élément étudié. Par exemple, la formation de sulfates de cuivre, fer et manganèse est cinétiquement limitée à basse température, mais devient très importante à partir de 300°C et nécessite d'atteindre des températures élevées pour décomposer cette phase réfractaire. Ce phénomène rend difficile l'utilisation de ces oxydes comme masse de captation régénérables.
La régénération de ZnS en ZnO se fait *via* la formation d'espèces sulfates de surfaces caractérisée par DRIFT. La stabilité de ces espèces sulfates de surface pourrait être sensiblement inférieure à celle d'une phase sulfate cristalline, il devrait alors être possible de décomposer ces espèces sulfates de surface à une température inférieure à 900°C, comme observé sur la Figure 3.23A).
L'oxydation des mélanges MoS_2-MoO_2 en MoO_3 se produit en trois étapes entre 250 et 550°C, sans formation de sulfate et est très exothermique.

A partir de ces résultats, il a été décidé d'étudier des oxydes composés à base de zinc et molybdène. L'oxyde de zinc est choisi pour sa capacité de captation. Le molybdène amène l'exothermie de l'oxydation du mélange sulfo-réduit. Ce dégagement de chaleur pourrait permettre de décomposer pour une température de chauffe abaissée les espèces sulfates de surface formées durant la régénération par voie oxydante de ZnS et, éventuellement, contribuer à diminuer la température imposée pour régénérer le solide sulfuré.

5 Références bibliographiques

1. Gibson, J. B.; Harrison, D. P. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1980,** *19* (2), 231-237.

2. Sotirchos, S. V. *Proc. 10th Annual Gasification and Gas Stream cleanup Systems Contractor Meeting*;DOE/METC-90/6115; U.S. Dept of Energy, Washington, DC, 90.

3. Cheah, S.; Carpenter, D. L.; Magrini-Bair, K. A. *Energy & Fuels* **2009,** *23* (11), 5291-5307.

4. Garces, H. F.; Galindo, H. M.; Garces, L. J.; Hunt, J.; Morey, A.; Suib, S. L. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010,** *127* (3), 190-197.

5. Yi, K. B.; Podlaha, E. J.; Harrison, D. P. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005,** *44* (18), 7086-7091.

6. Linstrom, P. J.; Mallard, W. G. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. 2-2-2011.

Ref Type: Online Source

7. Kobayashi, M.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002,** *41* (13), 3115-3123.

8. *HSC Chemistry [6.1] Outotec Research,* 2007

9. Meng, V. V.; Kay, D. A. R. Gaseous desulfurization using rare earth oxides. In *High Technology Ceramics*, Vincinzini, P. E., Elsevier: Amsterdam, Eds.; 1987.

10. Yasyerli, S.; Dogu, G.; Ar, I.; Dogu, T. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2001,** *40* (23), 5206-5214.

11. Brunetti, B.; Piacente, V.; Scardala, P. *Journal of Alloys and Compounds* **1994,** *206* (1), 113-119.

12. Sick, G.; Schwerdtfeger, K. *Materials Science and Technology* **1986,** *2* (2), 159-164.

13. Sick, G.; Schwerdtfeger, K. *Metallurgical and Materials Transactions B* **1987,** *18* (3), 603-609.

14. Kyotani, T.; Kawashima, H.; Tomita, A. *Environmental Science & Technology* **1989,** *23* (2), 218-223.

15. Kyotani, T.; Kawashima, H.; Tomita, A.; Palmer, A.; Furimsky, E. *Fuel* **1989,** *68* (1), 74-79.

16. Dunn, J. G.; Muzenda, C. *Thermochimica Acta* **2001,** *369* (1-2), 117-123.

17. Dunn, J. G. *Thermochimica Acta* **1997,** *300* (1–2), 127-139.

18. Ren, X.; Chang, L.; Li, F.; Xie, K. *Fuel* **2010,** *89* (4), 883-887.

19. Tamhankar, S. S.; Hasatani, M.; Wen, C. Y. *Chemical Engineering Science* **1981,** *36* (7), 1181-1191.

20. Sasaoka, E.; Sakamoto, M.; Ichio, T.; Kasaoka, S.; Sakata, Y. *Energy & Fuels* **1993,** *7* (5), 632-638.

21. Darken, L. S.; Gurry, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1946,** *68* (5), 798-816.

22. Dunn, J. G.; De, G. C.; O'Connor, B. H. *Thermochimica Acta* **1989,** *145* (0), 115-130.

23. Jorgensen, F. R. A.; Moyle, F. J. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1982,** *25* (2), 473-485.

24. Paulik, F.; Paulik, J.; Arnold, M. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1982,** *25* (2), 313-325.

25. Jorgensen, F. R. A.; Moyle, F. J. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1984,** *29* (1), 13-17.

26. Bakker, W. J. W.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. *Chemical Engineering Journal* **2003,** *96* (1-3), 223-235.

27. Alonso, L.; Palacios, J. M.; Garcia, E.; Moliner, R. *Fuel Processing Technology* **2000,** *62* (1), 31-44.

28. Seshadri, K. S.; Massoth, F. E.; Petrakis, L. *Journal of Catalysis* **1970,** *19* (2), 95-100.

29. Arnoldy, P.; van den Heijkant, J. A. M.; de Bok, G. D.; Moulijn, J. A. *Journal of Catalysis* **1985,** *92* (1), 35-55.

30. Weber, T.; Muijsers, J. C.; van Wolput, J. H. M. C.; Verhagen, C. P. J.; Niemantsverdriet, J. W. *The Journal of Physical Chemistry* **1996,** *100* (33), 14144-14150.

31. Grange, P. *Catalysis Reviews* **1980,** *21* (1), 135-181.

32. Babé, C.; Tayakout-Fayolle, M.; Geantet, C.; Vrinat, M.; Bergeret, G.; Huard, T.; Bazer-bachi, D. *Chemical Engineering Science* **2012,** *82* (0), 73-83.

33. Elseviers, W. F.; Verelst, H. *Fuel* **1999,** *78* (5), 601-612.

34. Neveux, L.; Chiche, D.; Bazer-bachi, D.; Favergeon, L.; Pijolat, M. *Chemical Engineering Journal* **2012,** *181–182*, 508-515.

35. Bezverkhyy, I.; Skrzypski, J.; Safonova, O.; Bellat, J. P. *J. Phys. Chem. C* **2012,** *116* (27), 14423-14430.

36. Focht, G. D.; Ranade, P. V.; Harrison, D. P. *Chemical Engineering Science* **1989,** *44* (12), 2919-2926.

37. Galant Francois, M. *Etude cinétique de la réaction exothermique d'oxydation du sulfure de zinc*. INPL, 1995.

38. Ressler, T.; Jentoft, R. E.; Wienold, J.; Günter, M. M.; Timpe, O. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000,** *104* (27), 6360-6370.

39. Nyquist, R. A.; Putzig, C. L.; Kagel, R. O.; Leugers, M. A. *Infrared spectra of inorganic compounds (3800-45 cm^{-1});* 1971.

40. Maugé, F.; Lamotte, J.; Nesterenko, N. S.; Manoilova, O.; Tsyganenko, A. A. *Catalysis Today* **2001,** *70* (1–3), 271-284.

41. Bellamy, L. J. *The infrared spectra of complex molecules;* Methuen & Co LTD: London, 1975.

42. Siriwardane, R. V.; Woodruff, S. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1995,** *34* (2), 699-702.

CHAPITRE 4
Étude de la sulfuration et de la régénération des oxydes composés de zinc et molybdène

1 OXYDES COMPOSES DE ZINC ET MOLYBDENE 125

1.1 Synthèse des oxydes composés 125

1.2 Caractérisations des oxydes composés 127

1.3 Conclusions 130

2 ÉTUDE DE LA SULFURATION EN CONDITIONS SULFO-REDUCTRICES DES OXYDES COMPOSES 131

2.1 Influence du mode de synthèse et du rapport molaire Zn/Mo sur la réaction de sulfuration 131

2.2 Influence du mode de synthèse sur les propriétés structurales et texturales des solides équimolaires sulfurés 136

2.3 Études des réactions mises en jeu au cours de la sulfuration des solides équimolaires, en conditions sulfo-réductrices 141

2.4 Proposition de mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de la sulfuration des solides équimolaires, en conditions sulfo-réductrices 146

2.5 Conclusions 147

3 ÉTUDE DE LA REGENERATION PAR VOIE OXYDANTE DES SOLIDES SULFURES 149

3.1 Étude de la régénération par voie oxydante en rampe de température jusqu'à 625°C 149

3.2 Conclusions de l'étude de la régénération par voie oxydante en rampe de température 155

3.3 Étude de la régénération par voie oxydante des solides sulfurés en conditions isothermes à 500°C 156

3.4 Étude des réactions mises en jeu lors de la régénération par voie oxydante en conditions isothermes à 500°C des solides sulfurés équimolaires 163

3.5 Proposition d'enchaînements réactionnels lors de la régénération par voie oxydante en conditions isothermes à 500°C 171

3.6 Conclusions de l'étude de la régénération par voie oxydante en conditions isothermes à 500°C des solides équimolaires sulfurés 172

4 CONCLUSIONS 173

5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 175

Dans ce chapitre, les propriétés de sulfuration (en conditions sulfo-réductrices) et de régénération (en conditions oxydantes) de différents oxydes composés à base de zinc et molybdène ont été évaluées expérimentalement.

Le premier objectif de cette étude est de mettre en évidence d'éventuelles différences de réactivités entre MoO_3, ZnO et les oxydes composés étudiés dans ce chapitre. Deux types d'oxydes composés, avec différents rapports molaires Zn/Mo, ont ainsi été caractérisés. Les premiers solides sont obtenus par le mélange physique des oxydes simples ZnO et MoO_3,. Les seconds sont synthétisés par "chamottage-broyage". Ce mode opératoire permet la formation d'un oxyde mixte, tel que $ZnMoO_4$. La formation de cet oxyde mixte permet d'avoir un mélange "plus intime" des atomes de zinc et du molybdène que dans le cas d'un mélange physique.

Les propriétés de sulfuration et de régénération des oxydes composés ainsi obtenus ont ensuite été évaluées expérimentalement. Comme pour l'étude sur les oxydes simples, cette étude est basée sur l'utilisation de l'analyse thermogravimétrique couplée, pour l'étude de la régénération, à la calorimétrie différentielle à balayage. Les propriétés texturales et structurales des solides ont également été évaluées après les différentes étapes (synthèse, sulfuration et régénération). Pour cela, différentes techniques ont été mises en œuvre, telles que la diffraction des rayons X et les microscopies électroniques à balayage et en transmission. L'aire spécifique des solides a été caractérisée par isotherme adsorption N_2 (pour les solides dont l'aire spécifique est supérieure à 3 $m^2.g^{-1}$) ou Kr (préférée quand la surface spécifique est inférieure à 3 $m^2.g^{-1}$). Enfin, des analyses élémentaires ont été réalisées pour déterminer le pourcentage massique de soufre dans les solides après sulfuration et régénération.

Le second objectif est de comprendre les phénomènes physico-chimiques et d'expliquer les différences de réactivités, s'il y en a, entre MoO_3, ZnO et les oxydes composés étudiés dans ce chapitre. Pour cela, des caractérisations par microscopie électronique et des caractérisations *in-situ* : DRX, spectroscopies XAS et infrarouge (DRIFT), ont été mises en œuvre durant la sulfuration et la régénération des deux solides équimolaires.

1 Oxydes composés de zinc et molybdène

1.1 Synthèse des oxydes composés

1.1.1 Sélection des oxydes composés étudiés

Des matériaux obtenus selon deux méthodes de synthèse ont été étudiés. Dans la première méthode, les matériaux sont préparés par le mélange physique des deux oxydes, ce qui permet d'aboutir à un

mélange de phases d'oxydes simples. Les matériaux ainsi obtenus sont notés MP-[Zn/Mo], avec un rapport molaire Zn/Mo. Avec la seconde méthode, les matériaux sont préparés par calcination du mélange physique précédent. Cette méthode permet d'obtenir un oxyde mixte, noté OM-[Zn/Mo], avec un rapport molaire Zn/Mo.

Différentes stœchiométries ont été étudiées. Les oxydes mixtes $ZnMoO_4$ et $Zn_3Mo_2O_9$ existent et des données thermodynamiques concernant ces deux compositions sont répertoriées dans la base de données compilée de *HSC Chemistry 6.1*[1]. C'est pourquoi, nous avons choisi d'étudier les solides ayant des rapports molaires Zn/Mo égaux à 50/50 et 60/40.

Par ailleurs, les caractérisations *in-situ* de la régénération de ZnS ont montré que l'oxydation de ZnS en ZnO est possible à 600°C, mais que la formation d'espèces sulfates de surface se fait dès 500°C. Les caractérisations ont aussi montré que l'oxydation d'un mélange MoO_2/MoS_2 est exothermique et est possible à 400°C. Afin d'éviter la formation des espèces sulfates de surface tout en oxydant ZnS, la quantité nécessaire de MoO_3 à ajouter à ZnO a été calculée pour que l'exothermie de l'oxydation de MoO_2 à 400°C soit telle qu'un solide constitué de ZnS voit sa température s'élever de 400°C à 600°C. C. Le nombre de moles de MoO_3 a été calculé à l'aide de la relation[2] :

$$\Delta_r H = C_P . \Delta T$$

avec

C_p, la capacité calorifique de ZnS à 400°C (52,442 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)[1]

$\Delta_r H$, l'enthalpie de réaction de l'oxydation de MoO_2 en MoO_3, mesurée lors de la régénération par voie oxydante de MoO_2 sous 5%O_2-N_2à pression atmosphérique (490 kJ/mol) (*Cf.* Figure 3.19),

Ce calcul conduit au rapport molaire Zn/Mo de 95/5.

Enfin la composition de rapport molaire Zn/Mo égal à 85/15 a été choisie arbitrairement pour étudier l'impact et l'évolution du rapport molaire Zn/Mo sur la sulfuration et la régénération des oxydes composés de zinc et molybdène.

Les rapports molaires Zn/Mo des deux mélanges ne peuvent, à priori, aboutir à la synthèse d'oxydes mixtes. C'est pourquoi, pour ces deux rapports molaires, seuls les solides obtenus par mélange physique de phases seront étudiés.

1.1.2 Protocoles de synthèse

- *MP-[Zn/Mo], de rapport molaire Zn/Mo : 50/50, 60/40, 85/15 et 95/5*

Les solides de types MP-[Zn/Mo]-O sont obtenus à partir d'un mélange de MoO_3 commercial (Axens) étudié précédemment et du ZnO issu de la calcination de $[ZnCO_3]_2 \cdot [Zn(OH)_2]_3$ (Sigma, > 58% en Zn). Après pesée, les deux oxydes simples sont mélangés manuellement dans un mortier, la poudre ainsi obtenue est broyée et homogénéisée.

➢ *OM-[Zn/Mo], de rapport molaire Zn/Mo : 50/50 et 60/40*

Afin de synthétiser les phases $ZnMoO_4$ et $Zn_3Mo_2O_9$, il a été décidé d'étudier l'évolution du mélange physique équimolaire en température par DRX *in-situ*. L'échantillon a été calciné par palier successifs de 4h à 300°C, 400°C, 500°C et 600°C. Les résultats sont présentés en Annexe 6. Ils indiquent que la formation de $ZnMoO_4$ est possible à partir de 400°C, mais que la poudre doit être homogénéisée régulièrement. De plus, bien que la phase $Zn_3Mo_2O_9$ soit thermodynamiquement la plus stable dans les conditions de l'étude[1], elle n'est pas observée.

Suite à cette expérience, un protocole unique, dit de "chamottage-broyage", a été défini pour la synthèse des deux oxydes mixtes étudiés. Un échantillon de 500 mg de MP-[Zn/Mo], X = 50/50 et 60/40, est calciné pendant 48h à 400°C, mais est sorti du four et broyé régulièrement. Les broyages permettent de casser les éventuels joints de grain et d'homogénéiser la composition de la poudre. Cette série de calcination-broyage à 400°C n'étant pas suffisante pour obtenir une phase $ZnMoO_4$ pure, une dernière étape de 12h à 500°C est réalisée et permet d'obtenir une phase $ZnMoO_4$ pure.

1.2 Caractérisations des oxydes composés

Les propriétés texturales et structurales de tous les oxydes composés sont caractérisées par DRX et isotherme d'adsorption Kr ou N_2 (en fonction de la valeur de l'aire spécifique).

1.2.1 Propriétés texturales et structurales des oxydes étudiés

Comme le montrent les diffractogrammes présentés sur la Figure 4.1, les deux phases ZnO et MoO_3 sont toujours présentes dans les oxydes MP-[Zn/Mo].

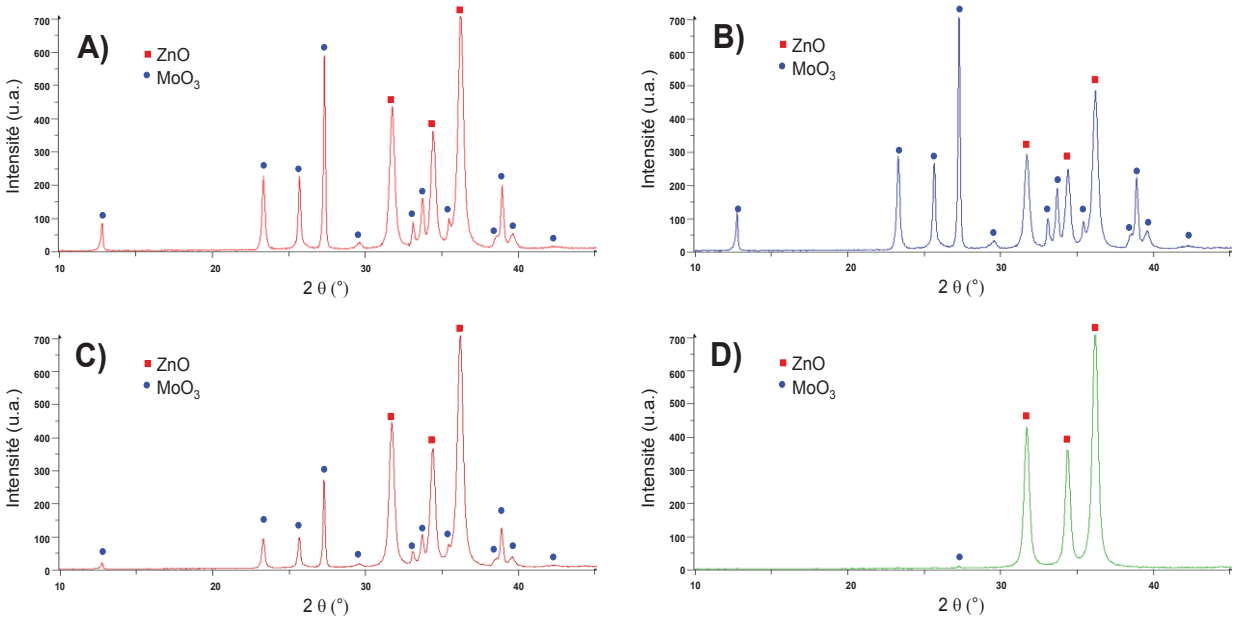


Figure 4.1 : Diffractogrammes des quatre oxydes obtenus par mélange physique MP-[Zn/Mo]-O
A) X = 50/50 ; B) X =60/40 ; C) X =85/15 et D) X = 95/5
Toutes les raies de diffraction de MoO_3 ne sont pas assignées.

Quel que soit le rapport molaire Zn/Mo, les diffractogrammes de la Figure 4.2 montrent que la phase cristalline $ZnMoO_4$ est toujours formée dans les deux oxydes synthétisés par "chamottage-broyage" OM-[Zn/Mo]. Le solide équimolaire est uniquement constitué de la phase mixte $ZnMoO_4$, tandis que celui dont le rapport molaire Zn/Mo est de 60/40, est un mélange de $ZnMoO_4$ (80% molaire) et ZnO (20% molaire).

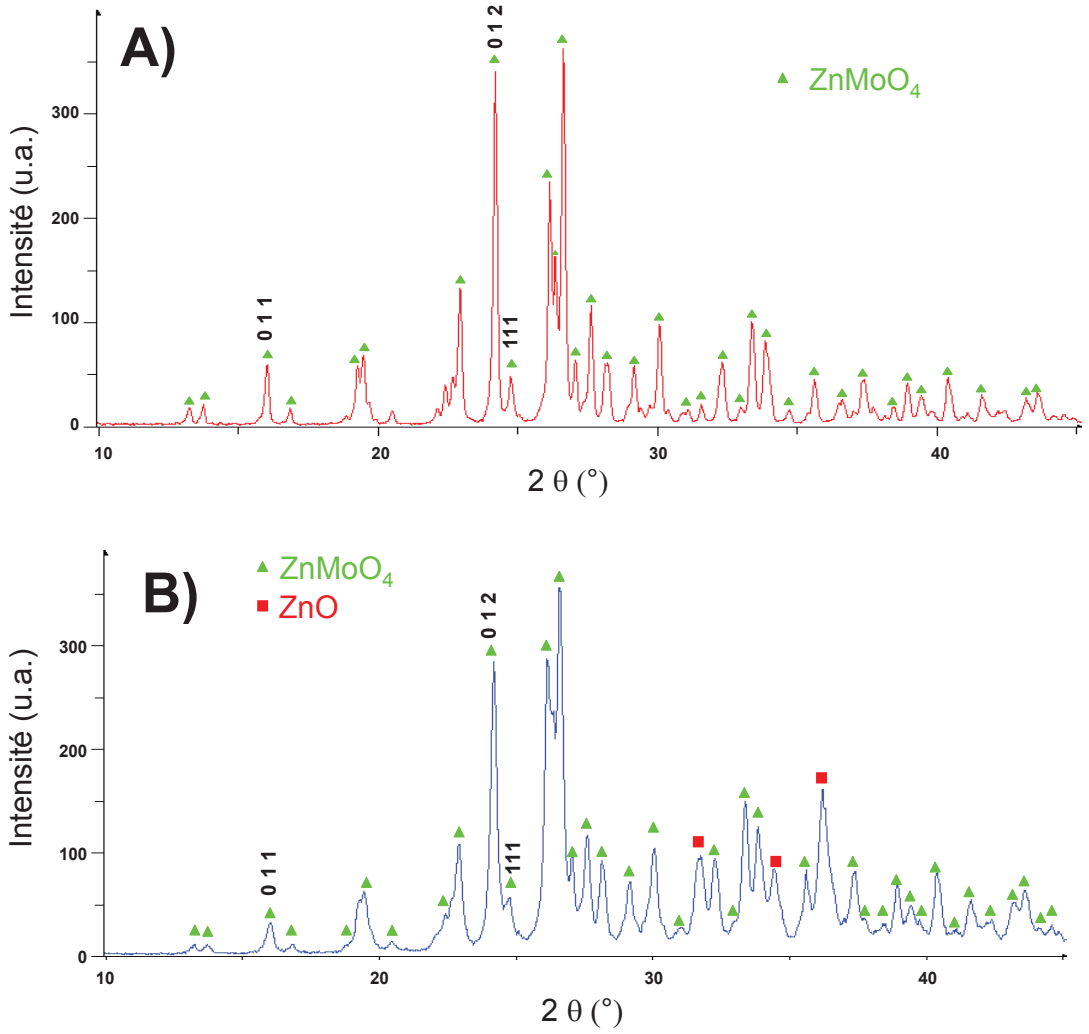


Figure 4.2 : Diffractogrammes des deux oxydes synthétisés par "chamottage-broyage" OM-[Zn/Mo] de rapport molaire Zn/Mo : 50/50 A) et 60/40 B)

Toutes les raies de diffractions de $ZnMoO_4$ ne sont pas assignées et certaines sont indexées A)

1.2.2 Comparaison des propriétés texturales et structurales des solides obtenus par mélange physique de phases oxydes et "chamottage-broyage"

Le Tableau 4.1 et le Tableau 4.2 récapitulent les propriétés texturales et structurales des oxydes initiaux

obtenus par mélange physique de phases MP-[Zn/Mo] et par "chamottage-broyage" OM-[Zn/Mo]. La taille des cristallites est calculée à partir des diffractogrammes de la Figure 4.1 et de la Figure 4.2. Pour les solides OM-[Zn/Mo], la taille des cristallites est calculée pour les raies indexées.

Tableau 4.1 : Propriétés texturales et structurales des solides MP-[Zn/Mo].

Solide	**MP-[Zn/Mo=50/50]**	**MP-[Zn/Mo=60/40]**
Phases cristallines (DRX)	ZnO, MoO_3	ZnO, MoO_3
Tailles de cristallite (nm)	ZnO : 20 MoO_3 : >100	ZnO : 20 MoO_3 : >100
Aire Spécifique ($m^2.g^{-1}$)	10 (adsorption N_2)	14 (adsorption N_2)
Solide	**MP-[Zn/Mo=85/15]**	**MP-[Zn/Mo=95/5]**
Phase cristalline (DRX)	ZnO, MoO_3	ZnO, MoO_3
Tailles de cristallite (nm)	ZnO : 20 MoO_3 : >100	ZnO : 20 MoO_3 : >100
Aire Spécifique ($m^2.g^{-1}$)	23 (adsorption N_2)	30 (adsorption N_2)

Tableau 4.2 : Propriétés texturales et structurales des solides OM-[Zn/Mo].

Solide	**OM-[Zn/Mo=50/50]**	**OM-[Zn/Mo=60/40]**
Phase cristalline (DRX)	$ZnMoO_4$	$ZnMoO_4$, ZnO
Tailles de cristallite (nm)	$ZnMoO_4$ raie 011 : 60 raie 012 : 70 raie 111 : 69	$ZnMoO_4$ raie 011 : 60 raie 012 : 70 raie 111 : 69
Aire Spécifique ($m^2.g^{-1}$)	2 (adsorption Kr)	6 (adsorption N_2)

Quel que soit le mode de synthèse des oxydes composés, l'aire spécifique des solides augmente avec le rapport molaire Zn/Mo. Ceci peut s'expliquer par la proportion croissante de ZnO (30 m²/g) aux dépens de celle de MoO_3 (3 m²/g). L'aire spécifique des oxydes OM-[Zn/Mo] est assez faible. Des méthodes de synthèse, telles que celle par la voie sol-gel, la co-précipitation ou le co-malaxage, pourraient maximiser l'aire spécifique de ces solides.

La Figure 4.3 présente deux clichés MEB des solides équimolaires obtenus selon les deux modes opératoires, mélange physique des deux oxydes simples (MP-[Zn/Mo=50/50]) et "chamottage-broyage" (OM-[Zn/Mo=50/50]).

Le cliché de MP-[Zn/Mo=50/50] fait apparaître deux morphologies distinctes. Les observations en électrons rétrodiffusés mettent en évidence le contraste chimique du solide. Elles semblent indiquer que ce mélange physique d'oxyde est composé de particules de ZnO, de très petites tailles, de l'ordre de 50 nm, agglomérées autours de particules de MoO_3 pour former des amas pouvant atteindre plus de 10 µm. On note aussi par endroit la présence de cristaux facettés et agglomérés de MoO_3.

Le cliché MEB de OM-[Zn/Mo=50/50] montre que cet oxyde mixte est majoritairement composé de grains, dont la taille varie de 1 à 10 µm environ, eux même constitués de plus petits grains facettés de dimensions inférieures à 500 nm.

Bien que le rapport molaire Zn/Mo soit identique (50/50), la texture des deux solides est très différente, mais en accord avec les mesures de surfaces spécifiques par adsorption de N_2 ou Kr. De plus, de par la nature des phases obtenues, le contact et les éventuelles interactions entre le zinc et le molybdène sont vraisemblablement plus forts dans le solide contenant l'oxyde mixte $ZnMoO_4$.

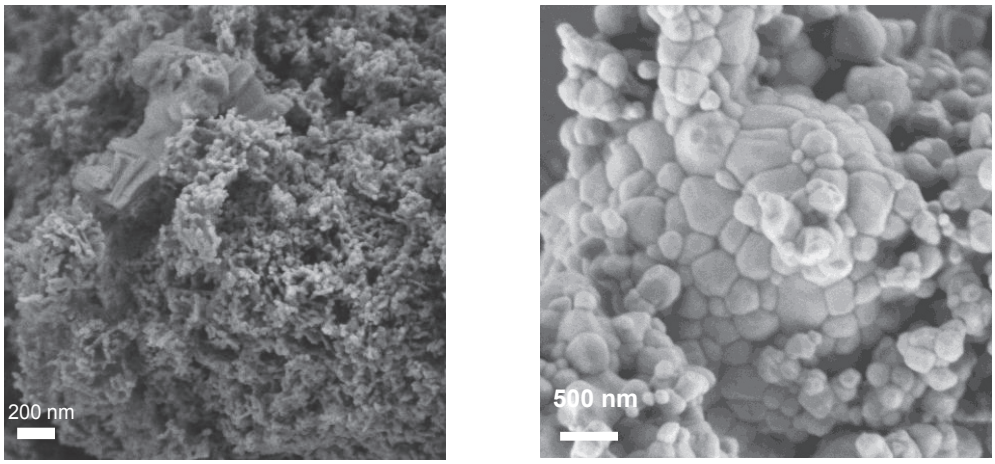


Figure 4.3 : Cliché MEB des solides équimolaires :
obtenu par mélange physique, MP-[Zn/Mo=50/50] (à gauche)
synthétisé par "chamottage-broyage" : OM-[Zn/Mo=50/50] (à droite)

1.3 Conclusions

Des oxydes composés ont été obtenus selon deux modes opératoires : par mélange physique de deux oxydes simples (solides MP-[Zn/Mo]) et par "chamottage-broyage" (solides OM-[Zn/Mo]).

Les caractérisations par DRX réalisées sur les solides MP-[Zn/Mo] ont mis en évidence la présence unique des deux phases ZnO et MoO_3. Celles réalisées sur les solides OM-[Zn/Mo] ont montré que la phase $ZnMoO_4$ était toujours obtenue, avec la présence de ZnO quand le rapport molaire Zn/Mo est de 60/40. Les clichés MEB obtenus pour MP-[Zn/Mo=50/50] et pour OM-[Zn/Mo=50/50] mettent en avant les différences de texture entre les deux solides. Deux morphologies sont présentes dans celui obtenu par mélange physique, celles de ZnO et celle de MoO_3. Dans le solide obtenu par "chamottage-broyage" une seule morphologie est présente pour $ZnMoO_4$.

L'obtention de ces différents solides, en suivant les protocoles définis précédemment, permet d'étudier l'impact du rapport molaire Zn/Mo et les effets liés à la structure et à de possibles interactions entre le zinc et le molybdène.

2 Étude de la sulfuration en conditions sulfo-réductrices des oxydes composés

2.1 Influence du mode de synthèse et du rapport molaire Zn/Mo sur la réaction de sulfuration

2.1.1 Protocole expérimental suivi lors de l'étude de la sulfuration en conditions sulfo-réductrices

La réactivité des oxydes composés a été étudiée en conditions sulfo-réductrices, c'est-à-dire en présence de H_2(g). L'équipement utilisé pour le suivi des réactions est la thermobalance Rubotherm à suspension magnétique permettant l'utilisation de gaz corrosifs, et déjà mis en œuvre lors de l'étude sur les oxydes simples.

Le protocole expérimental, schématisé sur la Figure 4.4, est le même pour tous les oxydes composés : 350°C, 950 mbar, mélange gazeux de 0,9%H_2S-H_2 avec un débit de 100 mL/min, pendant 12h. A la fin de l'expérience, l'atmosphère est inertée (N_2) et la température abaissée.

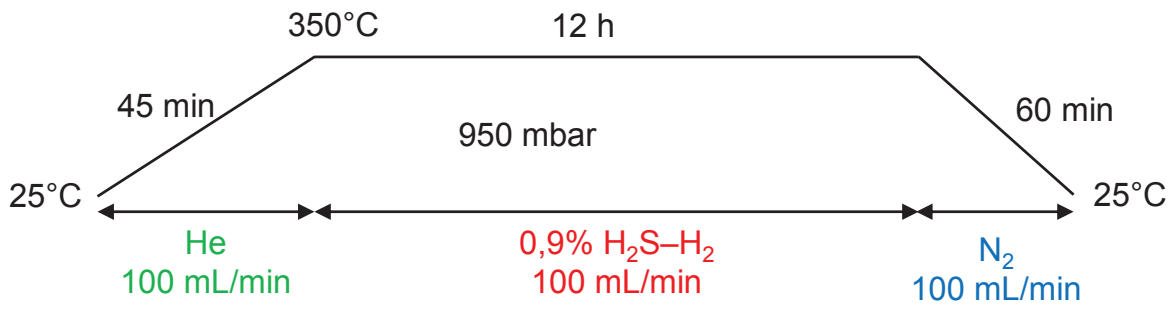


Figure 4.4 : Protocole suivi durant la sulfuration des oxydes composés.

Les expériences de sulfuration en thermobalance sont réalisées sur une masse d'environ 200 mg de solide, afin de disposer d'une quantité de matière suffisante permettant de mener les différentes caractérisations sur les solides sulfurés. Cependant, une telle masse est susceptible d'entraîner des limitations par rapport à l'apport de matière en réactif gazeux dans le lit de poudre et, par conséquent, d'influencer les variations de masse mesurées. Cet effet peut être mis en évidence en reproduisant une expérience et en faisant varier la masse de solide mis en œuvre, telle que réalisée sur trois échantillons d'oxyde OM-[Zn/Mo = 50/50] (5, 10, 20 mg). Les courbes de variation de masse sont présentées en Annexe 7. On constate un effet de la quantité de matière car, bien que présentant la même allure et donc représentative des mêmes phénomènes, les courbes ne sont pas superposables et dépendent de la quantité de solide mis en œuvre. Comme pour les oxydes simples (CuO[3,4], Fe_2O_3[5,6]) ou composés (CeO_2-CuO[7], $ZnFe_2O_4$[8,9]), une explication possible serait la compétition entre la sulfuration et la

réduction de l'oxyde, d'autant que H_2(g) est introduit en fort excès par rapport à l'H_2S(g). Le mélange gazeux étant composé de 0,9%H_2S-H_2, la mise en œuvre d'une masse importante de solide pourrait être susceptible d'amplifier la réaction de réduction. Une diminution de la masse de solide, en permettant de réduire l'épaisseur du lit de poudre, peut atténuer cet effet en permettant au solide de réagir dans une atmosphère plus homogène.

Les propriétés texturales et structurales de l'ensemble des solides sulfo-réduits sont caractérisées par différentes techniques afin d'évaluer les modifications subies (DRX et isotherme d'adsorption de N_2 ou Kr en fonction de l'aire spécifique). Afin d'évaluer les différences de texture entre les solides sulfo-réduits équimolaires, des caractérisations par microscopie électronique sont également réalisées.

2.1.2 Suivi de la sulfuration par thermogravimétrie

- *Solides issus du mélange physique de phases MP-[Zn/Mo]*

La Figure 4.5 présente les variations de masse en fonction du temps, mesurées par thermogravimétrie, au cours de la sulfuration des solides obtenus par mélange physique de ZnO et MoO_3, MP-[Zn/Mo]. Si chaque expérience est réalisée avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2, à 350°C et avec la même quantité de matière, les variations de masse diffèrent cependant en fonction du rapport molaire Zn/Mo. Dans les conditions sulfo-réductrice de l'expérience, la variation de masse des solides, dont le rapport molaire Zn/Mo est égal à 50/50 ou 60/40, est caractérisée par une perte puis un gain de masse au cours du temps. En revanche, dans les mêmes conditions, la réaction des solides, de rapport molaire Zn/Mo de 85/15 et 95/5, s'accompagne uniquement d'un gain de masse.

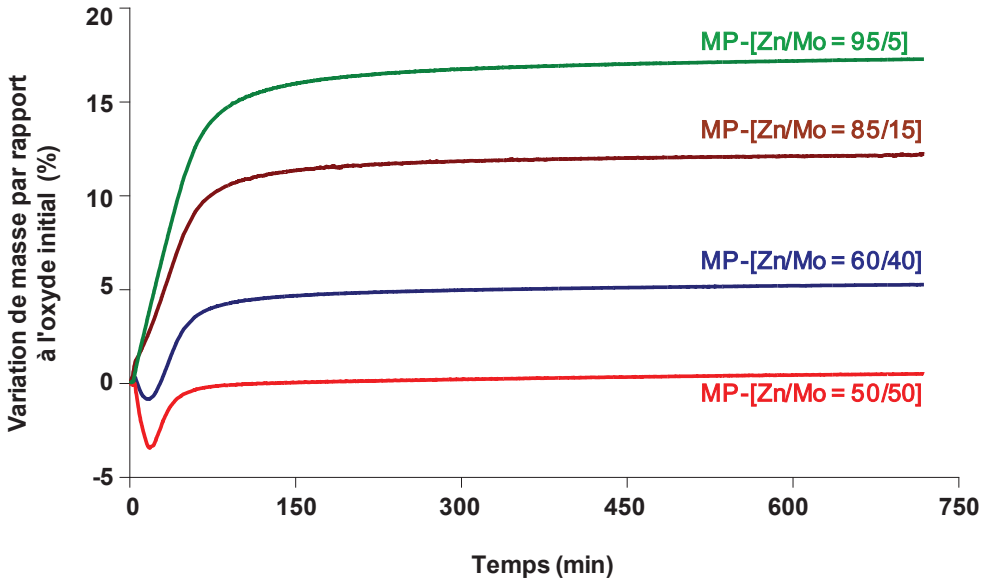


Figure 4.5 : Variations de masse observées par ATG durant l'étude de la réactivité des solides MP-[Zn/Mo], à 350°C avec le mélange gazeux 0,9% H_2S-H_2.

A l'aide des diffractogrammes présentés sur la Figure 4.6, il est possible d'identifier les réactions mises en jeu et de les assigner aux variations de masse observées. Ainsi, la perte de masse initiale correspondrait à la réduction de MoO_3 en MoO_2[10], le gain en masse traduirait la sulfuration de ZnO en ZnS[11] et la formation de MoS_2[10]. L'allure des courbes montrerait donc que, dans les conditions de l'étude, la réduction de MoO_3 est plus rapide que la sulfuration de ZnO. Ce phénomène pourrait être expliqué par le mélange gazeux utilisé, très riche en H_2(g) et favorisant la cinétique de réduction. Néanmoins, dans le cas du solide équimolaire, la perte de masse maximale mesurée est de -3,4%, cette valeur est inférieure à celle attendue si l'ensemble de MoO_3 avait réagit (-7% d'après les résultats du Chapitre 3). Par conséquent, la réaction de sulfuration de ZnS débute avant que MoO_3 ait entièrement réagit. Enfin, a mesure que le rapport molaire Zn/Mo augmente, la perte de masse initiale s'atténue jusqu'à disparaître, le ZnO n'étant pas réductible à 350°C[12].

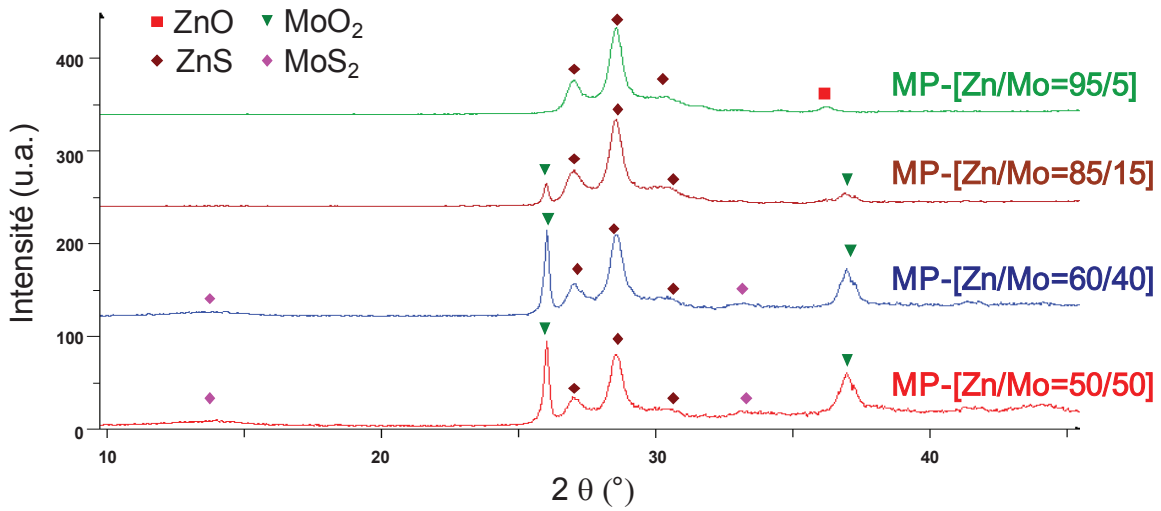


Figure 4.6 : Diffractogrammes des solides sulfurés MP-[Zn/Mo], obtenus en thermobalance à 350°C avec le mélange gazeux 0,9% H_2S-H_2.

En vert le solide sulfuré MP-[Zn/Mo=95/5] ; en marron le solide sulfuré MP-[Zn/Mo=85/15] ; en bleu le solide sulfuré MP-[Zn/Mo=60/40] ; en rouge le solide sulfuré MP-[Zn/Mo=50/50].

Le Tableau 4.3 récapitule les propriétés texturales et structurales des solides sulfurés MP-[Zn/Mo]. A 350°C, sous mélange gazeux 0,9%H_2S/H_2, la sulfuration des solides, dont le rapport molaire Zn/Mo est de 50/50 ou 60/40, est caractérisée par une augmentation de l'aire spécifique. Dans les mêmes conditions, la réaction des solides de rapport molaire Zn/Mo égal à 85/15 et 95/5, s'accompagne d'une diminution de l'aire spécifique. Ces résultats concordent avec ceux obtenus sur les oxydes simples dans le Chapitre 3 (Tableaux 3.6 et 3.7). En effet, en diminuant le rapport molaire Zn/Mo, on augmente la proportion de Mo, et on favorise l'augmentation de l'aire spécifique au cours de la sulfuration, comme pour MoO_3 (augmentation de 3 $m^2.g^{-1}$ à 16 $m^2.g^{-1}$), et contrairement à ZnO (diminution de 30 $m^2.g^{-1}$ à 21 $m^2.g^{-1}$).

Tableau 4.3 : Propriétés texturales et structurales des solides sulfurés MP-[Zn/Mo].

Solide sulfuré	**MP-[Zn/Mo=50/50]**	**MP-[Zn/Mo=60/40]**
Phases cristallines (DRX)	ZnS, MoO_2, MoS_2	ZnS, MoO_2, MoS_2
Aire Spécifique ($m^2.g^{-1}$)	23 (adsorption de N_2)	16 (adsorption de N_2)
Aire Spécifique oxyde initial ($m^2.g^{-1}$)	10 (adsorption de N_2)	14 (adsorption de N_2)
Solide sulfuré	**MP-[Zn/Mo=85/15]**	**MP-[Zn/Mo=95/5]**
Phases cristallines (DRX)	ZnS, MoO_2, MoS_2	ZnS, ZnO, MoO_2, MoS_2
Aire Spécifique ($m^2.g^{-1}$)	17 (adsorption de N_2)	11 (adsorption de N_2)
Aire Spécifique oxyde initial ($m^2.g^{-1}$)	23 (adsorption de N_2)	30 (adsorption de N_2)

En accord avec d'autres études sur des solides obtenus par mélange de phases, tels MnO_2-CuO[13,14] ou CeO_2-CuO[7], ces résultats semblent mettre en avant le fait que les oxydes composés issus d'un mélange physique d'oxydes simples réagissent comme si les deux oxydes étaient indépendants. Dans la présente étude, ZnO se sulfure en ZnS[11] et MoO_3 est réduit en MoO_2 et sulfuré en MoS_2[10].

- *Solides synthétisés par "chamottage-broyage" OM-[Zn/Mo]*

La Figure 4.7 présente les variations de masse, mesurées par thermogravimétrie, en fonction du temps au cours de la sulfuration des solides, synthétisés par "chamottage-broyage" OM-[Zn/Mo]. Chaque expérience est réalisée avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2, à 350°C et avec la même quantité de matière. Bien que l'allure des courbes soit identique pour les deux solides (perte puis gain de masse), les variations de masse totale sont différentes.

Les diffractogrammes des solides sulfurés OM-[Zn/Mo] sont présentés sur la Figure 4.8. Comme pour la ferrite[8,9] ou le titanate de zinc[15,16], la sulfuration de OM-[Zn/Mo] conduit à la démixtion de la phase mixte $ZnMoO_4$. Les phases sulfurées ZnS et MoS_2, ainsi que la phase réduite $ZnMoO_3$ sont les phases cristallines finales obtenues. L'allure des courbes de variation de masse pourrait donc être expliquée par la réaction, plus rapide, de réduction de $ZnMoO_4$ en $ZnMoO_3$, suivi de la sulfuration en ZnS et MoS_2. Les différences de cinétiques pourraient s'expliquer par la nature du mélange gazeux utilisé, très riche en H_2(g) et favorisant la cinétique de réduction.

La valeur maximale de perte de masse initiale est comprise entre 1,5 et 1,6% pour les deux solides de rapport molaire Zn/Mo respectifs de 50/50 et 60/40. Cette perte de masse est inférieure à celle attendu

si $ZnMoO_4$ était entièrement réduit en $ZnMoO_3$ (perte de 7% et 5,7% pour les deux solides notés ci-dessus). Par conséquent, les différentes réactions de sulfuration débutent avant la fin de la réduction de $ZnMoO_4$ en $ZnMoO_3$, et cette phase mixte réduite pourrait être celle qui se sulfure en ZnS et MoS_2.

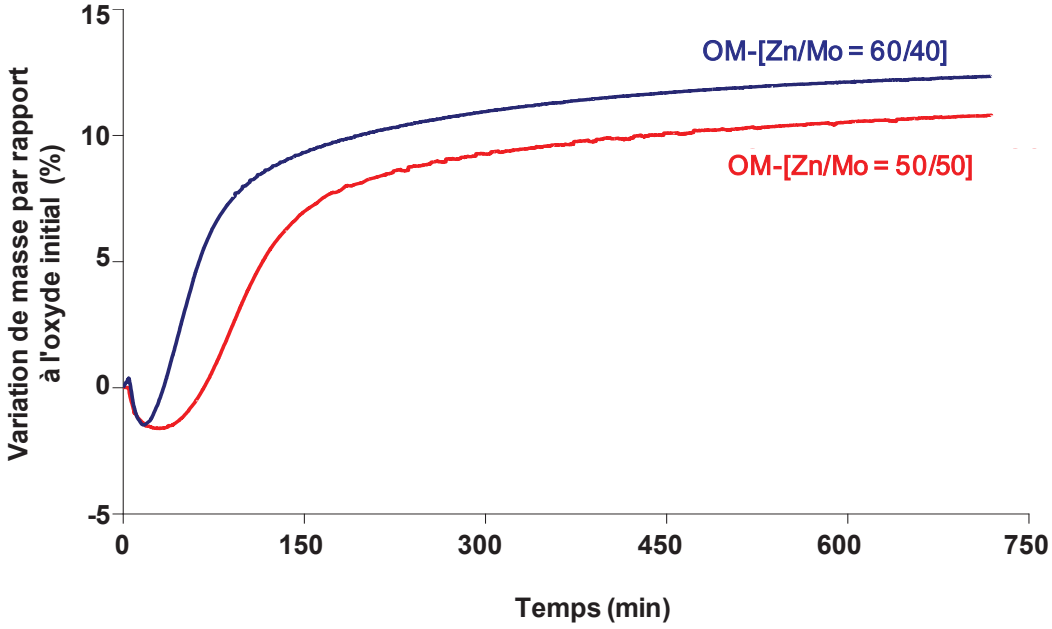


Figure 4.7 : Variations de masse observées par ATG durant l'étude de la réactivité des solides OM-[Zn/Mo], à 350°C avec le mélange gazeux 0,9% H_2S-H_2..

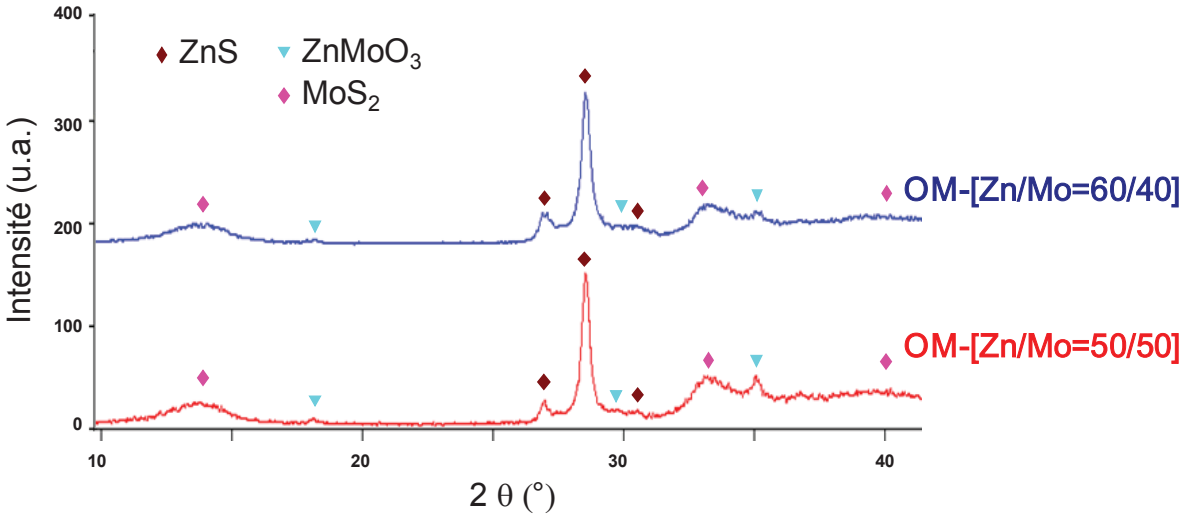


Figure 4.8 : Diffractogrammes des solides sulfurés OM-[Zn/Mo], obtenus en thermobalance à 350°C avec le mélange gazeux 0,9% H_2S-H_2.

En bleu le solide sulfuré OM-[Zn/Mo=60/40] ; en rouge le solide sulfuré OM-[Zn/Mo=50/50]

Le Tableau 4.4 récapitule les propriétés texturales et structurales des solides sulfurés OM-[Zn/Mo]. La sulfuration des solides, à 350°C avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2, est caractérisée par la stabilité des aires spécifiques. La présence de la phase mixte pourrait donc permettre de stabiliser les propriétés

texturales du solide au cours de la sulfuration. En effet, par ailleurs, différentes études ont mis en évidence les effets bénéfiques de l'ajout de molybdène à des oxydes mixtes du point de vue de la stabilité des propriétés texturales de ces solides au cours de la sulfuration[17,18].

Tableau 4.4 : Propriétés texturales et structurales des solides sulfurés OM-[Zn/Mo].

Solide sulfuré	**OM-[Zn/Mo=50/50]**	**OM-[Zn/Mo=60/40]**
Phase cristalline (DRX)	ZnS, MoS_2, $ZnMoO_3$	ZnS, MoS_2, $ZnMoO_3$
Aire Spécifique solide sulfuré ($m^2.g^{-1}$)	2 (adsorption de Kr)	5 (adsorption de N_2)
Aire Spécifique oxyde initial ($m^2.g^{-1}$)	2 (adsorption de Kr)	6 (adsorption de N_2)

Afin de bien identifier les différences de réactivité entre les oxydes mixtes et les mélanges d'oxydes, il a été décidé d'évaluer plus en détail les propriétés structurales et texturales des solides équimolaires sulfurés. Ils ont été sélectionnés car ils permettent de comparer les modifications subies par un oxyde mixte présentant une phase cristalline pure, telle que $ZnMoO_4$, à celles subies par un mélange physique des deux oxydes simples ZnO et MoO_3.

2.2 Influence du mode de synthèse sur les propriétés structurales et texturales des solides équimolaires sulfurés

Au cours d'une étude de la sulfuration des solides équimolaires OM-[Zn/Mo=50/50] et MP-[Zn/Mo=50/50] par Spectroscopie d'Absorption de rayons X réalisées au seuil K du molybdène et présentée ultérieurement (*Cf.* section 2.3), les quantités relatives des phases contenant du molybdène ont été comparées dans les deux échantillons à la fin de chaque sulfuration. Cette étude a été réalisée par sur la ligne SAMBA au synchrotron SOLEIL[19]. Cette ligne est équipée d'un double monochromateur composé de deux modules indépendants et capable d'acquérir en quelques secondes des spectres en alternant entre deux cristaux différents (mode QEXAFS). Par exemple, dans le cas de cette étude, le temps d'acquisition d'un spectre est de 0,5 secondes.

A partir des spectres QXANES des solides sulfurés *in-situ* et ceux des composés de référence, les quantités des phases contenant du molybdène peuvent être calculées en ajustant, par combinaison linéaire et par la méthode des moindres carrés, les spectres QXANES. La spectroscopie d'absorption de Rayons X est notée spectroscopie XAS (avec l'acronyme anglais XAS, pour *X-Ray Absorption Spectroscopy*) et est présentée dans l'Annexe 2.

Au cours de ces expériences, 20 mg des deux échantillons sont sulfurés à 350°C avec le mélange gazeux 1%H_2S-H_2 avec un débit de 20 mL/min, pendant 180 minutes pour le solide obtenu par

mélange physique de phases MP-[Zn/Mo=50/50] et 135 minutes pour le solide synthétisé par "chamottage-broyage" OM-[Zn/Mo=50/50]. Dans ce cas, le temps a été raccourci car l'évolution des spectres QXANES semble négligeable après 135 minutes.

La Figure 4.9 présente les spectres QXANES acquis et la décomposition en combinaison linéaire à l'aide des spectres QXANES de solides de références. Il apparaît alors que l'échantillon de MP-[Zn/Mo=50/50] sulfuré *in-situ* est composé de 65% de MoO_2, 20% de MoS_2 et 15% de MoO_3.Celui du solide
OM-[Zn/Mo=50/50] sulfuré *in-situ* contient 40% de MoS_2, 31% de $ZnMoO_3$ et 27% de $ZnMoO_4$. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus *via* les analyses élémentaires effectuées sur les solides équimolaires sulfurés. En effet, les solides sulfurés OM-[Zn/Mo=50/50] et MP-[Zn/Mo=50/50] contiennent respectivement 31% massiques et 19% massiques de soufre. En considérant que la formation de ZnS est comparable dans les deux solides, le résultat de l'analyse élémentaire s'expliquerait par la formation plus importante de la phase MoS_2 au cours de la sulfuration de l'oxyde OM-[Zn/Mo=50/50] en conditions sulfo-réductrices, comparativement au solide MP-[Zn/Mo=50/50]

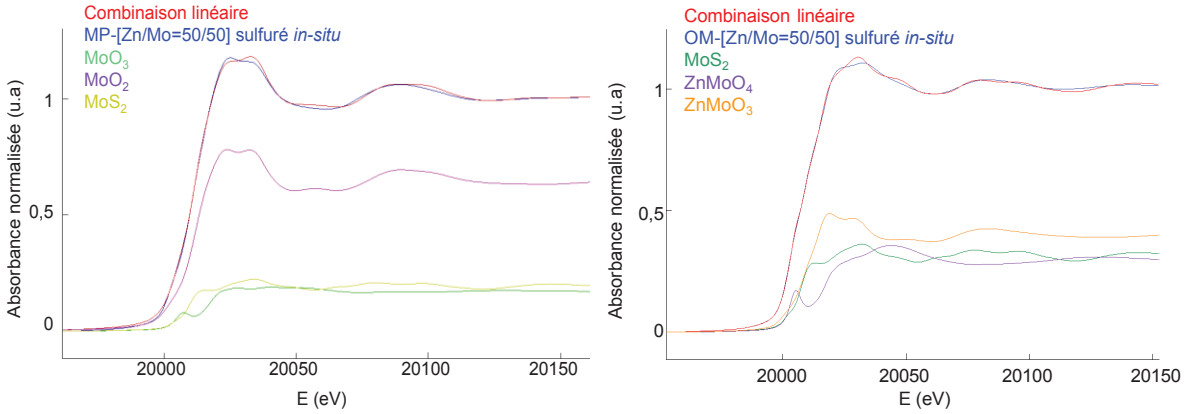


Figure 4.9 : Combinaisons linéaires et spectres QXANES au seuil K du molybdène des solides MP-[Zn/Mo=50/50] (à gauche) et OM-[Zn/Mo=50/50] (à droite) sulfurés in-situ à 350°C, avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2 pendant, respectivement, 130 et 180 minutes.

Les clichés MEB du solide sulfuré MP-[Zn/Mo=50/50], présentés sur la Figure 4.10, mettent en évidence les différentes morphologies de ce solide, sulfuré en thermobalance à 350°C pendant 12h avec le mélange 0,9%H_2S-H_2. De petites particules de tailles comparables à celles des particules de ZnO observées précédemment (*Cf.* Tableau 3.1) peuvent être distinguées sur le premier cliché. Il s'agit s'en doute de particules par ZnS. Les observations en électrons rétrodiffusés montrent que ces particules sont déposées autour de particules micrométriques d'une phase contenant du molybdène. Ces particules de ZnS peuvent aussi former des amas qui atteignent 12 µm. Des cristaux facettés, visibles sur le second cliché ont également été observés. La présence d'une structure lamellaire à la surface de ces cristaux indique qu'il pourrait s'agir de MoS_2[20].

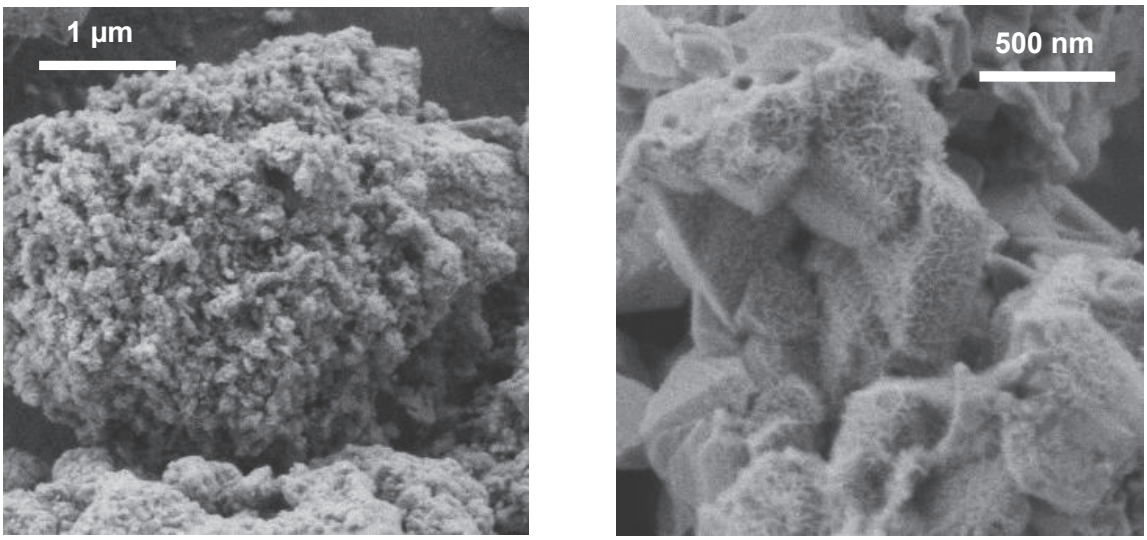


Figure 4.10 : Clichés MEB du solide sulfuré MP-[Zn/Mo=50/50] à différents grandissements à gauche : ×10 000 ; à droite : ×20 000.

La Figure 4.11 présente différents clichés MEB du solide sulfuré OM-[Zn/Mo=50/50]. Des amas de plusieurs dizaines de micromètres sont visibles sur le cliché de gauche. Les grains constituant ces amas sont de taille similaire à ceux observés dans l'oxyde initial. Ils sont recouverts d'une croûte poreuse constituée de particules facettées dont la taille ne dépasse pas 100 nm.

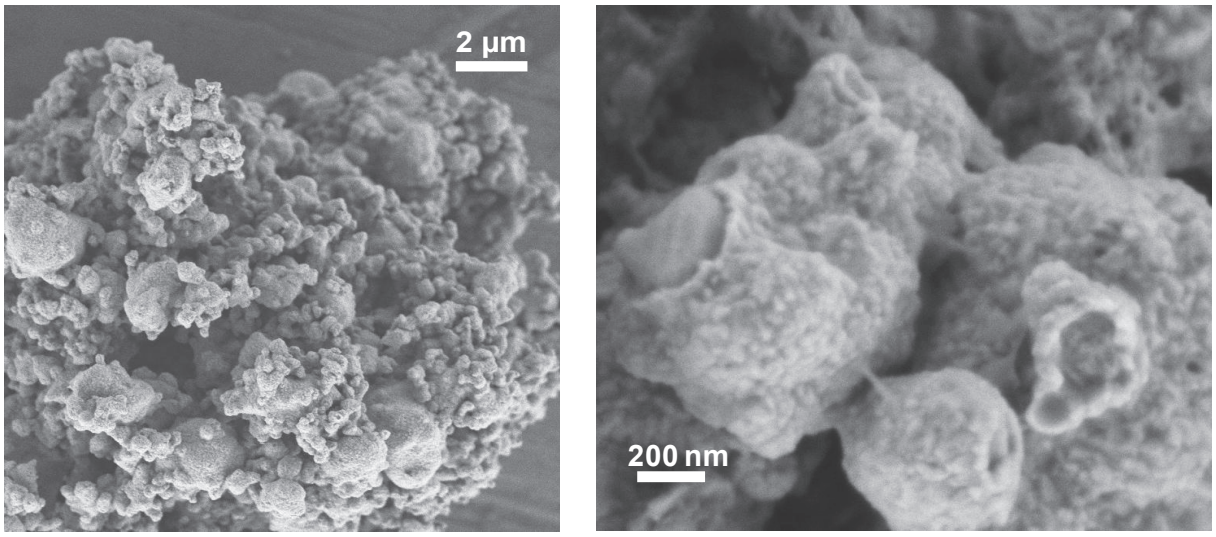


Figure 4.11 : Clichés MEB du solide sulfuré OM-[Zn/Mo=50/50] à différents grandissements à gauche : ×5 000 ; à droite : ×50 000.

Cette étude a été complétée par des caractérisations par MET sur des échantillons sulfurés de OM-[Zn/Mo=50/50]. Ils ont été préparés en coupe d'une épaisseur de 70 nm par ultramicrotomie. Deux clichés MET du solide sulfuré OM-[Zn/Mo=50/50], présentées sur la Figure 4.12, mettent en évidence une morphologie est similaire à celle visible sur les clichés MEB de la Figure 4.11. Les particules sont recouvertes d'une croûte. Cette dernière est constituée de grains facettés et agglomérés et son épaisseur est de l'ordre de 50 nm. Le cliché MET de droite présente la zone frontière entre le

cœur du solide et la couronne. Il apparaît que le cœur du solide est composé de feuillets caractéristiques de la phase MoS_2[21].

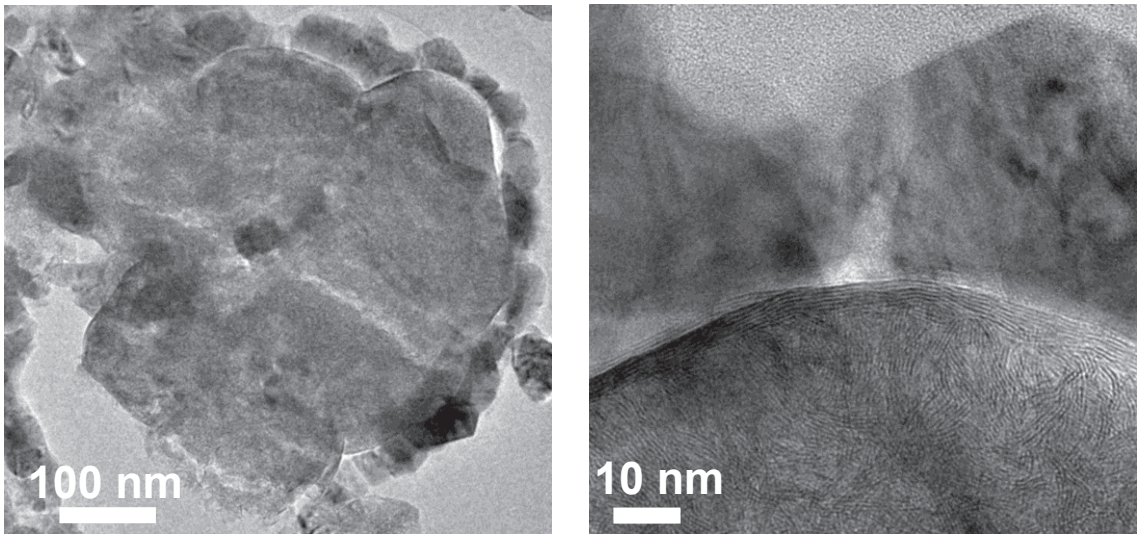


Figure 4.12 : Cliché MET du solide sulfuré OM-[Zn/Mo=50/50] à différents grandissements

Pour obtenir des informations sur les compositions de la croûte et du cœur du solide sulfuré, ces observations ont été complétées *via* des cartographies par analyse dispersive en énergie (notée selon l'acronyme anglais EDX, pour *Energy Dispersive X-ray Spectrometry* et présentée en Annexe 2). Les énergies des raies $K\alpha_1$ du soufre (2307keV) et $L\alpha_1$ du molybdène (2,239 eV) son trop proches pour qu'un analyseur dispersif en énergie puisse différencier les atomes de soufre de ceux du molybdène. Par conséquent, des analyses complémentaires ont été effectuées par Microscopie Électronique en Transmission Filtrée en Énergie (notée selon l'acronyme anglais EFTEM, *Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy*, cette technique est décrite en Annexe 2).

La Figure 4.13 présente un cliché MET du solide sulfuré OM-[Zn/Mo=50/50], ainsi que les cartographies EFTEM des atomes de zinc et soufre, et des cartographies EDX des atomes de molybdène et d'oxygène. Les raies considérées lors des cartographies EDX sont la $K\alpha_1$ du molybdène (énergie 17,441 keV) et la $K\alpha_1$ de l'oxygène (énergie 0,525 keV). Le cliché MET montre des particules de morphologies similaires à celles observées sur les clichés MET de OM-[Zn/Mo=50/50] sulfuré présenté sur la Figure 4.12. Les cartographies élémentaires montrent que la croûte est composée de ZnS. La formation d'une telle croûte de ZnS a déjà été observée lors de la sulfuration du ZnO[11,22], ou de Zn_2TiO_4 contenant du molybdène (2,5%massique)[23]. Le cœur du matériau est constitué d'un grain dont la taille est comprise entre 300 et 500 nm et composé majoritairement de MoS_2. De plus, les zones les plus pauvres en atome de soufre sont plus riches en atomes d'oxygène, et bien que la présence d'atome de zinc ne soit pas mise en évidence, il est néanmoins possible que ces rares zones soient constituées de $ZnMoO_3$.

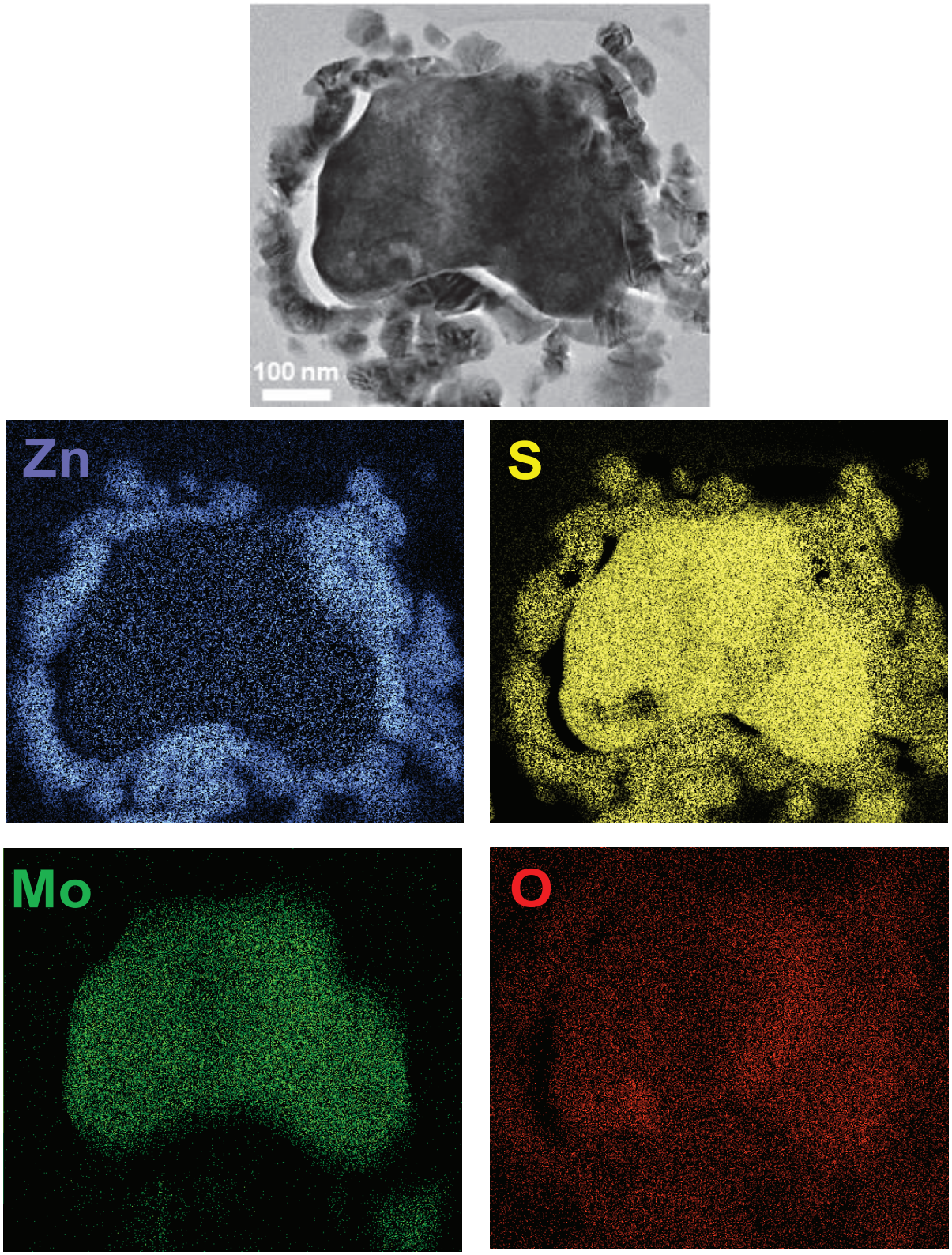


Figure 4.13 : Du haut vers le bas :

cliché MET du solide sulfuré OM-[Zn/Mo=50/50] ;

cartographies EFTEM respectives du zinc et du soufre ;

cartographies EDX respectives du molybdène (raie considérée $K\alpha_1$ d'énergie 17,441 keV) et de l'oxygène (raie considérée $K\alpha_1$ d'énergie 0,525 keV).

Les ATG et les caractérisations sur les solides sulfurés apportent des informations pertinentes sur la réactivité des solides étudiés. Cependant, ces techniques ne peuvent pas répondre complètement à la question des phénomènes physico-chimiques impliqués au cours de la sulfuration. C'est pourquoi, les réactions mises en jeu ont été étudiées à l'aide de caractérisations *in-situ* sur les solides équimolaires MP-[Zn/Mo=50/50] et OM-[Zn/Mo=50/50].

2.3 Études des réactions mises en jeu au cours de la sulfuration des solides équimolaires, en conditions sulfo-réductrices

Des caractérisations par spectroscopie XAS et DRX *in-situ* ont été réalisées pour déterminer les réactions mises en jeu au cours de la sulfuration en conditions sulfo-réductrices des solides équimolaires.

2.3.1 Protocole expérimental

Dans le cas de la spectroscopie XAS au seuil K du molybdène (20000 eV[24]) le temps d'acquisition d'un spectre (0,5 seconde) est très court par rapport aux phénomènes observés, le suivi de la sulfuration est donc réalisé en continu. 20 mg des deux échantillons sont sulfurés à 350°C avec le mélange 1%H_2S-H_2 avec un débit de 20 mL/min, pendant 180 minutes pour le solide obtenu par mélange physique de phases MP-[Zn/Mo=50/50] et 135 minutes pour le solide synthétisé par "chamottage-broyage" OM-[Zn/Mo=50/50]. Dans ce cas le temps a été raccourci car l'évolution des spectres QXANES a été considérée comme négligeable après 135 minutes.
Des solides de référence ont aussi été analysés par spectroscopie XAS. Il s'agit de solides composés de molybdène, et dont les phases ont été observées au cours de ce travail de thèse : $ZnMoO_4$, MoO_3, MoO_2, $ZnMoO_3$, Mo_4O_{11} et MoS_2. MoS_2 est un solide commercial (Sigma-Aldrich), la synthèse de Mo_4O_{11} a été décrite précédemment (*Cf.* Chapitre 3, section 3.2), MoO_2 a été synthétisé par réduction de MoO_3 à 500°C pendant 2h sous hydrogène pur. Le $ZnMoO_4$ de référence utilisé est le solide OM-[Zn/Mo=50/50], enfin $ZnMoO_3$ a été obtenu par réduction de OM-[Zn/Mo=50/50] pendant 6h à 400°C sous hydrogène pur. Les spectres QXANES au seuil K du molybdène de ces échantillons de référence sont présentés en Annexe 2.

Lors des expériences de DRX *in-situ*, le temps d'acquisition d'un diffractogramme (15 minutes) est relativement long par rapport à la vitesse des phénomènes observés. C'est pourquoi, le gaz réactif est envoyé pendant un temps déterminé avant d'effectuer une trempe avec N_2 et de rendre le milieu réactionnel inerte. Puis l'acquisition des données est réalisée. Pour le suivi de la sulfuration du solide OM-[Zn/Mo=50/50], les trempes sont effectuées après 10, 20, 40, 60, 240 et 420 minutes de temps de contact cumulé avec le gaz sulfurant. Pour le solide MP-[Zn/Mo=50/50], elles sont effectuées après 6, 12, 18, 30, 45, 95 minutes. Ces temps ont été choisis d'après les résultats obtenus au cours de l'étude

par ATG et présentés précédemment. Entre 150 et 200 mg de solide sont nécessaires pour l'expérience, la sulfuration est étudiée avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2 et un débit de 50 mL/min.

2.3.2 Suivi *in-situ* de la sulfuration des solides équimolaires en conditions sulfo-réductrices

La technologie des cellules mises en œuvre pour les deux analyses est celle d'un lit traversé[19,25]. Cependant, à cause des différences de débit et de masse de solide mis en œuvre, les résultats des caractérisations réalisées ne peuvent être comparés que qualitativement.

La Figure 4.14 représente les évolutions, en fonction du temps de sulfuration, des spectres QXANES et de la répartition des phases contenant du molybdène au cours de l'étude par spectroscopie XAS de la sulfuration du solide, obtenu par mélange physique de phases, MP-[Zn/Mo=50/50]. L'évolution des diffractogrammes et au cours de l'étude par DRX *in-situ* de ce même solide est aussi présentée.
Le spectre QXANES du solide initial présente un préseuil entre 20007 et 20011 eV. Il peut être attribué à la transition 1*s*-4*d* caractéristique des atomes de molybdène dans un environnement octaédrique, comme celui de la phase MoO_3[26-28]. Au cours de la sulfuration, ce préseuil diminue puis disparaît. Ce phénomène est accompagné d'un déplacement de la valeur du seuil vers des énergies plus faibles, ce qui est caractéristique de la réduction du degré d'oxydation de Mo et des formations de MoO_2 et MoS_2[27-30]. La répartition des phases parait stable à partir de 140 minutes mais MoO_3 ne semble pas avoir complètement réagi. Ces résultats sont confirmés par les diffractogrammes de la Figure 4.14C), MoO_3 est à la fois réduit en MoO_2 et sulfuré en MoS_2[10]. De façon simultanée, ZnO est sulfuré en ZnS[11]. Ces deux expériences mettent donc en évidence le fait que ZnO et MoO_3 réagissent comme s'ils étaient indépendants.

La Figure 4.15 représente les évolutions, en fonction du temps de sulfuration, des spectres QXANES et de la répartition des phases contenant du molybdène au cours de l'étude par spectroscopie XAS de la sulfuration du solide, synthétisé par "chamottage-broyage", OM-[Zn/Mo=50/50]. L'évolution des diffractogrammes et au cours de l'étude par DRX *in-situ* de ce même solide est également présentée.
Le spectre QXANES du solide initial OM-[Zn/Mo=50/50] présente un préseuil entre 20004 et 20009 eV. Ce phénomène est caractéristique des atomes de Mo^{VI} [27] présents dans les deux phases cristallines détectées $ZnMoO_4$ (94%) et MoO_3 (6%). Au cours de l'étude en conditions sulfo-réductrices, la disparition de ce préseuil et la diminution de l'énergie du seuil mettent en évidence la réduction du degré d'oxydation de Mo[27-30]. L'évolution de la répartition des phases contenant du molybdène traduit une démixtion de la phase de $ZnMoO_4$ et, en accord avec les diffractogrammes de la Figure 4.15C), les phases $ZnMoO_3$, ZnS et MoS_2 sont formées simultanément.

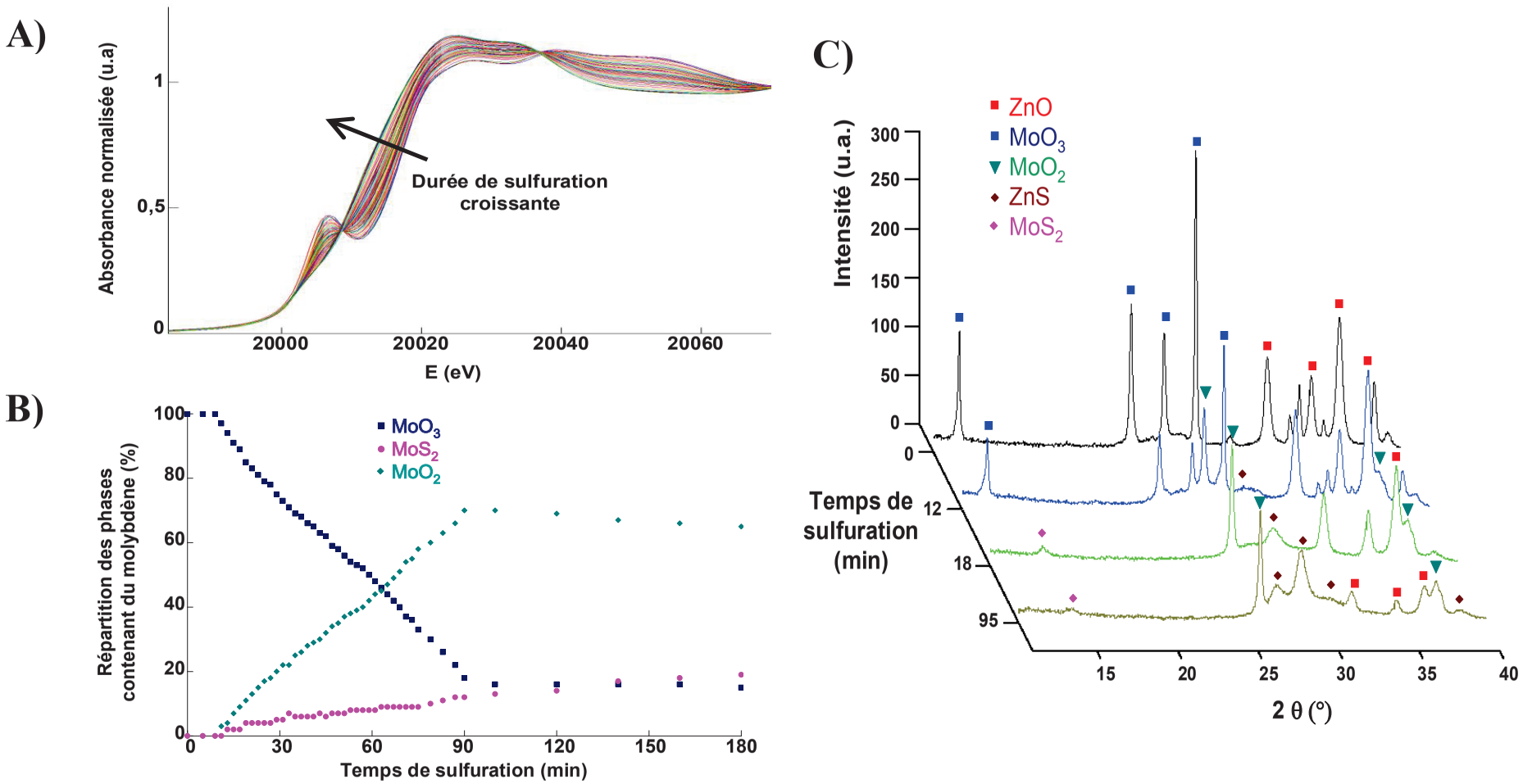


Figure 4.14 : Suivi de la sulfuration, en conditions sulfo-réductrices, du solide équimolaire obtenu par mélange physique MP-[Zn/Mo=50/50]

A) Évolution des spectres QXANES au seuil K du Mo en fonction du temps de sulfuration, à 350°C, avec le mélange gazeux 1%H_2S-H_2, pendant 180 minutes,

B) Répartition des phases contenant du molybdène en fonction du temps de sulfuration (courbes calculées à partir des spectres QXANES),

C) Évolution des diffractogrammes en fonction du temps de sulfuration à 350°C avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2,

Pour des raisons de lisibilité, tous les diffractogrammes ne sont pas présentés et toutes les raies ne sont pas assignées.

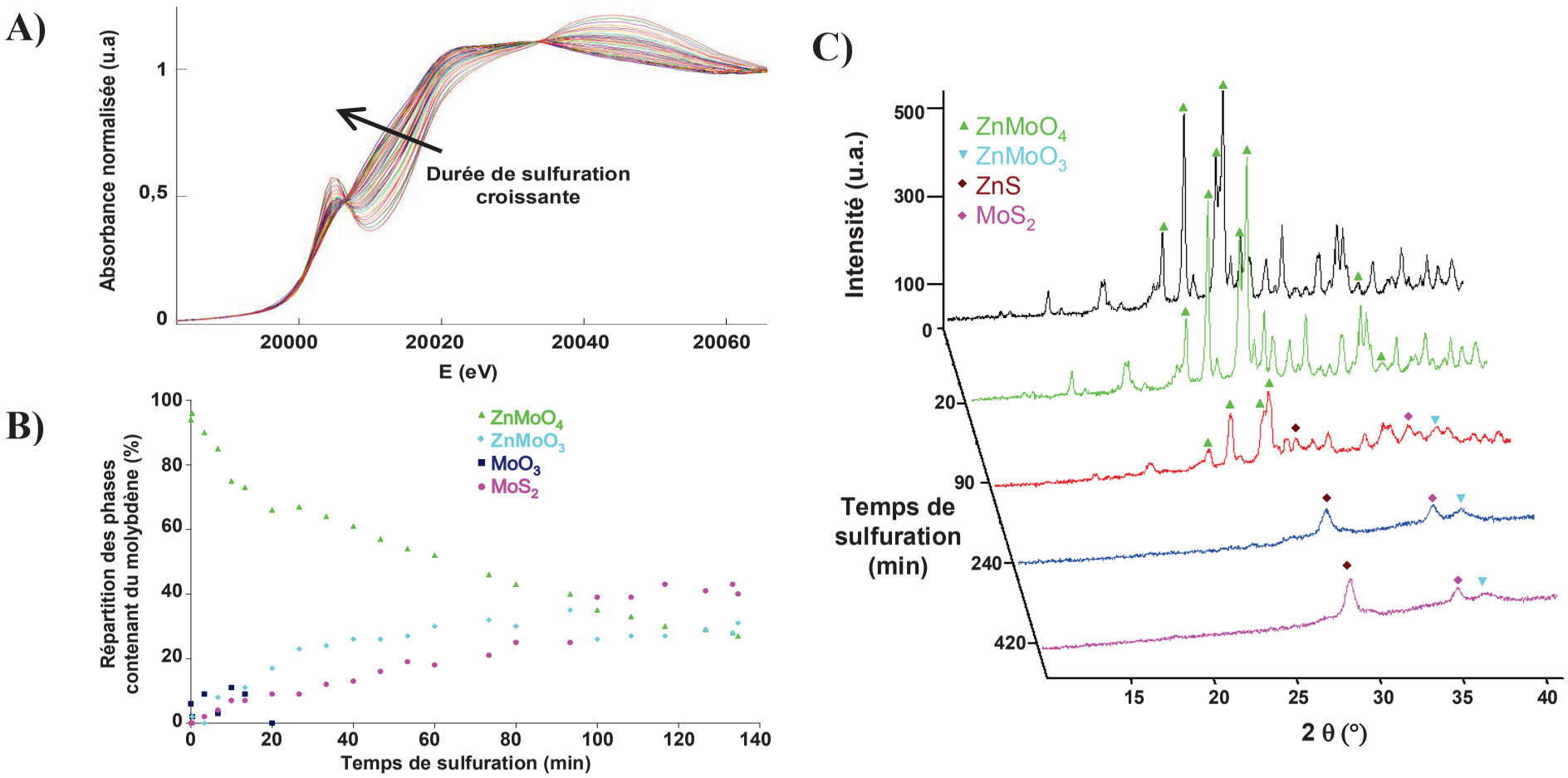


Figure 4.15 : Suivi de la sulfuration, en conditions sulfo-réductrices, du solide équimolaire obtenu par "chamottage-broyage" OM-[Zn/Mo=50/50] :

A) Évolution des spectres QXANES au seuil K du Mo en fonction du temps de sulfuration, à 350°C, avec le mélange gazeux 1%H_2S-H_2 pendant 135 minutes,

B) Répartition des phases contenant du molybdène en fonction du temps de sulfuration (courbes calculées à partir des spectres QXANES),

C) Évolution des diffractogrammes en fonction du temps de sulfuration à 350°C avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2,

Pour des raisons de lisibilité, tous les diffractogrammes ne sont pas présentés et toutes les raies ne sont pas assignées.

A partir des spectres QXANES, la dynamique de la réaction a été étudiée et les vitesses de formation et de consommation des différentes phases ont été établies sur différents intervalles de temps. Elles sont regroupées dans le Tableau 4.5.

Au cours de l'expérience avec MP-[Zn/Mo =50/50], la consommation de MoO_3 ne débute qu'après 9 minutes. Ce délai est probablement la conséquence du temps d'acheminement des gaz réactifs jusqu'au réacteur. La consommation de MoO_3 devient négligeable après 90 minutes. Dans cet intervalle de temps, la réduction de MoO_3 en MoO_2 est 4 fois plus rapide que la sulfuration. Au cours des 20 premières minutes de l'expérience avec OM-[Zn/Mo=50/50], la réduction de $ZnMoO_4$ en $ZnMoO_3$ est très rapide, puis sa cinétique est 5 fois moins rapide. Sur l'ensemble de la durée de l'expérience, il semble que la cinétique de sulfuration soit relativement constante.

En comparant les deux expériences, il apparaît que $ZnMoO_4$ soit moins réductible que MoO_3. En effet, la formation de $ZnMoO_3$ est certes très rapide au début (0-20 minutes), mais ralentie ensuite fortement. La réduction de MoO_3 en MoO_2 est tout aussi rapide, mais pendant 81 minutes. De plus il semble que lors de l'expérience avec l'oxyde mixte OM-[Zn/Mo=50/50], la formation de MoS_2 est légèrement plus rapide et pendant une durée plus longue. Comme cela a déjà été mis en évidence lors de différentes études[7,31], il est possible qu'il y ait un lien entre la réductibilité du solide initial et la formation, plus ou moins importante, de phases sulfurées. C'est ainsi que plus le solide de départ est réductible et moins il se sulfure.

Tableau 4.5 : Vitesse de formation et de consommation des phases contenant du molybdène au cours de l'étude de la sulfuration à 350°C des deux oxydes composés équimolaires par spectroscopie XAS. Ces vitesses sont calculées à partir des Figures 4.14B) et 4.15B).

Solides	Phases	Vitesses initiales (le plateau entre 0 et 9 minutes n'est pas considéré lors de la sulfuration de MP-[Zn/Mo=50/50])
MP-[Zn/Mo=50/50]	MoO_3	-1 %.min^{-1}
	MoO_2	0,8 %.min^{-1}
	MoS_2	0,2 %.min^{-1}
OM-[Zn/Mo=50/50]	$ZnMoO_4$	-1,2 %.min^{-1}
	$ZnMoO_3$	0,9 %.min^{-1}
	MoS_2	0,3 %.min^{-1}

2.4 Proposition de mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de la sulfuration des solides équimolaires, en conditions sulfo-réductrices

Lors de la sulfuration en présence de H_2(g) du solide issu du mélange physique de ZnO et MoO_3, MP-[Zn/Mo=50/50], les deux oxydes simples réagissent avec le mélange gazeux comme s'ils étaient seuls. ZnO se sulfure en ZnS, MoO_3 se sulfure en MoS_2 et est réduit en MoO_2.
La sulfuration de ZnO se fait selon un mécanisme de croissance externe de la phase ZnS[11,22]. Ce développement externe impliquerait la diffusion des atomes de zinc et d'oxygène de l'interface interne ZnS/ZnO vers la surface de la particule. Cette diffusion est caractérisée par la formation de cavités à l'interface interne, conséquence de la différence entre les vitesses de diffusion des atomes. Ce phénomène est connu comme étant l'effet Kirkendall[32]. La sulfuration de MoO_3 se fait *via* la formation d'un oxysulfure, {$MoOS_2$}, grâce à une réaction entre H_2S(g) et les atomes d'oxygène de surface[10]. L'oxysulfure se décompose ensuite en formant un pont Mo-S-Mo, à l'origine des feuillets caractéristiques du MoS_2[21]. A cœur MoO_3 est réduit en MoO_2[10,33].

En condition sulfo-réductrice, la démixtion de la phase $ZnMoO_4$ se traduit par la formation d'une croûte de ZnS, d'un cœur de MoS_2 et de rares zones de $ZnMoO_3$.
Le mécanisme réactionnel mis en jeu au cours de la sulfuration de l'oxyde mixte $ZnMoO_4$, phase cristalline majoritaire dans le solide OM-[Zn/Mo=50/50], n'a pas été clairement identifié. La formation de la croûte de ZnS pourrait être le résultat d'un mécanisme avec croissance interne[22,34] ou croissance externe de ZnS[11,22]. Le mécanisme dépendrait de la compétition entre les cinétiques des deux types de croissance, la croissance interne serait accélérée par la présence de lacunes anioniques de soufre dans la couche sulfurée[22]. La croissance externe est caractérisée par la formation de cavités à l'interface interne entre les couches sulfure/oxyde[32]. Cependant ces cavités sont particulièrement instables et peuvent s'effondrer[22]. Leur absence, comme c'est le cas ici, ne permet donc pas de conclure sur le fait qu'un mécanisme avec croissance externe de ZnS ne soit pas possible. Ceci est d'autant plus vrai que la méthode de préparation des échantillons par ultramicrotomie impose des contraintes mécaniques importantes au matériau et peut altérer sa texture.
Des expériences de DRX *in-situ* rapportées dans la littérature[22] montreraient que durant la sulfuration de ZnO, la taille des cristallites de ZnS semble rester constante, alors que durant celle de ZnO dopé au cuivre, la croissance des cristallites de ZnS serait rapide. Selon les auteurs de cette étude[22], ce dernier phénomène serait caractéristique de la grande mobilité des lacunes anioniques de soufre et donc de la croissance interne de ZnS. Une telle expérience pourrait donc permettre de déterminer si le mécanisme de sulfuration de l'oxyde mixte $ZnMoO_4$ est lié à une croissance interne ou externe de ZnS. Elle pourrait être complétée par des caractérisations par microscopie électronique en transmission afin d'observer, ou non, la présence de cavités au sein du solide OM-[Zn/Mo=50/50] sulfuré à différents temps, à condition de synthétiser un solide de taille nanométrique et observable, sans préparation par ultramicrotomie, par microscopie électronique en transmission.

La formation importante de la phase sulfurée MoS_2 (40% dans le solide sulfuré OM-[Zn/Mo=50/50] contre 20% dans le solide sulfuré MP-[Zn/Mo=50/50]) n'était pas attendue car, dans des conditions similaires, MoO_3 est réduit à cœur en MoO_2 et est sulfuré en surface en MoS_2[10]. Une telle modification de la phase obtenue a déjà été observées lors d'étude sur des oxydes mixtes $CuCr_xO_{2x}$[7] et $CuAl_2O_4$[31]. En effet la phase sulfurée obtenue est Cu_xS, x<2, et non pas Cu_2S comme pour l'oxyde simple CuO[3,4]. Selon les auteurs de ces études, une meilleure stabilité de l'oxyde mixte vis-à-vis de la réduction expliquerait ces résultats, cependant, aucune preuve n'est avancée. Dans notre cas, la réductibilité de l'oxyde de molybdène pourrait être altérée de façon à favoriser la réaction de sulfuration et la formation de MoS_2, comme elle l'est en conditions sulfurantes[35], sans H_2(g), à 350°C (*Cf.* Chapitre 3). Afin de vérifier si l'oxyde mixte $ZnMoO_4$ est moins réductible que ZnO et MoO_3, une caractérisation par TPR a été réalisée et est présentée en Annexe 4. Dans un flux gazeux d'argon contenant 5% volumique de H_2, $ZnMoO_4$ commence à se réduire vers 500°C, contre 400°C pour MoO_3. Cette caractérisation met donc en évidence une meilleure stabilité de $ZnMoO_4$ vis-à-vis de la réduction, la sulfuration pourrait donc être favorisée. Enfin, Il serait intéressant d'étudier la sulfuration de la phase réduite $ZnMoO_3$, en conditions sulfurantes et sulfo-réductrices, afin de savoir si cette phase est à l'origine de la formation de MoS_2.

2.5 Conclusions

Cette étude sur la sulfuration menée à 350°C en conditions sulfo-réductrices, avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2, a permis de mettre en évidence les différences de réactivité entre les solides obtenus par mélange physique de deux oxydes simples, MP-[Zn/Mo], et ceux obtenus par "chamottage-broyage" et permettant la formation de l'oxyde mixte $ZnMoO_4$, OM-[Zn/Mo].

La réactivité des solides MP-[Zn/Mo] est similaires à celles des deux oxydes simples ZnO et MoO_3. La Figure 4.16 schématise l'ensemble des résultats obtenus au cours des différentes analyses (ATG, analyses élémentaires et *in-situ* (DRX et spectroscopie XAS)) et caractérisations (DRX et microscopie électronique à balayage) effectués sur le solide équimolaire MP-[Zn/Mo=50/50].

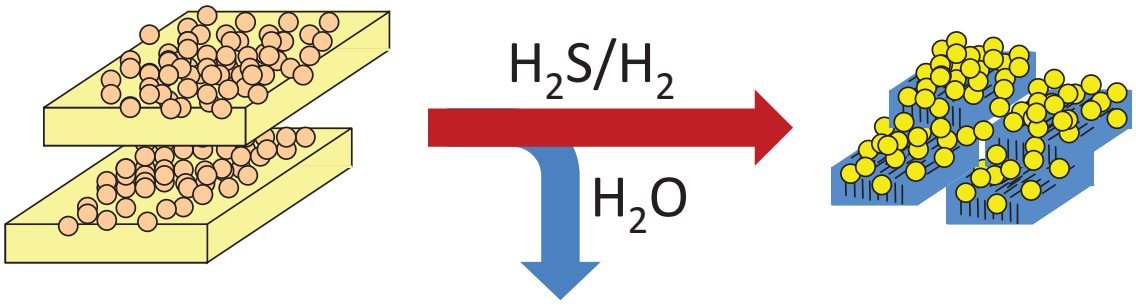


Figure 4.16 : Schéma de principe des observations et analyses réalisées sur le solide obtenu par mélange physique de phases MP-[Zn/Mo=50/50] avant et après sulfuration.
ZnO : sphères marron clair, MoO_3 : plaques jaune pâle,
ZnS : particules jaune foncé, MoO_2 : blocs bleus, MoS_2 : traits noirs.

Initialement, les particules de ZnO recouvrent les particules de MoO_3. En conditions sulfo-réductrices, les réactions misent en jeu sont les suivantes :

$$ZnO(s) + H_2S(g) \rightarrow ZnS + H_2O(g)$$

$$2\ MoO_3(s) + H_2S(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow MoO_2(s) + MoS_2(s) + 4\ H_2O(g)$$

C'est ainsi que les particules de ZnO se sulfurent en ZnS. Ces particules s'agrègent sous formes d'amas ou sont posées autours des particules micrométriques de **MoO_3 majoritairement réduites en MoO_2 et sulfurées en surface (feuillets de MoS_2)**.

La réactivité des solides OM-[Zn/Mo] au cours de la sulfuration est différente de celles des deux oxydes simples ZnO et MoO_3, ce qui pourrait s'expliquer par la présence de la phase mixte $ZnMoO_4$. La Figure 4.17 schématise les résultats des différentes analyses effectuées et les observations effectuées par MEB et MET, sur le solide obtenu par "chamottage-broyage", OM-[Zn/Mo=50/50] et dont la seule phase cristalline présente est l'oxyde mixte $ZnMoO_4$.

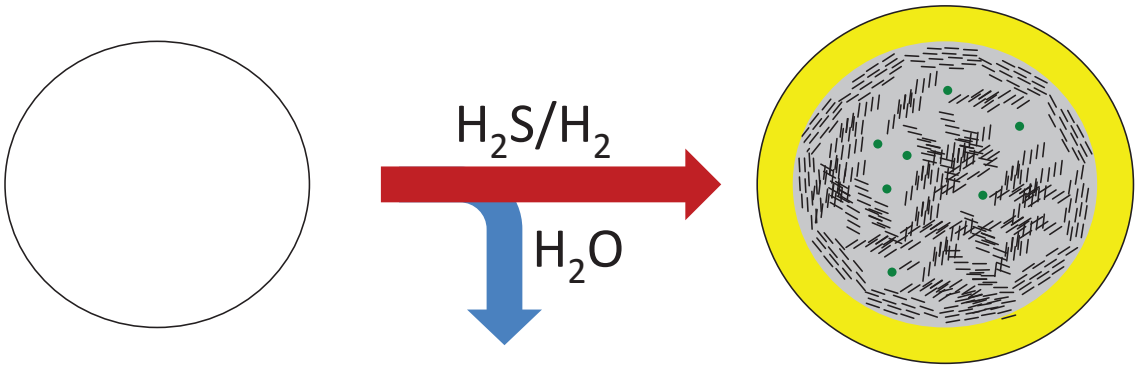


Figure 4.17 : Schéma de principe des observations et analyses réalisées sur le solide obtenu par "chamottage-broyage" OM-[Zn/Mo=50/50] avant et après sulfuration.
$ZnMoO_4$: Sphère blanche ; ZnS en jaune, MoS_2 en traits noirs sur fond gris et $ZnMoO_3$ en vert.

Le solide synthétisé est constitué de différentes particules de $ZnMoO_4$ agrégées les unes aux autres. **En conditions sulfo-réductrices, la démixtion de la phase $ZnMoO_4$ est mise en avant avec la formation d'un solide constitué d'une croûte de ZnS et d'un cœur de MoS_2 et probablement de $ZnMoO_3$.** Globalement la réaction mises en jeu est alors la suivante :

$$2\ ZnMoO_4(s) + 3\ H_2S(g) + 4\ H_2(g) \rightarrow ZnS(s) + MoS_2(s) + ZnMoO_3(s) + H_2O(g)$$

En conclusion, en conditions sulfo-réductrices, la réactivité des oxydes composés étudiés dépend du fait que les atomes de zinc et molybdène appartiennent à deux phases oxydes différentes, ZnO et MoO_3, ou qu'ils appartiennent .à la même phase oxyde, $ZnMoO_4$.

3 Étude de la régénération par voie oxydante des solides sulfurés

L'étude de la régénération a été réalisée en deux étapes. La première consiste à étudier la régénération par voie oxydante par ATG-DSC avec une rampe de température. Cette étape a pour objectif d'identifier les réactions qui pourraient intervenir au cours de la régénération par voie oxydante des solides sulfurés, ainsi que les conditions opératoire associées. Les résultats de cette étape seront comparés à ceux obtenus lors de l'étude sur les oxydes simples dans le Chapitre 3. Ensuite, la régénération a été étudiée dans conditions isothermes choisies au terme de cette première étape.

3.1 Étude de la régénération par voie oxydante en rampe de température jusqu'à 625°C

3.1.1 Protocole expérimental suivi lors de l'étude de la régénération par voie oxydante

Dans cette étape la régénération par voie oxydante a été étudiée à l'aide de la thermobalance, de modèle STA-449C de NETZSCH couplée à de la DSC et à un spectromètre de masse Aéolos 403 QC permettant l'analyse des gaz effluents.

L'étude est réalisée entre 35 et 625°C avec une rampe de 5°C/min et le mélange gazeux oxydant (5%O_2-N_2). La température plafond de 625°C est maintenue pendant 2h. Un schéma du protocole est présenté sur la Figure 4.18. La température plafond est choisie de manière à éviter la sublimation de MoO_3 à 795°C[36]. La composition du gaz oxydant a été choisie suite à l'étude sur les oxydes simples, car elle permet de limiter la formation potentielle de sulfates[37]. Les solides sont ensuite caractérisés par DRX afin de déterminer les changements de phases étant intervenus. Une analyse élémentaire est aussi réalisée sur les solides équimolaires pour quantifier la quantité de soufre présente après la régénération par voie oxydante

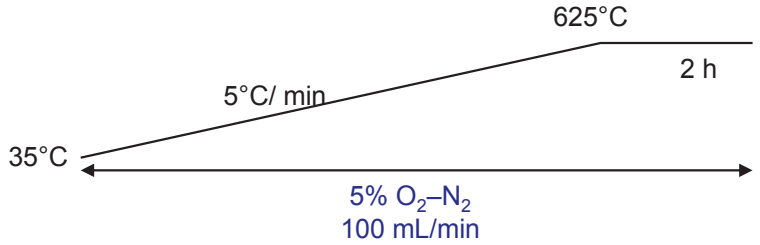


Figure 4.18 : Protocole expérimental suivi au cours de l'étude de la régénération par voie oxydante en rampe de température jusqu'à 625°C

3.1.2 Influence du mode de synthèse et du rapport molaire Zn/Mo

- *Solides sulfurés MP-[Zn/Mo]*

La Figure 4.19 présente les évolutions de la masse, du signal DSC et de la concentration de SO_2(g) au cours de la régénération par voie oxydante des solides sulfurés MP-[Zn/Mo].

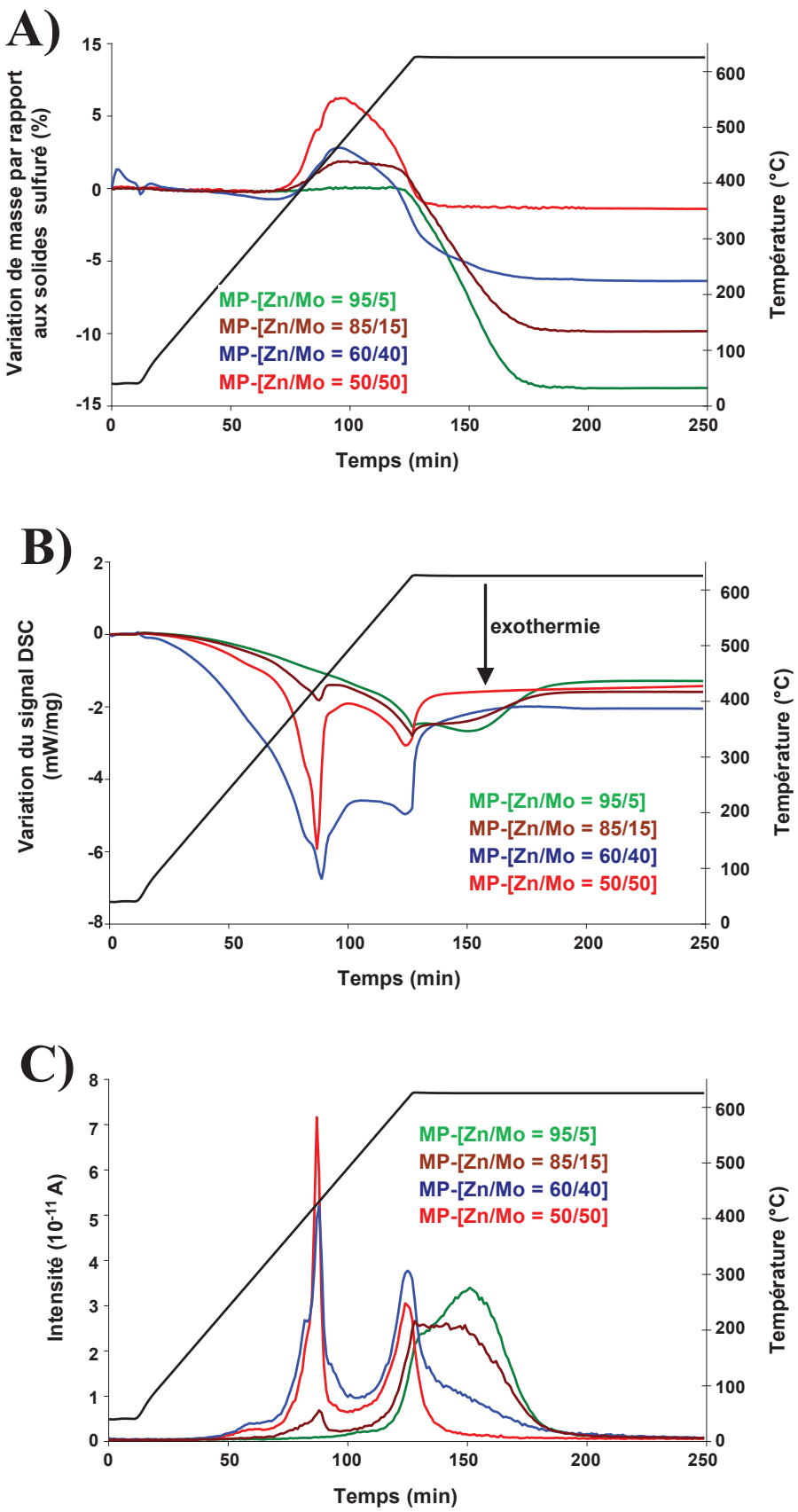


Figure 4.19 : Variations de A) masses mesurées par ATG, B) des signaux DSC et C) des concentrations de SO_2(g) au cours de la régénération en rampe jusqu'à 625°C avec le mélange gazeux 5%O_2-N_2 des solides sulfurés MP-[Zn/Mo].

Dans les conditions oxydantes de l'expérience, la variation de masse des solides est caractérisée par un gain de masse exothermique, avec formation de SO_2(g), entre 340°C et 470°C. Son amplitude diminue à mesure que le rapport molaire Zn/Mo augmente (7% pour Zn/Mo = 50/50, 0,3% pour Zn/Mo = 95/5).

L'augmentation de la température jusqu'à 625°C induit une perte de masse associée à une réaction exothermique avec formation de SO_2(g). La température du début de ce phénomène augmente avec le rapport molaire Zn/Mo. Pour les solides de rapport molaire de 50/50 et 60/40, la perte de masse débute dès la fin de la prise de masse initiale, à 470°C. Elle est de 600°C pour les solides dont le rapport molaire est égal à 85/15 et 95/5

Les diffractogrammes des solides MP-[Zn/Mo], régénérés dans les conditions précitées, sont présentés sur la Figure 4.20. Ces diffractogrammes mettent en évidence la disparition des phases sulfures et la formation des phases oxydes ZnO et $ZnMoO_4$. Sur le solide régénéré équimolaire les phases $ZnMoO_4$ et MoO_3 sont détectées, ce qui signifie que le solide de départ analysé était sur-stœchiométrique en MoO_3. Enfin, l'analyse élémentaire réalisée sur le solide équimolaire régénéré MP-[Zn/Mo=50/50], met en évidence la disparition totale du soufre (la précision sur la mesure est de 0,3% massique de soufre).

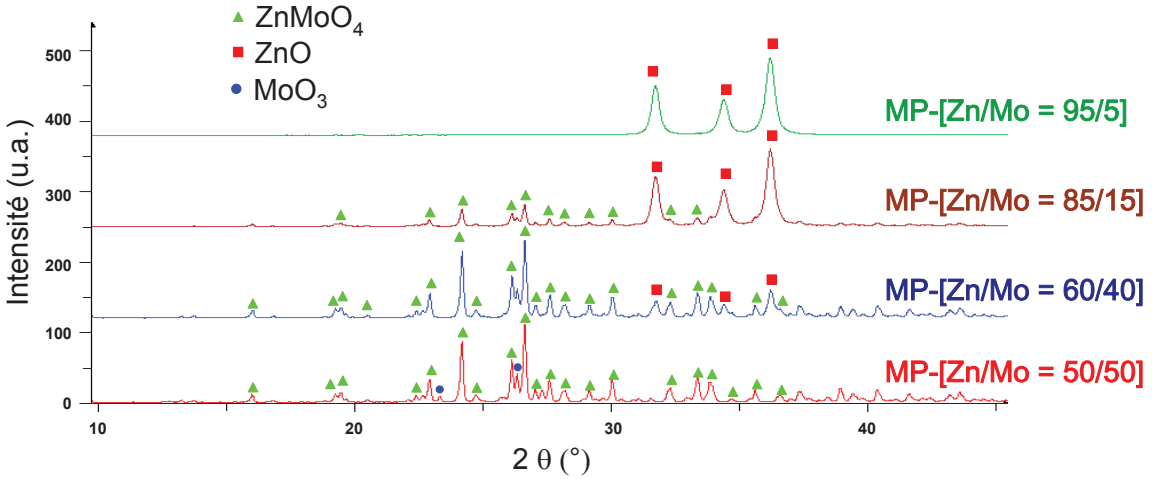


Figure 4.20 : Diffractogrammes des solides régénérés MP-[Zn/Mo] avec le mélange gazeux 5%O_2-N_2 en rampe de température jusqu'à 625°C.

En vert le solide régénéré MP-[Zn/Mo=95/5] ; en marron le solide régénéré MP-[Zn/Mo=85/15] ; en bleu le solide régénéré MP-[Zn/Mo=60/40] ; en rouge le solide régénéré MP-[Zn/Mo=50/50].

Pour des raisons de lisibilité, les raies de $ZnMoO_4$ ne sont pas toutes assignées.

D'après les caractérisations réalisées sur les différents solides régénérés, la régénération par voie oxydante, dans ces conditions, permet de former la phase oxyde $ZnMoO_4$, et éventuellement ZnO pour

les solide non équimolaire. Cependant, ces mêmes caractérisations et les variations de masses mesurées par ATG ne mettent pas en évidence la possible formation de sulfates. Cette dernière pourrait être caractérisée par des analyses par spectroscopie infrarouge[38].

A partir des courbes de la Figure 4.19 , des caractérisations réalisées sur les solides régénérés, et des résultats obtenus sur les oxydes simples (*Cf.* Chapitre 3), il est possible de proposer un enchaînement des différentes réactions mises en jeu lors de la régénération des solides sulfurés MP-[Zn/Mo]. Ainsi, le gain en masse entre 340°C et 470°C serait lié aux différentes oxydations exothermiques de MoS_2 en MoO_2 (formation de SO_2(g)) puis en MoO_3[39]. La perte de masse serait la conséquence de l'oxydation de ZnS en ZnO, qui réagirait avec MoO_3 pour former $ZnMoO_4$.

L'abaissement de la température de chauffe au cours de la régénération à 470°C, soit 130°C de moins que celle observée pour le solide ZnS (*Cf.* Chapitre 3), pourrait être expliqué par un apport d'énergie thermique apportée par l'exothermie des réactions d'oxydation des composés contenant du molybdène. Un tel effet aurait déjà été identifié lors d'études sur des titanates de zinc dopés au cobalt, au fer et au nickel[40-43]. Selon les auteurs, l'exothermie de la réaction d'oxydation des sulfures de fer ou cobalt pourrait génére assez de chaleur pour initier l'oxydation des sulfures de zinc et nickel dès 480°C, (100°C de moins que le solide de référence[40,41]). Cette exothermie accélérerait alors les cinétiques des différentes réactions activées thermiquement. Cependant, les effets positifs liés à la présence de l'oxyde de molybdène ne sont visibles que lorsque le rapport molaire Zn/Mo est de 50/50 ou 60/40.

Les propositions d'enchaînement réactionnel sont récapitulées ici[1] :

Pour les solides sulfurés MP-[Zn/Mo], de rapport molaire Zn/Mo : 50/50 et 60/40

340-470°C : $MoS_2(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow MoO_2(s) + 2\ SO_2(g)$, $\Delta_r H = -302\ kJ.mol^{-1}$ de $O_2(g)$

$2\ MoO_2(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ MoO_3(s)$, $\Delta_r H = -311\ kJ.mol^{-1}$ de $O_2(g)$

470-625°C : $2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g)$, $\Delta_r H = -297\ kJ.mol^{-1}$de $O_2(g)$

$ZnO(s) + MoO_3(s) \rightarrow ZnMoO_4(s)$, $\Delta_r H = -\ 115\ kJ.mol^{-1}$ de ZnO

Pour les solides sulfurés MP-[Zn/Mo], de rapport molaire Zn/Mo : 85/15 et 95/5

340-470°C : $MoS_2(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow MoO_2(s) + 2\ SO_2(g)$, $\Delta_r H = -302\ kJ.mol^{-1}$de $O_2(g)$

$2\ MoO_2(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ MoO_3(s)$, $\Delta_r H = -311\ kJ.mol^{-1}$ de $O_2(g)$

600-625°C : $2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g)$, $\Delta_r H = -297\ kJ.mol^{-1}$ de $O_2(g)$

$ZnO(s) + MoO_3(s) \rightarrow ZnMoO_4(s)$, $\Delta_r H = -115\ kJ.mol^{-1}$ de ZnO

- *Solides sulfurés OM-[Zn/Mo]*

Le Figure 4.21 présente les évolutions de la masse, du signal DSC et de la concentration de SO_2(g) au cours de la régénération par voie oxydante des solides sulfurés OM-[Zn/Mo].

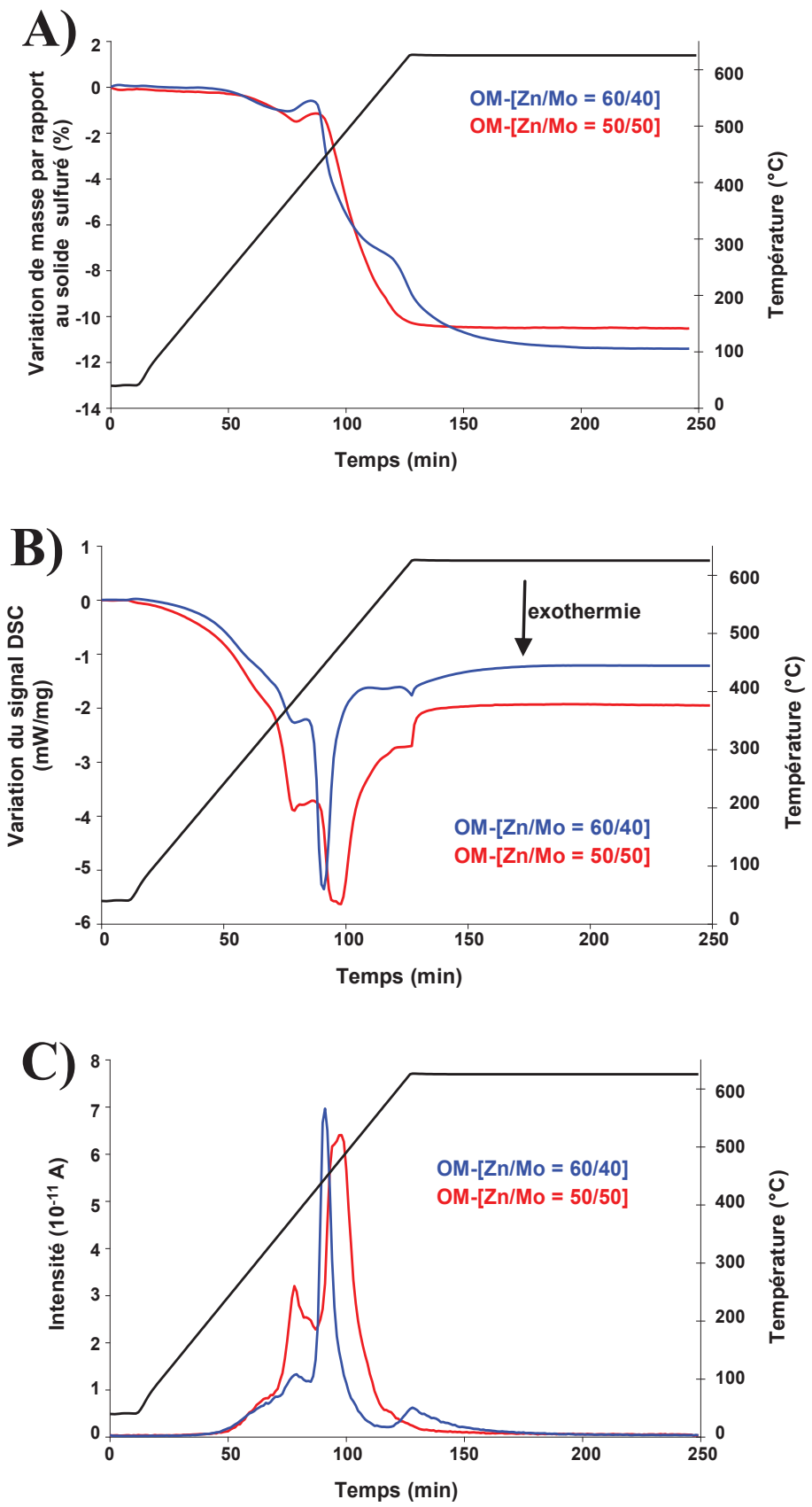


Figure 4.21 : Variations de A) masses mesurées par ATG, B) des signaux DSC et C) des concentrations de SO_2(g) au cours de la régénération en rampe jusqu'à 625°C avec le mélange gazeux 5%O_2-N_2 des solides sulfurés OM-[Zn/Mo].

Ces différentes courbes mettent en évidence trois évènements exothermiques distincts, liés à trois variations de masse de l'échantillon avec formation de SO_2(g), et dont l'amplitude peut dépendre de la quantité de molybdène présent dans le solide. Ainsi, plus la quantité de molybdène est importante et plus les phénomènes de perte (250°C-350°C) et de gain de masse (350°C-430°C) sont amplifiés. Cependant, pour les deux solides, la perte de masse finale débute vers 430°C.

La Figure 4.22 présente les diffractogrammes des solides OM-[Zn/Mo] régénérés dans les conditions précitées. Ces diffractogrammes mettent en évidence la présence unique des deux phases oxydes ZnO et $ZnMoO_4$. L'absence de soufre est également confirmée par les résultats de l'analyse élémentaire réalisée sur le solide équimolaire OM-[Zn/Mo=50/50] régénéré en rampe de température sous ATG jusqu'à 625°C. La régénération par voie oxydante des solides sulfurés OM-[Zn/Mo], dans les conditions de l'étude, conduit à la formation des phases $ZnMoO_4$ et de ZnO (solide non équimolaire). Cependant, les caractérisations réalisées et les variations de masses mesurées par ATG ne mettent pas en évidence la possible formation de sulfates. Cette dernière pourrait être caractérisée par des analyses par spectroscopie infrarouge[38].

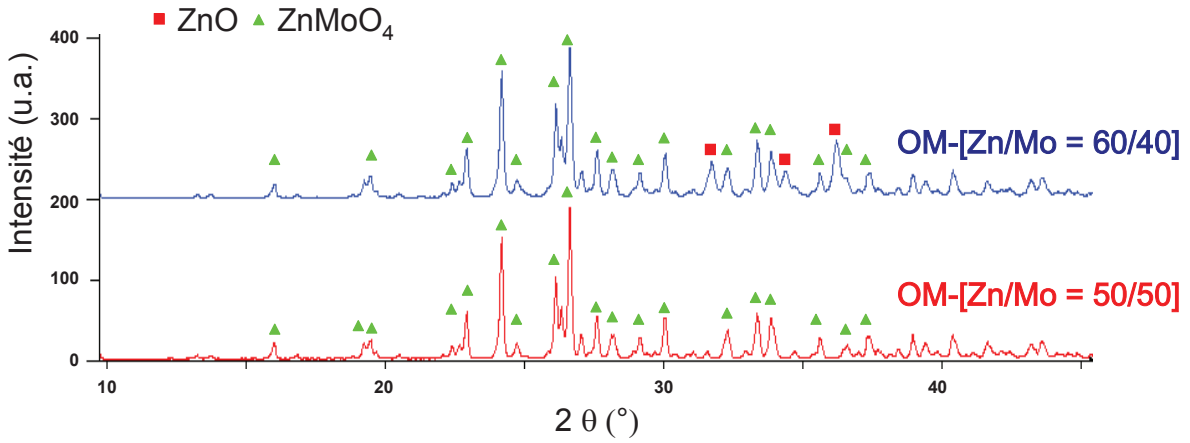


Figure 4.22 : Diffractogrammes des solides régénérés OM-[Zn/Mo] en rampe de température jusqu'à 625°C avec le mélange gazeux 5%O_2-N_2.
En bleu le solide régénéré OM-[Zn/Mo=60/40] ; en rouge le solide régénéré OM-[Zn/Mo=50/50].
Pour des raisons de lisibilité, les raies de $ZnMoO_4$ ne sont pas toutes assignées.

A partir des courbes de la Figure 4.21, des caractérisations réalisées sur les solides régénérés, et des résultats obtenus sur les oxydes simples (*Cf.* Chapitre 3), il est possible de proposer un enchaînement des différentes réactions mises en jeu lors de la régénération des deux solides sulfurés OM-[Zn/Mo].
La perte de masse entre 250°C-350°C serait liée aux oxydations exothermiques de MoS_2 en MoO_2 puis MoO_3[39] (formation de SO_2(g)). La prise de masse exothermique (350°C-430°C) serait la conséquence des oxydations de MoO_2 en MoO_3 et/ou de $ZnMoO_3$ en $ZnMoO_4$. Enfin la perte de

masse, exothermique et produisant du $SO_2(g)$, traduirait l'oxydation de ZnS en ZnO. Une fois formé, le ZnO réagit avec MoO_3 pour donner $ZnMoO_4$.

Cet enchaînement de réaction est semblable à celui mis en œuvre au cours de la régénération par voie oxydante des solides sulfurés MP-[Zn/Mo]. De plus, l'exothermie des réactions d'oxydation des composés contenant du molybdène, par un apport d'énergie thermique, pourrait aussi expliquer l'abaissement de la température de chauffe de début d'oxydation de ZnS à 430°C, soit une température 170°C inférieure à celle observée pour ZnS-H_2_5%O_2 (*Cf.* Chapitre 3). Cet exothermie pourrait aussi accélérer la cinétique des réactions thermiquement activées et, pour le solide équimolaire, elle pourrait aussi favoriser la décomposition des potentiels sulfates formés en surface. La proposition d'enchaînement réactionnel au cours de la régénération par voie oxydante en rampe de température des deux solides sulfurés OM-[Zn/Mo] est récapitulée ici[1] :

250-350°C : $MoS_2(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow MoO_2(s) + 2\ SO_2(g)$, $\Delta_rH = -302\ kJ.mol^{-1}$ de $O_2(g)$

ou $MoS_2(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ MoO_3(s) + 4\ SO_2(g)$, $\Delta_rH = -303\ kJ.mol^{-1}$ de $O_2(g)$

350-430°C : $2\ MoO_2(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ MoO_3(g)$, $\Delta_rH = -311\ kJ.mol^{-1}$ de $O_2(g)$

et/ou $2\ ZnMoO_3(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ ZnMoO_4$, pas de données thermodynamiques sur $ZnMoO_3$

430-625°C : $2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g)$, $\Delta_rH = -297\ kJ.mol^{-1}$de $O_2(g)$

$ZnO(s) + MoO_3(s) \rightarrow ZnMoO_4(s)$, $\Delta rH = -115\ kJ.mol^{-1}$de ZnO

3.2 Conclusions de l'étude de la régénération par voie oxydante en rampe de température

Cette première partie de l'étude a permis d'identifier à la fois certaines réactions mises en jeu au cours de la régénération par voie oxydante des solides sulfurés, ainsi que les conditions opératoires associées, en particulier, la température. De plus, les diverses caractérisations et analyses (DRX, analyse élémentaire) ont montré que la régénération des solides sulfurés étudiés permet de revenir, dans les conditions de l'étude, à un solide constitué de phase(s) oxyde(s). Néanmoins, les variations de masses observées au cours de la régénération ne sont pas toujours en accord avec ce résultat, et pourraient indiquer une sulfatation partielle de certains solides sulfurés. L'absence de soufre dans les deux solides équimolaires régénérés pourrait indiquer que la décomposition de sulfate est possible au cours de la régénération, grâce à l'apport énergétique issu de l'exothermie des diverses réactions d'oxydations des phases contenant du molybdène.

De plus, **les résultats de cette étude ont mis en évidence le potentiel effet positif de la présence d'oxyde de molybdène sur la régénération par voie oxydante de ZnS.** Cet effet dépend de la teneur en molybdène et n'est observé que pour les rapports molaires Zn/Mo égaux à 50/50 et 60/40. Comme l'illustre la, quel que soit le mode de préparation de l'oxyde initial, pour les deux rapports molaires

précédents, **l'oxydation de ZnS pourrait débuter à 470°C pour les solides sulfurés MP-[Zn/Mo], et à partir de 430°C pour les solides sulfurés OM-[Zn/Mo]. Ces températures sont, respectivement de 130°C et 170°C, inférieures à celles observées avec ZnS (600°C, *Cf.* Chapitre 3). Il est possible que l'exothermie des différentes réactions d'oxydation des composés contenant du molybdène produise de l'énergie thermique permettant de diminuer la température de début d'oxydation de ZnS et d'en accélérer la cinétique**. Un tel effet a déjà été observé lors de l'étude de titanates de zinc dopés au cobalt, fer et nickel[40-43]. L'exothermie de la réaction d'oxydation des sulfures de fer ou cobalt serait susceptible de générer assez de chaleur pour initier l'oxydation des sulfures de zinc et nickel dès 480°C, une température 100°C inférieure à celle du solide de référence[40,41].

Le calcul thermodynamique effectué précédemment, qui montrait que l'ajout de 5%molaire de MoO_3 devait suffire pour initier l'oxydation de ZnS dès 500°C, n'est pas vérifié expérimentalement. Les problèmes d'homogénéité de la poudre et d'accès du ZnS aux phases contenant du molybdène peuvent expliquer ce résultat.

Enfin, pour les quatre solides dont le rapport molaire Zn/Mo est égale à 50/50 et 60/40, il semble que l'oxydation de ZnS débute pour des températures inférieures à 500°C. Cette température a donc été choisie pour l'étude de la régénération en conditions isothermes.

3.3 Étude de la régénération par voie oxydante des solides sulfurés en conditions isothermes à 500°C

3.3.1 Protocole expérimental

La régénération par voie oxydante a été étudiée à l'aide d'une thermobalance de modèle STA-449C de NETZSCH couplée à la DSC et à un spectromètre de masse Aéolos 403 QC permettant l'analyse des gaz effluents.

Le solide est placé dans la thermobalance et l'atmosphère est inertée avec N_2(g) pendant 1h à 35°C. Puis, le solide est chauffé à 500°C avec une rampe de 5°C/min, toujours sous N_2. Une fois que la température est stabilisée, le mélange oxydant (5%O_2-N_2) est introduit pendant 2h. Un schéma du protocole est présenté sur la Figure 4.23.Les solides ayant subi cette expérience sont caractérisés par DRX pour évaluer les changements de phases. Une analyse élémentaire, afin de quantifier la quantité de soufre présente, et des observations par microscopie électronique à balayage sont réalisées sur les solides équimolaires

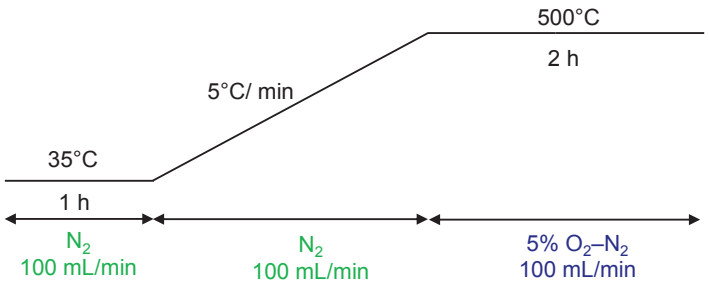


Figure 4.23 : Protocole expérimental suivi au cours de l'étude de la régénération par voie oxydante en en conditions isothermes à 500°C.

3.3.2 Influence du mode de synthèse et du rapport molaire Zn/Mo sur la régénération des solides sulfurés en conditions isothermes à 500°C avec le mélange gazeux 5%O_2-N_2

➢ *Solides sulfurés MP-[Zn/Mo]*

La Figure 4.24 présente les variations de masse mesurées par ATG, du signal DSC et de la concentration de SO_2(g) au cours de la régénération des solides sulfurés MP-[Zn/Mo] à 500°C avec le mélange gazeux 5%O_2-N_2.

Quel que soit le rapport molaire, la mise en contact des échantillons avec le gaz oxydant à 500°C s'accompagne d'un évènement exothermique et d'un dégagement de SO_2(g). Cependant l'intensité de l'exothermie mesurée et la quantité de SO_2(g) émis diminuent avec la quantité de molybdène présente dans le solide sulfuré. Pour les solides dont le rapport molaire Zn/Mo est de 50/50 ou 60/40, les variations de masse se déroulent en trois étapes successives : une perte, entre 0 et 4 minutes, suivi d'un gain, entre 4 et 7 minutes puis d'une perte jusqu'à la fin de l'expérience. Pour les solides de rapports molaires Zn/Mo égaux à 85/15 et 95/5, seul un gain de masse est observé.

Les variations de masse observées au cours de cette expérience sont toutes positives, par conséquent, la régénération dans ces conditions, ne permet pas d'oxyder entièrement les solides sulfurés. Ce résultat est confirmé par les diffractogrammes de la Figure 4.25 (présence de la phase ZnS) et l'analyse élémentaire effectuée sur le solide équimolaire régénéré dans ces conditions (7% massique de soufre détecté). La phase cristalline ZnS n'est pas détectée par DRX dans le solide régénéré MP-[Zn/Mo=60/40], peut-être car elle est présente en quantité peu importante ou a été sulfatée en $ZnSO_4$[38,44]. La formation de l'espèce sulfate a été étudiée par spectroscopie infrarouge lors de la régénération du solide sulfuré MP-[Zn/Mo=50/50] par voie oxydante à 500°C. Les résultats de cette étude sont décrits ultérieurement (*Cf.* Chapitre 4, section 3.4.2).

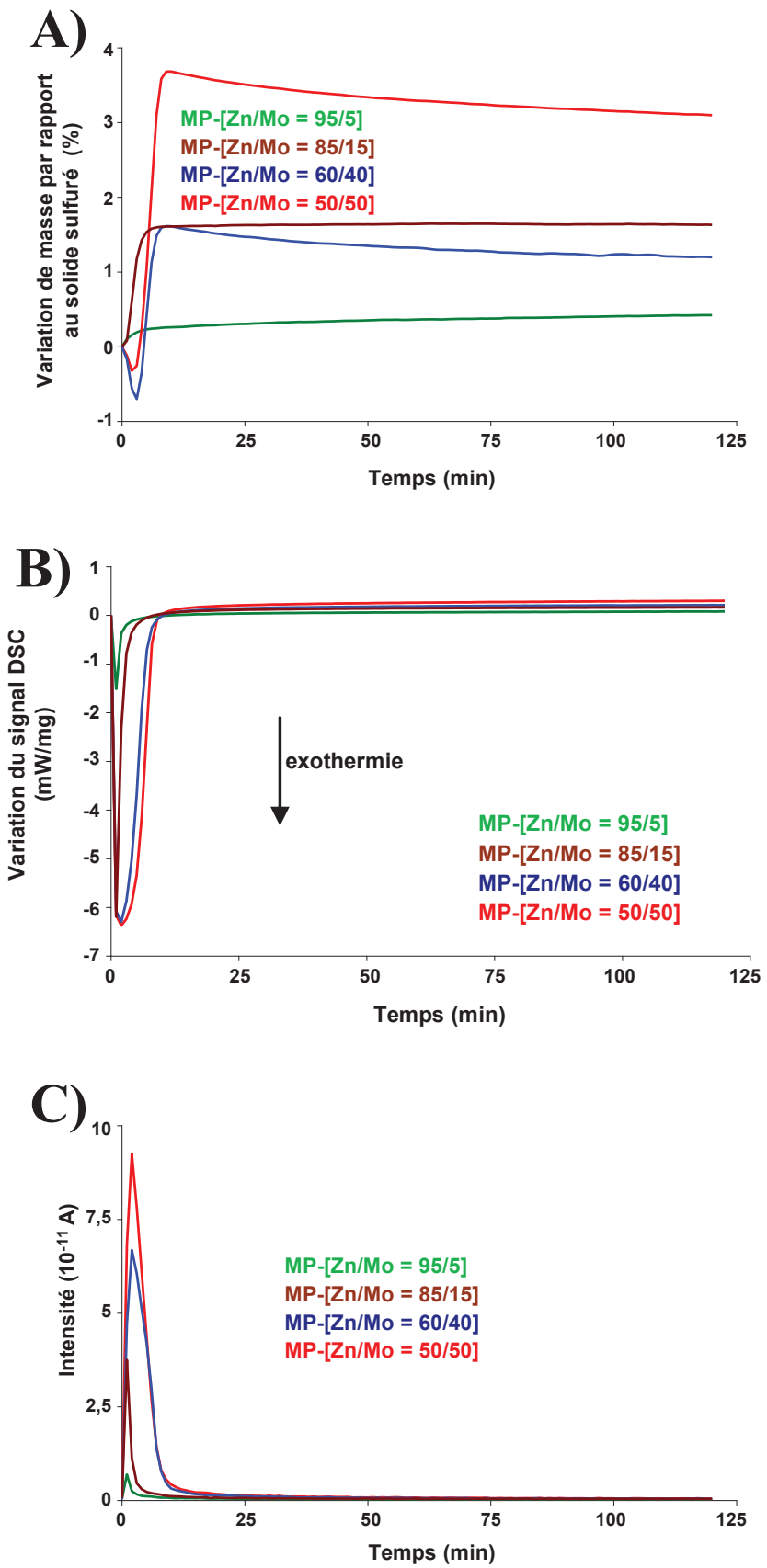


Figure 4.24 : Variations A) de masses mesurées par ATG, B) des signaux DSC et C) des concentrations de SO_2(g) au cours de la régénération en conditions isothermes à 500°C avec le mélange gazeux 5%O_2-N_2 des solides sulfurés MP-[Zn/Mo].

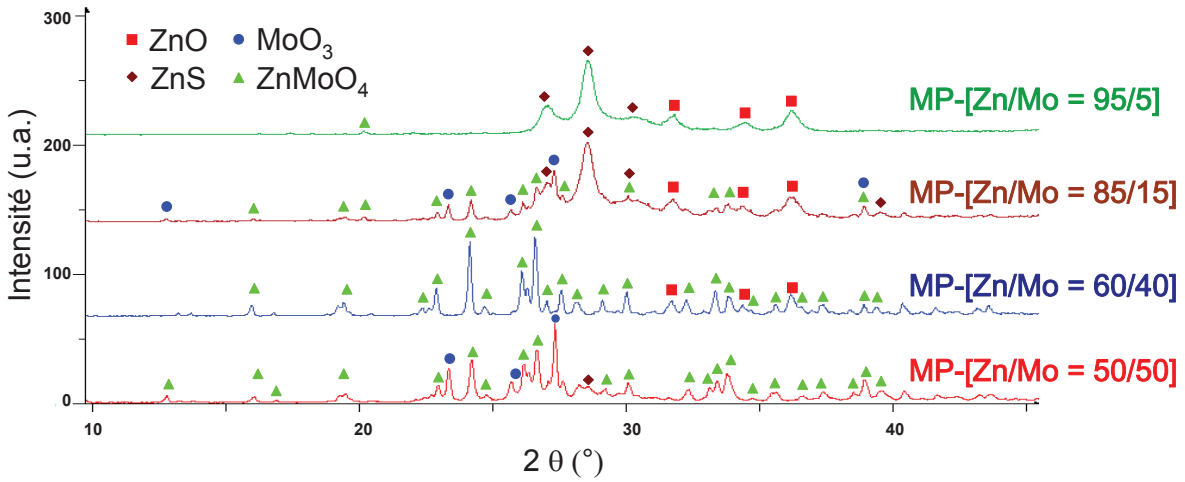


Figure 4.25 : Diffractogrammes des solides MP-[Zn/Mo] régénérés en conditions isothermes à 500°C avec le mélange gazeux 5%O_2-N_2.
Pour des raisons de lisibilité, toutes les raies ne sont pas toutes assignées.

La Figure 4.26 présente deux clichés MEB et une cartographie EDX associée du solide MP-[Zn/Mo=50/50] régénéré par voie oxydante en conditions isothermes à 500°C. Au cours de la caractérisation EDX, l'amas de petites particules, visible sur le cliché du haut, est sorti de la zone cartographiée.

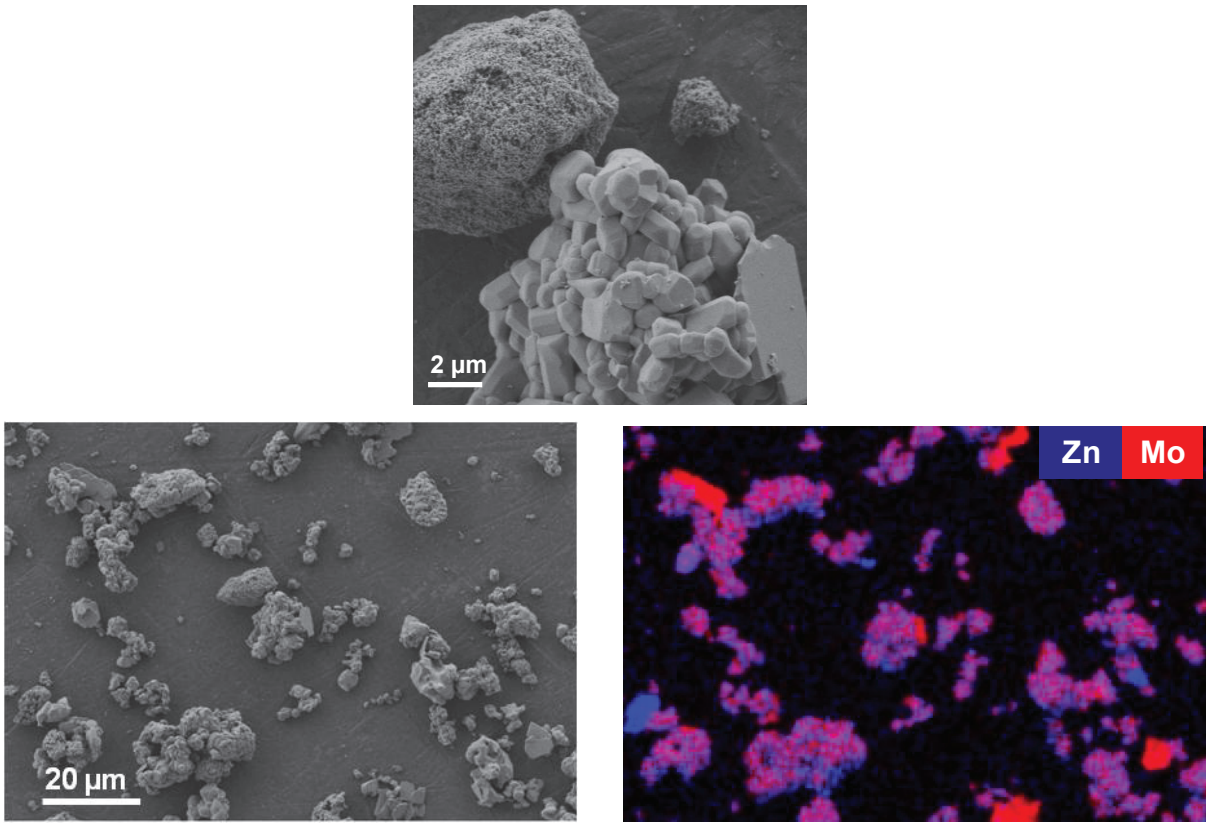


Figure 4.26 : Clichés MEB et cartographie EDX associée du solide équimolaire MP-[Zn/Mo] régénéré en conditions isothermes à 500°C avec le mélange gazeux 5%O_2-N_2.
Les grandissements sont différents, en haut : ×5 000 ; en bas : ×1000.

Trois morphologies, dépendantes de la composition chimique, sont distinguées au sein de l'échantillon. Des grains compacts dont la taille varie de quelques microns à 25 µm environ peuvent être observés. Ils sont constitués de micrograins facettés de dimensions comprises entre 0,5 et 5 µm, et composés de zinc, molybdène et oxygène. Des amas composés de très petites particules riches en zinc et oxygène sont également présents. Enfin, des plaquettes, composées de molybdène et oxygène sont aussi visibles.

A partir des différentes courbes de la Figure 4.24, des caractérisations réalisées sur les solides régénérés, et des résultats obtenus lors de l'étude de la régénération en rampe de température, il est possible de proposer un enchaînement des différentes réactions mises en jeu au cours de la régénération en conditions isothermes à 500°C avec 5%O_2/N_2 des solides sulfurés MP-[Zn/Mo], de rapport molaire Zn/Mo : 50/50 et 60/40.

La formation de SO_2(g), lors de la mise en contact de ces solides sulfurés avec O_2(g), pourrait être causée par les oxydations de MoS_2 en MoO_2 et de ZnS en ZnO. Ces réactions seraient alors à l'origine des pertes de masse initiales visibles sur la Figure 4.24A). Le gain de masse suivant ce premier évènement (entre 4 et 7 minutes) pourrait alors être la conséquence des oxydations de MoO_2 en MoO_3. L'oxydation de ZnS en ZnO ayant lieu à plus haute température que celle de MoS_2 (*Cf.* Chapitre 4, section 3.2), la perte de masse observée jusqu'à la fin de l'expérience semble plutôt liée à l'oxydation de ZnS en ZnO qui réagirait alors avec MoO_3 pour former $ZnMoO_4$. Les valeurs des variations de masses indiquent que ces réactions se produisent simultanément.

Les mêmes réactions sont probablement mises en jeu durant la régénération des deux autres solides sulfurés (rapports molaires Zn/Mo de 85/15 et 95/5), mais leur impact sur la variation de masse est différent. Bien qu'elles aient lieu, les oxydations de MoS_2 en MoO_2 (formation de SO_2(g)) et de ZnS en ZnO (formation de $ZnMoO_4$) ne sont plus mises en évidence par une perte de masse. Par contre, le gain de masse causé par l'oxydation de MoO_2 en MoO_3 et une possible sulfatation de ZnS en $ZnSO_4$[45,46] est toujours visible.

- *Solides sulfurés OM-[Zn/Mo]*

La Figure 4.27 présente les variations de masse mesurée par ATG, du signal DSC et de la quantité de SO_2(g) au cours de la régénération à 500°C par voie oxydante des solides sulfurés OM-[Zn/Mo].

Quel que soit le rapport molaire Zn/Mo, la mise en contact des échantillons avec le gaz oxydant est caractérisée par une rapide perte de masse exothermique et produisant du SO_2(g). L'amplitude de ces trois évènements diminue quand le rapport molaire augmente. Cette perte de masse pourrait être la conséquence des différentes réactions d'oxydation de MoS_2, ZnS (production de SO_2(g)) et de $ZnMoO_3$.

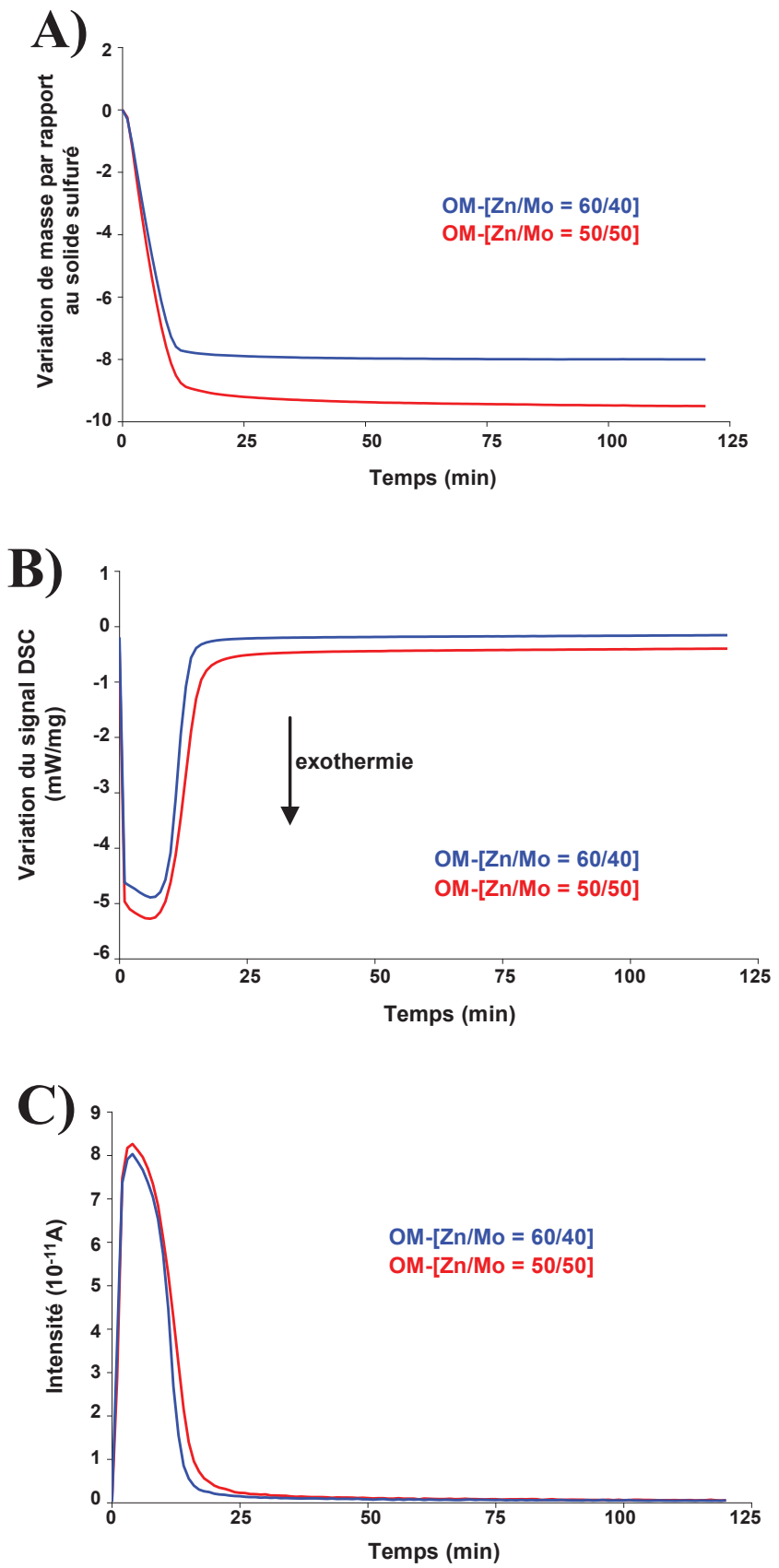


Figure 4.27 : Variations A) de masses mesurées par ATG, B) des signaux DSC et C) des concentrations de SO_2(g) au cours de la régénération en conditions isothermes à 500°C avec le mélange gazeux 5%O_2-N_2 des solides sulfurés O-[Zn/Mo].

Les diffractogrammes de la Figure 4.28 mettent en évidence la présence la seule phase oxyde $ZnMoO_4$ dans le solide équimolaire OM-[Zn/Mo=50/50] régénéré dans les conditions de cette étude. L'absence de soufre dans ce solide est confirmée par l'analyse élémentaire effectuée sur ce solide (la précision sur la mesure est de 0,3% massique de soufre). Dans l'autre solide régénéré, OM-[Zn/Mo=60/40], les phases $ZnMoO_4$ et ZnS sont présentes. Par conséquent, il semble que le rapport molaire Zn/Mo est un effet important sur la régénération du solide.

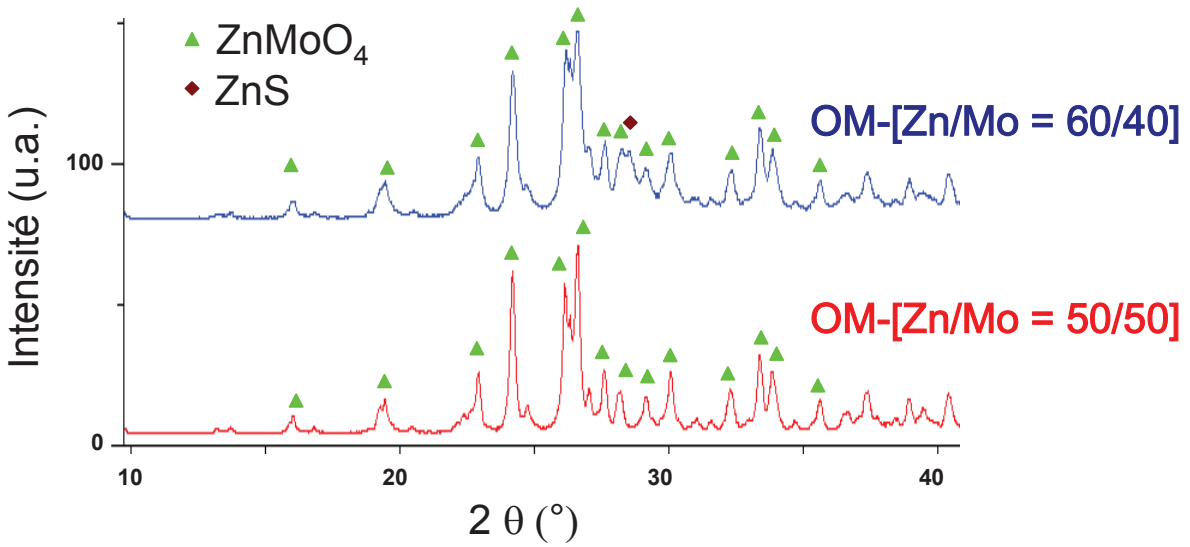


Figure 4.28 : Diffractogrammes des solides régénérés OM-[Zn/Mo] en conditions isothermes à 500°C avec le mélange gazeux 5%O_2-N_2.
Pour des raisons de lisibilité, toutes les raies ne sont pas toutes assignées.

La Figure 4.29 présente deux clichés MEB du solide équimolaire OM-[Zn/Mo=50/50], régénéré par voie oxydante en conditions isothermes à 500°C. Ce solide est constitué de grains et amas de grains plus ou moins compacts dont la taille peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres. Ces grains sont constitués de particules globalement sphériques et inférieures à 100 nm et qui semblent frittées.

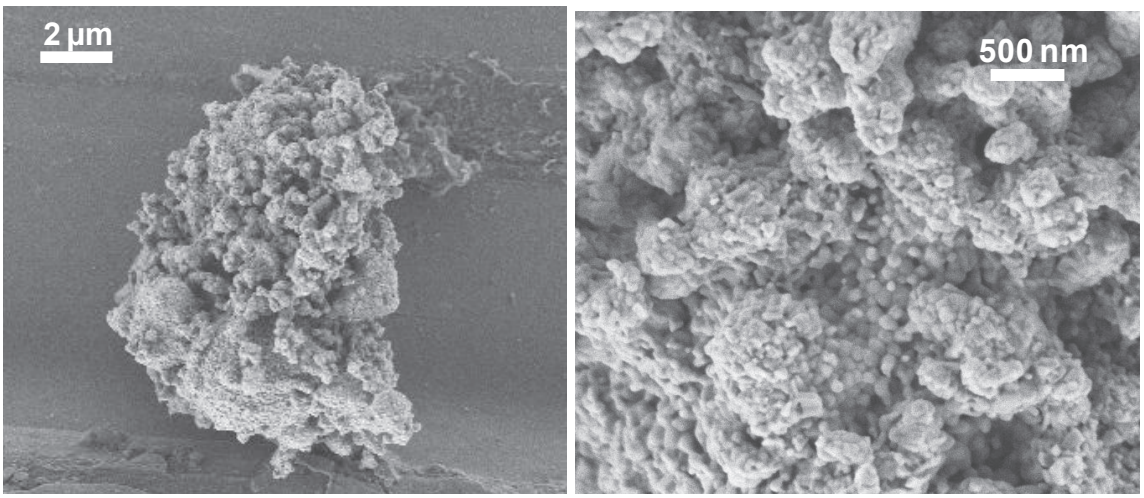


Figure 4.29 : Clichés MEB du solide équimolaire régénéré en conditions isotherme à 500°C avec 5%O_2-N_2, OM-[Zn/Mo=50/50].

Enfin, lors de la régénération par voie oxydante, la formation de phases sulfates n'est pas mise en évidence par les caractérisations réalisées ou les variations de masse mesurée par ATG. Des analyses de spectroscopie infrarouge[38] pourraient en évaluer leur possible formation.

3.3.3 Conclusions

Dans les conditions de régénération étudiées (isothermes à 500°C avec le mélange gazeux 5%O_2-N_2), cette série d'expérience met en évidence l'importance du rôle du molybdène et du mode de synthèse dans l'oxydation de ZnS. Les phases sulfurées ne sont plus observées uniquement après la régénération par voie oxydante du solide équimolaire sulfuré OM-[Zn/Mo=50/50]. Les caractérisations menées sur ce solide régénéré ne mettent pas en évidence la présence de soufre, et seule la phase cristalline $ZnMoO_4$ est détectée par DRX.

Si les différentes réactions impliquées dans l'oxydation de ces solides peuvent être déduites des résultats précédemment obtenus, les expériences menées par ATG-DSC ne permettent pas d'établir avec certitude l'enchaînement de réactions mises en jeu durant la régénération des solides sulfurés. C'est pourquoi des analyses *in-situ* ont été réalisées afin de mieux appréhender le mécanisme réactionnel mis en jeu au cours de la régénération par voie oxydante à 500°C des solides équimolaires sulfurés.

3.4 Étude des réactions mises en jeu lors de la régénération par voie oxydante en conditions isothermes à 500°C des solides sulfurés équimolaires

Cette étude a été réalisée sur des solides sulfurés équimolaires issus de l'oxyde mixte synthétisé par "chamottage-broyage", OM-[Zn/Mo=50/50], et du mélange physique de phases MP-[Zn/Mo=50/50]. Les techniques mises en œuvre sont la DRX *in-situ*, les spectroscopies XAS au seuil K du molybdène et infrarouge (DRIFT)

Pour des raisons techniques, les expériences de DRX *in-situ* et DRIFT ont été menées sur des échantillons sulfurés en thermobalance pendant 12h avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2, et les protocoles sont similaires (appareil et procédures) à ceux suivis durant l'étude de la sulfuration a été suivi (*Cf.* section 2.3.1).

3.4.1 Protocoles des analyses *in-situ* de la régénération par voie oxydante en condition isotherme à 500°C

- *Spectroscopie IR : DRIFT*

Les propriétés de sulfuration n'ont pas été étudiées par DRIFT, l'appareil d'analyse n'étant pas conçu pour l'utilisation de gaz corrosifs, tel H_2S(g). L'objectif de cette étude est de mettre en évidence la potentielle formation d'espèces sulfates à la surface des particules sulfurées au cours de la régénération.

Le temps d'acquisition d'un spectre (entre 2200-650 cm^{-1}) est d'environ 1 minute, c'est pourquoi, les analyses sont effectuées en continu. Un schéma du protocole est représenté sur la Figure 4.30. Les échantillons ont été chauffés sous Ar (50 mL/min) jusqu'à la température de régénération de 500°C avec une rampe de 5°C/min. Une fois la température stabilisée, l'étude débute lors de l'introduction du mélange gazeux Air/Ar. Ce mélange est effectué de façon à obtenir une composition de gaz oxydant de 5%O_2-(N_2/Ar), avec un débit total de 65 mL/min, pendant 2h à 500°C.

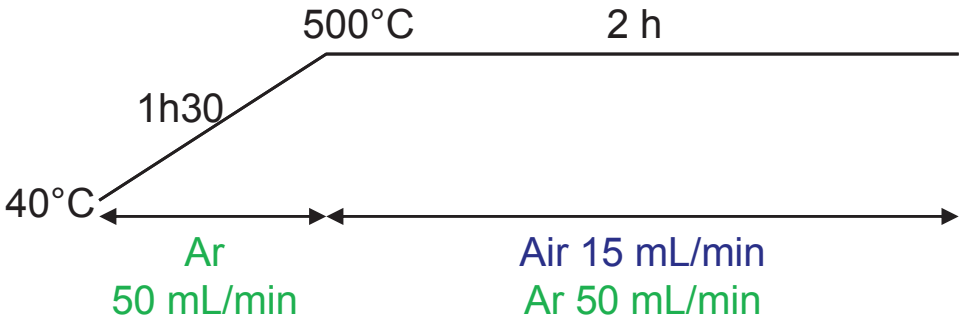


Figure 4.30: Protocole suivi durant l'étude par DRIFT de la régénération par voie oxydante à 500°C des solides équimolaires.

En plus de ces deux échantillons, différents matériaux de références ont été analysés. L'ensemble des spectres et des résultats sont présentés en Annexe 2. Les Figures A2.1, A2.2 et A2.3 réprésentent donc les spectres à 25°C des solides suivants : MoS_2, MoO_2, MoO_3, Mo_4O_{11}, ZnO, ZnS, $ZnSO_4$, et les solides sulfurés équimolaires MP-[Zn/Mo=50/50] et OM-[Zn/Mo=50/50].

- *Diffraction des Rayons X*

Le gaz réactif, de l'air, est envoyé pendant un temps déterminé avant d'inerter le milieu réactionnel avec N_2(g) et de permettre l'acquisition des données. Pour le suivi de la régénération des deux solides équimolaires sulfurés, les trempes sont effectuées après 2, 4, 6, 10, 15, 20 et 30 minutes de temps de contact cumulé avec le gaz oxydant. Ces temps ont été choisis suite aux résultats obtenus au cours de l'étude par ATG et présentée précédemment (*Cf.* Figures 4.24 et 4.27).

- *Spectroscopie XAS au seuil K du molybdène*

Les expériences de XAS ont été réalisées sur des échantillons sulfurés *in-situ*. Le protocole suivi lors de la sulfuration de ces deux solides a été décrit précédemment (*Cf.* Chapitre 4, paragraphe 2.3.1) : à 350°C, avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2 pendant 180 minutes (MP-[Zn/Mo=50/50]) et 135 minutes (OM-[Zn/Mo=50/50]).

Après l'étape de sulfuration, l'atmosphère est inertée sous N_2(g). Après 30 minutes, la température est augmentée jusqu'à 500°C pendant 2h. Une fois la température stabilisée, le mélange oxydant, ici 5%O_2-N_2, est introduit dans la cellule. Dans le cas de la spectroscopie XAS au seuil K du molybdène (20000 eV)[24], le temps d'acquisition d'un spectre (0,5 seconde) est court par rapport aux phénomènes

observés, le suivi de la régénération des échantillons sulfurés est donc réalisé en continu. Des solides de référence ont aussi été analysés par spectroscopie XAS. Ces solides ont été décrits dans la section 2.3.1, et les spectres sont présents en Annexe 2.

3.4.2 Suivi *in-situ* de la régénération par voie oxydante en condition isotherme à 500°C

Les résultats des différentes caractérisations réalisées ne peuvent être comparés que qualitativement. En effet, la proportion de O_2(g) dans le gaz oxydant est différente et est susceptible d'impacter la cinétique des réactions ayant lieu lors de la régénération. De plus, la technologie des cellules mises en œuvre n'est pas la même pour les trois méthodes de caractérisation. Ainsi, dans les cellules de DRX in-situ et de spectroscopie XAS, la technologie utilisée est celle du lit traversé, dans celle de DRIFT, il s'agit d'un lit léché. Enfin, les quantités de solide mises en œuvre sont très différentes, entre 150 et 200 mg pour la DRX *in-situ* et la DRIFT, entre 10 et 15 mg lors des expériences de XAS.
Cependant les phénomènes physico-chimiques et les enchaînements réactionnels mis en œuvre sont les mêmes et, en comparant les résultats des expériences, nous avons cherché à les identifier.

- *Suivi de la régénération, par voie oxydante à 500°C, du solide sulfuré issu du mélange physique de phases, MP-[Zn/Mo=50/50]*

La Figure 4.31 présente l'évolution, en fonction du temps de régénération, des spectres infrarouge entre 1500 et 650 cm^{-1} au cours de la régénération de l'échantillon sulfuré en thermobalance MP-[Zn/Mo=50/50] en conditions isothermes à 500°C avec le mélange gazeux 5%O_2-(N_2/Ar).

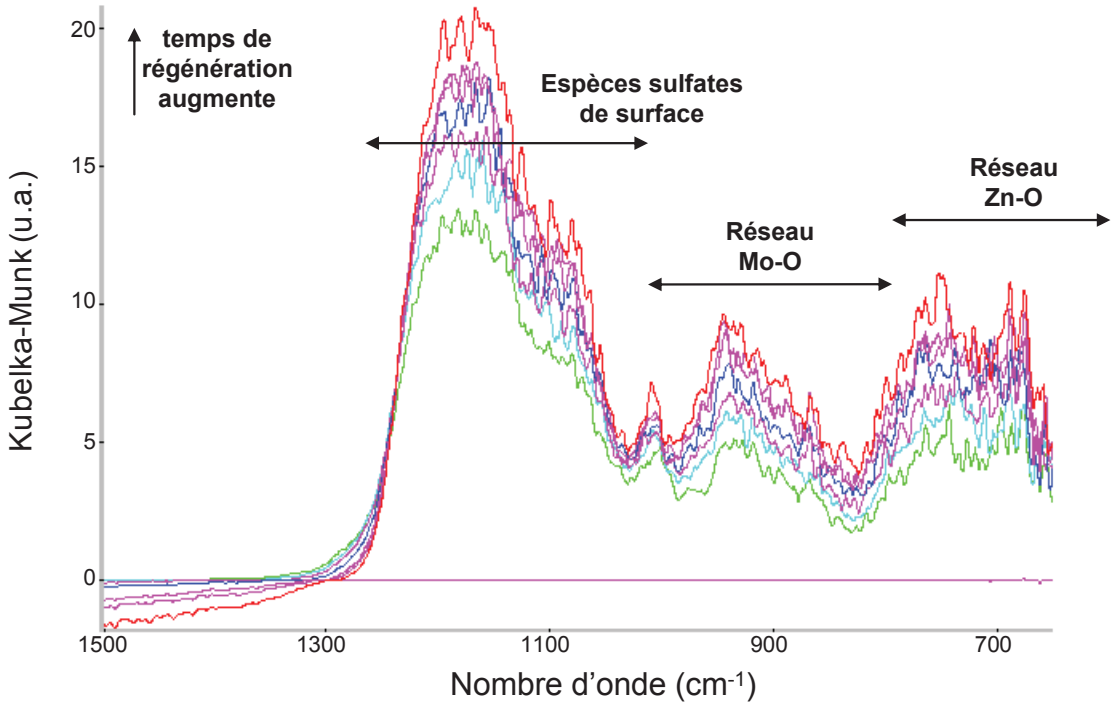


Figure 4.31 : Évolution des spectres infrarouge au cours de la régénération du solide sulfuré MP-[Zn/Mo=50/50] en conditions isothermes à 500°C sous flux Air/Ar dans la zone 1500-650 cm^{-1}. Pour des raisons de lisibilité, tous les spectres ne sont pas représentés.

Au cours de cette expérience, l'apparition de bandes d'absorption très intenses vers 1171 et 1089 cm^{-1} met en évidence la formation très rapide d'espèces sulfates de surface[23]. En comparant ces spectres à ceux des échantillons de référence (*Cf* Annexe 2), la formation du réseau Mo-O[47,48] est alors mise en évidence *via* l'apparition de bandes à 1008 et 943 cm^{-1}. Ce réseau est caractéristique des phases MoO_3 et $ZnMoO_4$. Enfin, la formation du réseau Zn-O[47] est également observée avec une bande centrée sur 748 cm^{-1}.

La Figure 4.32 présente les évolutions, en fonction du temps de régénération, des spectres QXANES et de la répartition des phases contenant du molybdène au cours de l'étude par spectroscopie XAS de la régénération du solide MP-[Zn/Mo=50/50] sulfuré *in-situ*. La Figure 4.32 permet également de visualiser l'évolution des diffractogrammes, en fonction du temps de régénération, par DRX *in-situ* au cours de la régénération par voie oxydante du solide sulfuré en thermobalance MP-[Zn/Mo=50/50.

L'évolution des spectres QXANES au cours de la régénération met en évidence le déplacement de la valeur de seuil vers des énergies plus élevées et l'apparition d'un préseuil entre 20006 et 20011 eV. Ce préseuil peut être attribué à la transition 1*s*-4*d* caractéristique des atomes de molybdène dans un environnement octaédrique[26-28], tel que dans les phases oxydes MoO_3 et $ZnMoO_4$. Après 120 minutes d'expérience, le solide contient 46% de MoO_3 et 54% $ZnMoO_4$.

Comme le confirment les évolutions de la répartition des phases contenant du molybdène et les diffractogrammes, au cours de la régénération par voie oxydante, MoS_2 est oxydé en MoO_2 puis MoO_3[39,49,50]. L'oxydation de la phase ZnS se traduit par la formation de la phase mixte $ZnMoO_4$, qui semble débuter avec l'oxydation de MoO_2 en MoO_3. La phase ZnO n'étant pas observée, il est probable que $ZnMoO_4$ soit directement formé lors de l'oxydation de ZnS à proximité de MoO_3.

Cependant, le fait que le solide contienne encore 46% de MoO_3 (spectres QXANES) et que la phase ZnS soit encore détectée par DRX indique que la régénération de ce solide, dans ces conditions, ne permet pas le retour au(x) seule(s) phase(s) oxyde(s).

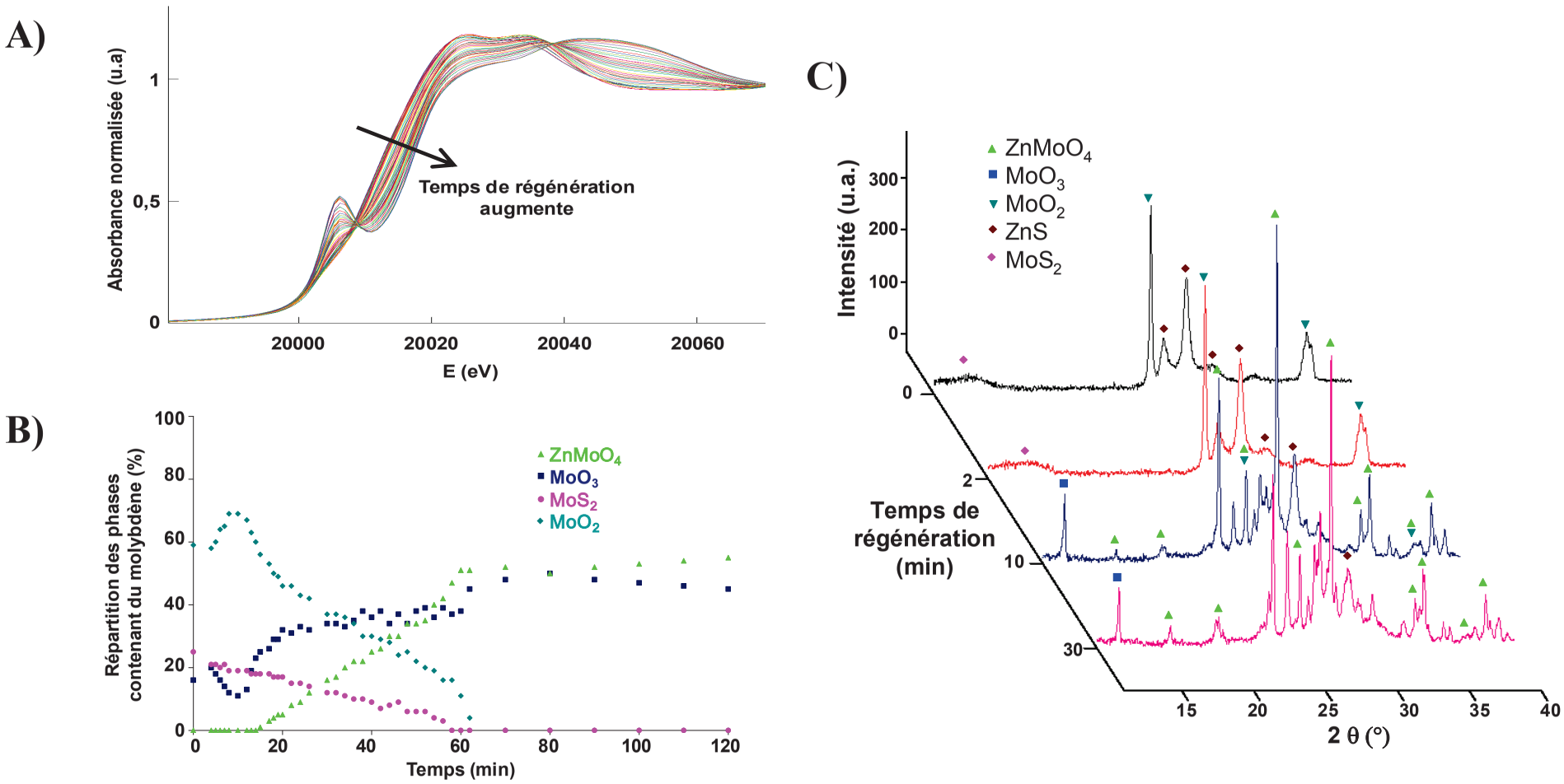


Figure 4.32 : Suivi de la régénération par voie oxydante en conditions isothermes 500°C du solide sulfuré MP-[Zn/Mo=50/50]

A) Évolution des spectres QXANES au seuil K du Mo en fonction du temps de régénération, à 500°C, avec le mélange gazeux 5%O_2-N_2, pendant 2h,

B) Répartition des phases contenant du molybdène en fonction du temps de régénération (courbes calculées à partir des spectres QXANES),

C) Évolution des diffractogrammes en fonction du temps de régénération à 500°C avec des pulses d'air.

Pour des raisons de lisibilité, tous les diffractogrammes ne sont pas présentés et toutes les raies ne sont pas assignées.

- *Suivi de la régénération, par voie oxydante à 500°C d'échantillons sulfurés issus de l'oxyde mixte*
  OM-[Zn/Mo=50/50]

La Figure 4.33 présente l'évolution, en fonction du temps de régénération, des spectres infrarouge au cours de la régénération à 500°C du solide sulfuré en thermobalance OM-[Zn/Mo=50/50] avec le mélange gazeux 5%O_2-(N_2/Ar).

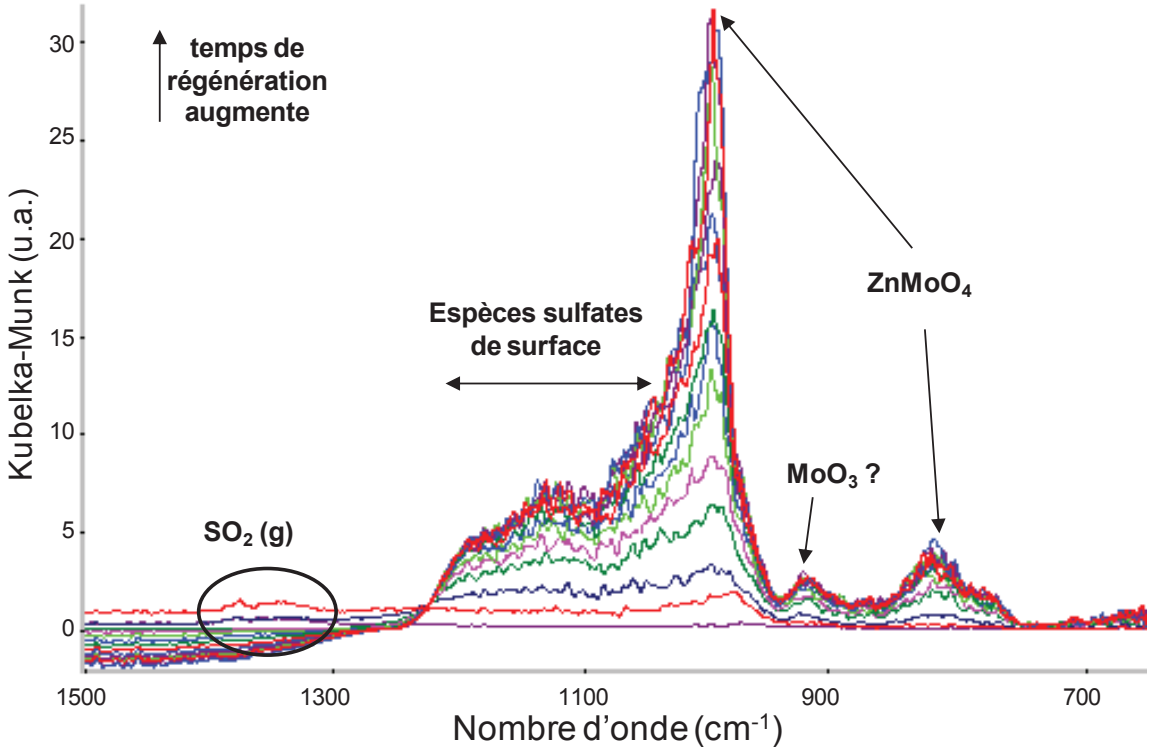


Figure 4.33 : Évolution des spectres infrarouge au cours de la régénération du solide sulfuré OM-[Zn/Mo=50/50] à 500°C sous flux Air/Ar dans la zone 1500-650 cm^{-1}. Pour des raisons de lisibilité, tous les spectres ne sont pas représentés

En comparant ces spectres à ceux des solides de références (*Cf.* Annexe 2), la formation du réseau Mo-O[47,48] est observée. Ce réseau est caractéristique des phases $ZnMoO_4$ (bande 996 et 822 cm^{-1}) et probablement MoO_3 (bande à 996, 921 et 822 cm^{-1}). Un léger décalage est néanmoins observable vers les basses fréquences par rapport au solide sulfuré OM-[Zn/Mo=50/50] (bandes d'absorption à 1011 et 833 cm^{-1}). Ce décalage en fréquence pourrait être causé par une modification du degré d'oxydation du molybdène, de la cristallinité du réseau Mo-O, ou d'une modification de la taille des particules[51]. La formation d'espèces sulfates de surface est également observée[23] *via* l'apparition de bandes larges à 1193 et 1128 cm^{-1}. Compte tenu de la morphologie du solide sulfuré (couronne de ZnS et cœur de MoS_2), et des résultats obtenus sur ZnS (*Cf.* Chapitre 3), la formation d'espèces sulfates de surface semble logique. Cependant, la signature de ces sulfates ne semble pas disparaître, et ceux-ci pourraient donc empêcher l'oxydation complète du solide sulfuré. Enfin, un dégagement de SO_2(g)[51], caractérisé

par une bande large entre 1400 et 1300 cm^{-1}, semble être présent. Il pourrait indiquer que la régénération est toujours en cours.

La Figure 4.34 présentent les évolutions, en fonction du temps de régénération, des spectres QXANES et de la répartition des phases contenant du molybdène au cours de l'étude par spectroscopie XAS de la régénération du solide OM-[Zn/Mo=50/50] sulfuré *in-situ*. L'évolution, en fonction du temps de régénération, des diffractogrammes au cours de l'étude par DRX *in-situ* de la régénération par voie oxydante du solide sulfuré en thermobalance OM-[Zn/Mo=50/50] est également représentée sur la Figure 4.34.

L'évolution des spectres QXANES au cours de la régénération met en évidence le déplacement de la valeur de seuil vers des énergies plus élevées et l'apparition d'un préseuil entre 20006 et 20011 eV. Ce préseuil peut être attribué à la transition 1*s*-4*d* caractéristique des atomes de molybdène dans un environnement octaédrique[26-28], tel que dans la phase oxyde $ZnMoO_4$. En accord avec les diffractogrammes obtenus par DRX *in-situ*, et contrairement à ce qui est observé dans les même conditions pour le solide sulfuré MP-[Zn/Mo=50/50], la phase MoO_3 n'est pas détectée. Après 120 minutes d'expérience le solide contient encore 82% de $ZnMoO_4$, 10% de $ZnMoO_3$ et 8% MoO_2.

Comme le confirment les évolutions de la répartition des phases contenant du molybdène et les diffractogrammes, MoS_2 est oxydé en MoO_2[39] et $ZnMoO_3$ en $ZnMoO_4$. La proportion de la phase $ZnMoO_3$ diminue alors que celle de MoO_2 augmente (jusqu'à 25 minutes). Puis leur proportions relatives semblent rester constantes jusqu'à la disparition complète de la phase MoS_2 (entre 25 et 50 minutes). Enfin, la proportion de ces deux phases diminue. Ces évolutions semblent montrer qu'il y a compétition entre les réactions de formation de MoO_2 (à partir de MoS_2), de formation de $ZnMoO_3$ (à partir de MoO_2) et de formation de $ZnMoO_4$ (à partir de $ZnMoO_3$). La formation de $ZnMoO_3$ serait donc la conséquence de la réaction entre MoO_2 et ZnO. Cependant, cette dernière phase n'est pas observée, il serait donc possible que ZnS, MoO_2 et O_2(g) réagissent ensemble pour former la phase mixte $ZnMoO_3$.

Lors de l'étude par DRX *in-situ*, seule la phase mixte $ZnMoO_4$ est détectée à l'issue de l'expérience de régénération. Par contre, lors de l'étude par spectroscopie XAS, le solide final est encore composé des phases $ZnMoO_3$ et MoO_2, indiquant que l'oxydation du solide sulfuré n'est pas achevée. Elle semble même cinétiquement limitée après 80 minutes, dans les conditions de l'étude par spectroscopie XAS. La formation des espèces sulfates de surface pourrait expliquer ce ralentissement de la cinétique. En effet, cette phase dense peut empêcher la diffusion de l'oxygène vers la couche de $ZnMoO_3$ et vers le cœur de MoO_2 du solide[52]. Les différences observées entre ces résultats mettent en évidence l'impact des conditions de l'étude sur la régénération du solide sulfuré.

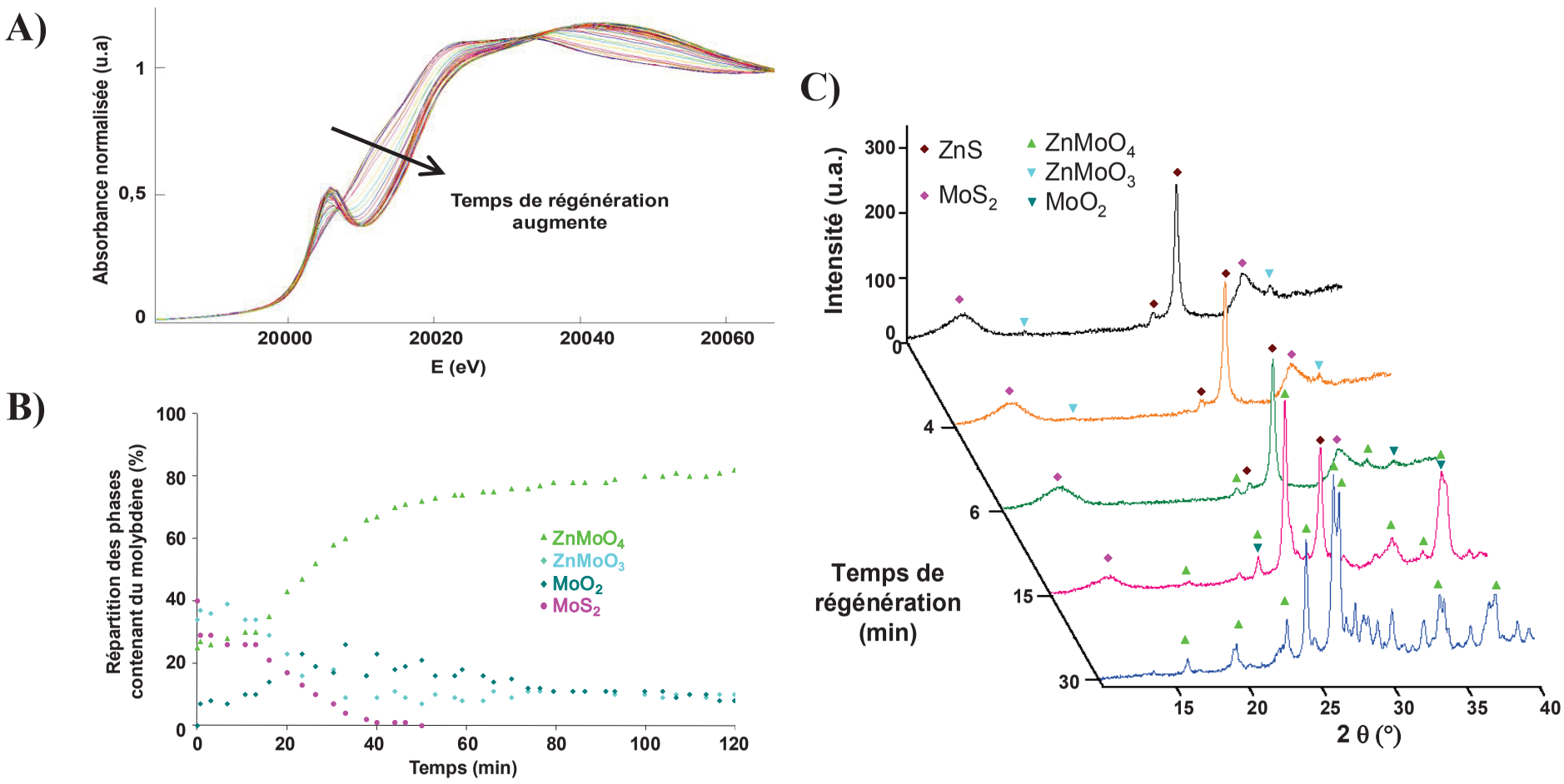


Figure 4.34 : Suivi de la régénération par voie oxydante à 500°C d'échantillons sulfurés de OM-[Zn/Mo=50/50].

A) Évolution des spectres QXANES au cours de la régénération avec le mélange gazeux 5%O_2-N_2 du solide OM-[Zn/Mo=50/50] sulfuré in-situ,

B) Répartition des phases contenant du molybdène au cours de la régénération (résultat obtenu à partir de l'évolution des spectres QXANES),

C) Évolution des diffractogrammes au cours de la régénération, par pulse d'air du solide sulfuré OM-[Zn/Mo=50/50],

Pour des raisons de lisibilité, tous les diffractogrammes ne sont pas présentés et toutes les raies ne sont pas assignées.

3.5 Proposition d'enchaînements réactionnels lors de la régénération par voie oxydante en conditions isothermes à 500°C

A partir de ces expériences, il est possible de proposer les enchaînements réactionnels mis en jeu au cours de la régénération par voie oxydante en conditions isothermes à 500°C, des solides équimolaires sulfurés.

Pour le solide sulfuré issu du mélange physique de phases, MP-[Zn/Mo=50/50], l'enchaînement réactionnel suivant peut être proposé[1] :

$$MoS_2(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow MoO_2(s) + 2\ SO_2(g),\ \Delta_rH = -302\ kJ.mol^{-1}\ de\ O_2(g)$$

$$\text{Puis } 2\ MoO_2(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ MoO_3(s),\ \Delta_rH = -311\ kJ.mol^{-1}\ de\ O_2(g)$$

$$2\ ZnS(s) + 2\ MoO_3(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ ZnMoO_4 + 2\ SO_2(g),\ \Delta_rH = -370\ kJ.mol^{-1}\ de\ O_2(g)$$

Les deux réactions d'oxydation de MoS_2 en MoO_3 sont exothermiques. Elles s'accompagnent donc d'un dégagement d'énergie thermique susceptible d'initier localement la régénération de ZnS dès 500°C, en contribuant à favoriser la cinétique de la réaction thermiquement activée. Cependant, la formation d'espèces sulfates de surface (caractérisées par DRIFT) et le présence de la phase ZnS (détectée par DRX) indiquent que le retour à d'unique(s) phase(s) oxyde(s), pour ce solide sulfuré, n'est pas possible dans les conditions de l'étude.

Pour le solide sulfuré issu du solide synthétisé par "chamottage-broyage", OM-[Zn/Mo=50/50], l'enchaînement tel que le suivant peut être proposé[1] :

$$MoS_2(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow MoO_2(s) + 2\ SO_2(g),\ \Delta_rH = -302\ kJ.mol^{-1}\ de\ O_2(g)$$

$$2\ ZnMoO_3(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ ZnMoO_4(g),\ \text{pas de donnée thermodynamique sur } ZnMoO_3$$

$$\text{Puis } 2\ ZnS(s) + 2\ MoO_2(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ ZnMoO_3(s) + 2\ SO_2(g)$$

$$2\ ZnMoO_3(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ ZnMoO_4(s)$$

L'enchaînement réactionnel proposé est similaire à celui mis en œuvre au cours de la régénération du solide équimolaire sulfuré, MP-[Zn/Mo=50/50]. L'énergie thermique, générée par les réactions exothermiques d'oxydation de MoS_2 et $ZnMoO_3$, est susceptible d'accélérer la cinétique d'oxydation de ZnS thermiquement activée. Cette réaction se traduit par la formation de la phase mixte $ZnMoO_3$, qui s'oxyde en $ZnMoO_4$. Cet effet est d'autant plus important que ces deux réactions sont également exothermiques.

Dans les conditions de l'étude par DRX *in-situ* (pulses d'air), le retour à une phase oxyde unique, ici $ZnMoO_4$, est possible. A la fin de l'étude par spectroscope XAS, la composition du solide indique que les réaction d'oxydation de toutes les phases présentes ne sont pas achevées et semblent cinétiquement limitées, peut-être à cause de la formation des espèces sulfates de surfaces qui limiterait la diffusion de

l'oxygène[52]. Les conditions expérimentales peuvent donc avoir un impact sur la régénération du solide sulfuré OM-[Zn/Mo=50/50].

3.6 Conclusions de l'étude de la régénération par voie oxydante en conditions isothermes à 500°C des solides équimolaires sulfurés

Seule la régénération par voie oxydante, en conditions isothermes à 500°C, de l'oxyde mixte équimolaire sulfuré OM-[Zn/Mo=50/50] permet un retour à une phase oxyde équivalente à celle de l'oxyde mixte de départ. En effet, seule la phase oxyde $ZnMoO_4$ est détectée par DRX et l'absence de soufre est mise en évidence par l'analyse élémentaire. Les variations de masses observées et les caractérisations par DRX indiquent qu'une phase soufrée (ZnS, $ZnSO_4$) est encore présente dans tous les autres solides régénérés.

Les analyses *in-situ* (DRX, XAS et DRIFT) menées ont permis de proposer des enchaînements réactionnels mis en jeu lors de la régénération des deux solides équimolaires sulfurés. Bien que les solides soient différents, les enchaînements réactionnels supposés sont assez similaires. Ainsi, l'oxydation exothermique des composés à base de molybdène libère de l'énergie thermique. Celle-ci serait susceptible d'initier la régénération de ZnS en accélérant la cinétique de cette réaction thermiquement activée. Elle pourrait également participer à la décomposition des phases sulfates de surface, caractérisées par DRIFT). Cette régénération se concrétise par la formation de $ZnMoO_4$ *via* des réactions de ZnS avec O_2(g) et MoO_3 (solide sulfuré MP-[Zn/Mo]) ou MoO_2 (solide sulfuré OM-[Zn/Mo]). La différence entre les deux solides est principalement d'ordre texturale.

La Figure 4.35 représente un schéma de l'enchaînement réactionnel proposé durant la régénération du solide sulfuré, issu du solide obtenu par mélange physique de phases, MP-[Zn/Mo=50/50].

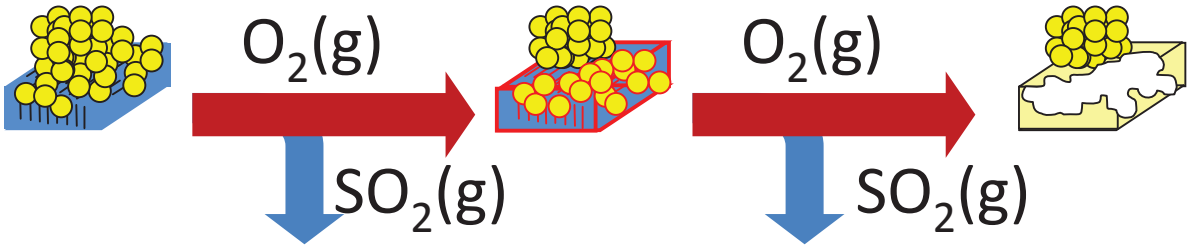


Figure 4.35 : Schéma de l'enchaînement réactionnel mis en jeu durant la régénération du solide sulfuré MP-[Zn/Mo=50/50]
ZnS : particules jaune foncé, MoO_2 : bloc bleu, MoS_2 : traits noirs,
Énergie thermique : traits rouges, MoO_3 : formes jaune pâle, $ZnMoO_4$: formes blanches.

Ce solide est constitué de particules de ZnS agrégés sous forme d'amas ou déposées autour de particules de composés de molybdène MoO_2 et MoS_2. **Les propriétés texturales de ce solide sulfuré ne permettent donc pas d'optimiser l'utilisation de l'énergie thermique, générée par les oxydations des composés contenant du molybdène, pour la réoxydation de ZnS et la formation de MoO_3 et $ZnMoO_4$.** Par conséquent, une partie de ZnS n'est pas convertie en oxyde.

La Figure 4.36 représente un schéma de l'enchaînement réactionnel mis en jeu durant la régénération du solide sulfuré, issu du solide obtenu par mélange physique de phases, OM-[Zn/Mo=50/50]. Le solide sulfuré issu de OM-[Zn/Mo=50/50] est, quant à lui, constitué d'une couronne de ZnS et d'un cœur de MoS_2 avec de rares zones de $ZnMoO_3$. **Les propriétés texturales de ce solide pourraient permettre une utilisation optimisée de l'exothermie des réactions d'oxydation des composés contenant du molybdène et, par conséquent, elles en faciliteraient la régénération. En effet, l'ensemble de l'énergie thermique, générée par l'exothermie des réactions d'oxydation de MoS_2 en MoO_2 et de $ZnMoO_3$ en $ZnMoO_4$, serait évacuée à travers la couche de ZnS, initiant ainsi la réaction de formation de $ZnMoO_3$ puis $ZnMoO_4$ à l'interface Zn/Mo.** Elle pourrait potentiellement contribuer à décomposer les espèces sulfates de surfaces.

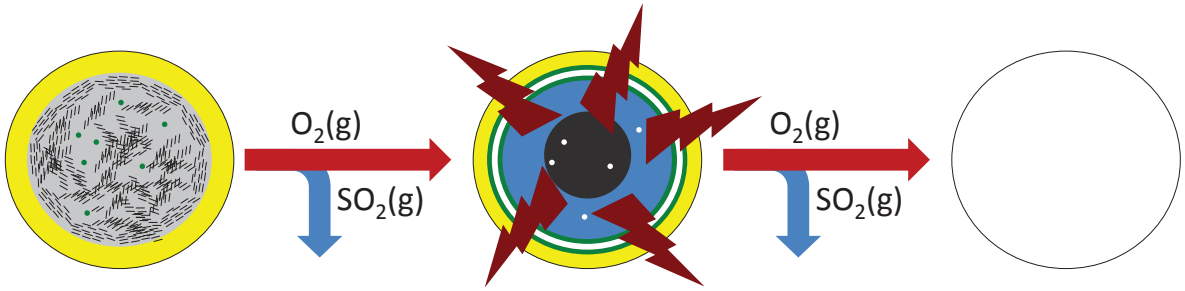


Figure 4.36 : Schéma de l'enchaînement réactionnel mis en jeu durant la régénération du solide sulfuré OM-[Zn/Mo=50/50]
ZnS en jaune foncé, MoS_2 en traits noirs sur fond gris, $ZnMoO_3$ en vert, MoO_2 en bleu, $ZnMoO_4$ en blanc, Énergie thermique : éclairs rouges.

4 Conclusions

Après avoir identifié les oxydes MoO_3 et le ZnO comme ayant des propriétés très différentes et potentiellement complémentaires, ce chapitre a permis de montrer l'intérêt de les combiner afin d'étudier les oxydes composés. Cette étude a été réalisée à l'aide de différents types d'analyses et caractérisations, comme la thermogravimétrie, la diffraction des rayons X, des analyses élémentaires, les microscopies électroniques à balayage et en transmission associées à des cartographies EDX et EFTEM, et des analyses *in-situ* : DRX, spectroscopie XAS et infrarouge (DRIFT).

Les solides étudiés sont soit obtenus *via* un mélange physique de phases, MP-[Zn/Mo], soit synthétisés par "chamottage-broyage", OM-[Zn/Mo]. Différents rapports molaires ont également été étudiés. Les

oxydes MP-[Zn/Mo] sont constitués de particules de ZnO déposées autour de celles de MoO_3. Les oxydes OM-[Zn/Mo] sont constitués de particules frittées de dimensions inférieures à 500 nm et la phase mixte $ZnMoO_4$ est la seule détectée.

L'étude de la sulfuration a mis en évidence les différences de réactivité entre les deux types d'oxydes composés étudiés.
La réactivité des solides MP-[Zn/Mo] est sensiblement la même que celles des deux oxydes, ZnO et MoO_3, considérés séparément. ZnO se sulfure pour former des particules de ZnS agrégés en amas ou déposées à la surface de particules micrométriques de MoS_2 (en surface) et MoO_2 (à cœur). Dans les solides OM-[Zn/Mo], la démixtion de la phase $ZnMoO_4$ conduit à la formation d'un solide constitué d'une croûte de ZnS, et d'un cœur de MoS_2 contenant de rares zones de $ZnMoO_3$.

La régénération par voie oxydante en rampe de température permet le retour au(x) phase(s) oxyde(s) (MoO_3 et/ou $ZnMoO_4$) pour tous les solides sulfurés. **Un abaissement de la température de chauffe au cours de la régénération, par rapport au solide ZnS régénéré sous 5%O_2-N_2** (*Cf.* Chapitre 3)**, est constaté. Cet abaissement est de 130°C, à 470°C, pour les solides sulfurés MP-[Zn/Mo]. Pour les solides sulfurés OM-[Zn/Mo], il est de 170°C, à 430°C.**
Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'exothermie des réactions d'oxydation des composés contenant du molybdène (MoS_2, MoO_2 et $ZnMoO_3$). Cet apport d'énergie thermique pourrait initier localement l'oxydation de ZnS, en accélérant la cinétique de la réaction thermiquement activée. Cet effet positif, lié à l'ajout de molybdène, n'est visible que pour les solides ayant certains rapports molaires Zn/Mo (50/50 ou 60/40). Pour ceux ayant un rapport molaire Zn/Mo de 85/15 ou 95/5, la probable mauvaise dispersion des phases contenant du molybdène peut expliquer le fait que l'abaissement de la température de chauffe ne soit pas observé. L'oxydation de ZnS débutant à moins de 500°C, une étude de la régénération par voie oxydante en conditions isothermes, à 500°C, a donc aussi été effectuée.

Après la régénération par voie oxydante en conditions isothermes à 500°C, seul le solide équimolaire régénéré OM-[Zn/Mo=50/50] est constitué d'une phase oxyde équivalente à celle de l'oxyde départ, $ZnMoO_4$. L'absence de soufre est également mise en évidence par l'analyse élémentaire. Les variations de masses observées et les caractérisations par DRX indiquent qu'une phase soufrée (ZnS, $ZnSO_4$) est encore présente dans tous les autres solides régénérés. Les analyses *in-situ* réalisées pour l'étude des enchaînements réactionnels mis en jeu au cours de la régénération en conditions isothermes à 500°C, ont permis de vérifier l'importance des phases contenant du molybdène : MoS_2, MoO_2 et $ZnMoO_3$.

Au cours de la régénération par voie oxydante, à 500°C, les phases contenant du molybdène s'oxydent et dégagent de l'énergie thermique susceptible d'initier la réaction d'oxydation de ZnS, en accélérant la cinétique de cette réaction thermiquement activée. Cet enchaînement est similaire pour les deux types de solides sulfurés étudiés. Cependant, la configuration du solide sulfuré OM-[Zn/Mo=50/50], pourrait permettre une meilleure utilisation de cette énergie thermique et d'aboutir, selon les conditions de l'étude, au retour à la seule phase mixte $ZnMoO_4$.

Le solide OM-[Zn/Mo=50/50] semble donc régénérable dès 500°C dans un dispositif d'ATG. Cependant, dans la perspective d'une utilisation industrielle future, ce solide doit pouvoir conserver sa réactivité et ses propriétés texturales et structurales au cours de plusieurs cycles. C'est pourquoi, dans le prochain chapitre, nous allons étudier effets du cyclage sur sa réactivité.

5 Références bibliographiques

1. *HSC Chemistry [6.1] Outotec Research,* 2007
2. Vidal, J. *Thermodynamique : Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière;* Ed. Technip: Paris, 1997; Vol. 1.
3. Sick, G.; Schwerdtfeger, K. *Materials Science and Technology* **1986,** *2* (2), 159-164.
4. Sick, G.; Schwerdtfeger, K. *Metallurgical and Materials Transactions B* **1987,** *18* (3), 603-609.
5. Tamhankar, S. S.; Hasatani, M.; Wen, C. Y. *Chemical Engineering Science* **1981,** *36* (7), 1181-1191.
6. Sasaoka, E.; Sakamoto, M.; Ichio, T.; Kasaoka, S.; Sakata, Y. *Energy & Fuels* **1993,** *7* (5), 632-638.
7. Li, Z.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997,** *36* (1), 187-196.
8. Focht, G. D.; Ranade, P. V.; Harrison, D. P. *Chemical Engineering Science* **1988,** *43* (11), 3005-3013.
9. Woods, M. C.; Gangwal, S. K.; Harrison, D. P.; Jothimurugesan, K. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1991,** *30* (1), 100-107.
10. Weber, T.; Muijsers, J. C.; van Wolput, J. H. M. C.; Verhagen, C. P. J.; Niemantsverdriet, J. W. *The Journal of Physical Chemistry* **1996,** *100* (33), 14144-14150.
11. Neveux, L.; Chiche, D.; Bazer-bachi, D.; Favergeon, L.; Pijolat, M. *Chemical Engineering Journal* **2012,** *181–182*, 508-515.
12. Liang, M.; Kang, W.; Xie, K. *Journal of Natural Gas Chemistry* **2009,** *18* (1), 110-113.
13. Alonso, L.; Palacios, J. M.; Garcia, E.; Moliner, R. *Fuel Processing Technology* **2000,** *62* (1), 31-44.

14. Alonso, L.; Palacios, J. M. *Chemistry of Materials* **2001,** *14* (1), 225-231.

15. Lew, S.; Sarofim, A. F.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1992,** *31* (8), 1890-1899.

16. Lew, S.; Jothimurugesan, K.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1989,** *28* (5), 535-541.

17. Wang, D.; Yu, J.; Chang, L.; Wang, D. *Chemical Engineering Journal* **2011,** *166* (1), 362-367.

18. Ryu, S. O.; Park, N. K.; Chang, C. H.; Kim, J. C.; Lee, T. J. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004,** *43* (6), 1466-1471.

19. Fonda, E.; Rochet, A.; Ribbens, M.; Barthe, L.; Belin, S.; Briois, V. *Journal of Synchrotron Radiation* **2012,** *19* (3), 417-424.

20. Afanasiev, P. *Comptes Rendus Chimie* **2008,** *11* (1–2), 159-182.

21. Muijsers, J. C.; Weber, T.; Vanhardeveld, R. M.; Zandbergen, H. W.; Niemantsverdriet, J. W. *Journal of Catalysis* **1995,** *157* (2), 698-705.

22. Bezverkhyy, I.; Skrzypski, J.; Safonova, O.; Bellat, J. P. *J. Phys. Chem. C* **2012,** *116* (27), 14423-14430.

23. Siriwardane, R. V.; Poston, J. A.; Evans, G. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1994,** *33* (11), 2810-2818.

24. ESRF . 42 - Molybdenum (Mo). 30-10-2007. 30-7-2012.
Ref Type: Online Source

25. Rochet, A.; Moizan, V.; Pichon, C.; Diehl, F.; Berliet, A.; Briois, V. *Catalysis Today* **2011,** *171* (1), 186-191.

26. Leliveld, R. G.; van Dillen, A. J.; Geus, J. W.; Koningsberger, D. C. *Journal of Catalysis* **1997,** *171* (1), 115-129.

27. Ressler, T.; Jentoft, R. E.; Wienold, J.; Günter, M. M.; Timpe, O. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000,** *104* (27), 6360-6370.

28. Ressler, T.; Timpe, O.; Neisius, T.; Find, J.; Mestl, G.; Dieterle, M.; Schlögl, R. *Journal of Catalysis* **2000,** *191* (1), 75-85.

29. Medici, L.; Prins, R. *Journal of Catalysis* **1996,** *163* (1), 38-49.

30. Cattaneo, R.; Weber, T.; Shido, T.; Prins, R. *Journal of Catalysis* **2000,** *191* (1), 225-236.

31. Tamhankar, S. S.; Bagajewicz, M.; Gavalas, G. R.; Sharma, P. K.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1986,** *25* (2), 429-437.

32. Smigelkas, A. D.; Kirkendall, E. O. *Trans. AIME* **1947,** *171*, 130-142.

33. Grange, P. *Catalysis Reviews* **1980,** *21* (1), 135-181.

34. Szekely, J.; Evans, J. W.; Sohn, H. Y. *Gas-Solid reaction;* Londres: Academic Press ed.; 1976.

35. Seshadri, K. S.; Massoth, F. E.; Petrakis, L. *Journal of Catalysis* **1970,** *19* (2), 95-100.

36. Linstrom, P. J.; Mallard, W. G. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. 2-2-2011.
Ref Type: Online Source

37. Elseviers, W. F.; Verelst, H. *Fuel* **1999,** *78* (5), 601-612.

38. Siriwardane, R. V.; Woodruff, S. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1995,** *34* (2), 699-702.

39. Zivkovic, Z. D.; Sestak, J. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1998,** *53* (1), 263-267.

40. Jothimurugesan, K.; Gangwal, S. K. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1998,** *37* (5), 1929-1933.

41. Jun, H. K.; Koo, J. H.; Lee, T. J.; Ryu, S. O.; Yi, C. K.; Ryu, C. K.; Kim, J. C. *Energy & Fuels* **2003,** *18* (1), 41-48.

42. Jun, H. K.; Lee, T. J.; Kim, J. C. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002,** *41* (19), 4733-4738.

43. Jung, S. Y.; Lee, S. J.; Park, J. J.; Lee, S. C.; Jun, H. K.; Lee, T. J.; Ryu, C. K.; Kim, J. C. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008,** *47* (14), 4909-4916.

44. Siriwardane, R. V.; Woodruff, S. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997,** *36* (12), 5277-5281.

45. Zhao, J. T.; Huang, J. J.; Wei, X. F.; Fang, Y. T.; Wang, Y. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2007,** *35* (1), 65-71.

46. Focht, G. D.; Ranade, P. V.; Harrison, D. P. *Chemical Engineering Science* **1989,** *44* (12), 2919-2926.

47. Nyquist, R. A.; Putzig, C. L.; Kagel, R. O.; Leugers, M. A. *Infrared spectra of inorganic compounds (3800-45 cm^{-1});* 1971.

48. Maugé, F.; Lamotte, J.; Nesterenko, N. S.; Manoilova, O.; Tsyganenko, A. A. *Catalysis Today* **2001,** *70* (1–3), 271-284.

49. Ressler, T.; Wienold, J.; Jentoft, R. E.; Timpe, O.; Neisius, T. *Solid State Communications* **2001,** *119* (3), 169-174.

50. Yoshimura, Y.; Sato, T.; Shimada, H.; Matsubayashi, N.; Imamura, M.; Nishijima, A.; Yoshitomi, S.; Kameoka, T.; Yanase, H. *Energy & Fuels* **1994,** *8* (2), 435-445.

51. Bellamy, L. J. *The infrared spectra of complex molecules;* Methuen & Co LTD: London, 1975.

52. Dunn, J. G. *Thermochimica Acta* **1997,** *300* (1–2), 127-139.

CHAPITRE 5
Perspectives, Mise en forme et Test de cyclage en lite fixe

1 MISE EN FORME ET CARACTERISATION DU SOLIDE 182

2 TEST EN LIT FIXE 182

2.1 Protocole de l'étude 182

2.2 Réactivité de $ZnMoO_4$-MF au cours des cycles en banc de perçage 183

2.3 Évolutions des propriétés texturales 187

3 CONCLUSIONS 188

4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 189

Dans un procédé industriel de désulfuration de gaz de synthèse incluant une étape de régénération, le solide doit pouvoir conserver ses propriétés de sulfuration et de régénération au cours de plusieurs cycles. Par conséquent, dans la perspective d'une application industrielle future, l'étude du cyclage sur les propriétés de sulfuration et de régénération d'un solide mis en forme est nécessaire.

Les conditions de l'étude dépendent du type de réacteur envisagé pour la mise en œuvre du procédé. Les deux technologies les plus étudiées dans le cadre de la désulfuration du gaz de synthèse sont celles dites en lit fixe[1-4] et fluidisé[5-8].
La configuration la plus simple à mettre en œuvre est celle du lit fixe[9,10]. La phase gazeuse traverse un empilement compact et immobile de grains de solide réactif. Dans le cas où l'adsorbant est contenu dans un unique réacteur, on a affaire à un lit fixe adiabatique. Cette technologie comporte toutefois un certain nombre d'inconvénients liés notamment à la difficulté d'évacuer la chaleur réactionnelle et à la non-homogénéité des écoulements à l'échelle du réacteur, la conjonction des deux phénomènes pouvant notamment conduire à la formation de points chauds.
Pour éviter cela, la technologie de réacteur en lit fluidisé peut être envisagée[10,11]. Les particules de solides sont, dans ce cas, placées dans un tube constituant l'enveloppe du réacteur. Une grille placée à la partie basse interdit aux particules de s'écouler vers le bas, alors que le ou les fluides réactionnels sont injectés au-dessous de cette même grille afin de fluidiser le solide. Cette technologie est plus difficile à mettre en œuvre que celle en lit fixe, mais elle présente des avantages : elle permet d'éliminer plus efficacement la chaleur émise par des réactions exothermiques, et lorsqu'il est nécessaire de régénérer fréquemment le solide, elle se prête alors particulièrement bien aux soutirages de solide usé et aux injections de solide frais ou régénéré. L'inconvénient de cette technologie est la nécessaire utilisation de particules résistantes à l'attrition.

Des travaux sur le cyclage sont répertoriés dans la littérature et concernent essentiellement les solides ayant fait l'objet de nombreuses études telle que le titanate de zinc[3,4,12-14]ou la ferrite de zinc[8,14-17]. Au cours des cycles, les différentes études ont mis en évidence une diminution progressive de la capacité de sulfuration[16,17], ou l'altération des propriétés mécaniques[8]. Il semblerait que la variation de la capacité de sulfuration soit liée à la formation de sulfates au cours de la régénération du solide et au frittage. La dégradation des propriétés mécaniques serait liée aux différences de volumes molaires des espèces mises en jeu (oxydes, sulfures et sulfates). Selon les auteurs de deux études, les expansions (durant la sulfuration) et les contractions (durant la régénération) répétées seraient responsables de l'éclatement des matériaux, ce qui est un inconvénient pour les matériaux mis en forme utilisés dans les applications industrielles[18-21].

Afin d'améliorer la tenue au cyclage des solides, les impacts de la mise en forme[22], de l'ajout de promoteur[3,4,12-14] ou des conditions opératoires[14,16] sur la réactivité des solides ont été étudiés. Cependant les facteurs qui influent sur la régénérabilité d'une masse de captation au cours de plusieurs

cycles ne sont pas encore bien compris. Différents groupes de recherche pensent que la réactivité est reliée directement à la surface spécifique ou au volume des pores et, par conséquent, que le frittage durant la régénération à haute température serait la cause de l'altération de la réactivité[23]. D'autre études indiquent, au contraire, que l'augmentation de la surface spécifique n'est pas toujours corrélée à une amélioration des performances[4,12].

Dans le chapitre précédent, il a été montré que l'oxyde mixte équimolaire à base de zinc et molybdène, $ZnMoO_4$, pouvait être sulfuré puis régénéré par voie oxydante dès 500°C. C'est pourquoi, dans ce chapitre, les propriétés de sulfuration et de régénération d'un solide mis en forme et de formulation $ZnMoO_4$ ont été évaluées au cours de plusieurs cycles dans un réacteur en lit fixe. L'utilisation d'un réacteur en lit fixe a été choisie car il est le plus simple à mettre en œuvre à l'échelle du laboratoire. Les propriétés texturales de ce solide ont été évaluées après sa synthèse et après chaque cycle de sulfuration/régénération.

1 Mise en forme et caractérisation du solide

Un solide mis en forme est préparé par co-malaxage, extrusion et calcination. Deux poudres de ZnO commercial (Merck), de MoO_3 (Axens) et d'argile de Provins (5% massique par rapport au mélange ZnO-MoO_3) sont mélangées dans un malaxeur. Le rapport molaire Zn/Mo est égal à 1. Une solution aqueuse d'acide nitrique (Prolabo) dilué à 2% est ajoutée afin de transformer le mélange de poudres en une pâte extrudable. Une fois cette pâte obtenue, elle est extrudée à travers une filière de 3 mm de diamètre. Les extrudés ainsi obtenus sont séchés une nuit à 80°C et calcinés à 500°C pendant 2h. Ce solide est noté par la suite $ZnMoO_4$-MF.

Les caractérisations réalisées sur ce solide montrent que $ZnMoO_4$ est la seule phase cristalline présente et son aire spécifique est de 5 $m^2.g^{-1}$.

2 Test en lit fixe

2.1 Protocole de l'étude

L'équipement de laboratoire utilisé pour cette étude est un banc de perçage. Cet outil permet de suivre, à l'aide d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse (Varian CP-3800), l'évolution des gaz en sortie du réacteur en lit fixe. Cet outil permet l'utilisation de gaz corrosifs, tels que H_2S, et des gaz oxydants (air pur ou dilué). Une sécurité permet d'éviter le mélange de ces deux types de gaz.

Le réacteur utilisé est un réacteur tubulaire de diamètre 5 mm. L'épaisseur du lit de solide est de 20 mm. La masse d'absorbant est comprise entre 450 et 500 mg. Afin d'éviter les passages préférentiels, le solide est broyé et seuls les grains dont le diamètre est compris entre 0,5 et 1 mm sont considérés.
L'étape de sulfuration est réalisée à 350°C avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2 et un débit de 2,5 NL/h. La concentration de H_2S(g) dans le gaz effluent est suivie par chromatographie en phase gazeuse, à l'aide d'un détecteur TCD (*Thermal Conductivity Detector*). Cette étape est stoppée une fois que la concentration de H_2S(g) en sortie du réacteur est égale à celle en entrée, qui est notée $C_0(H_2S)$, ou est limitée à 6h.
A la fin de cette étape, l'atmosphère est inertée sous N_2(g), puis le solide est porté à la température de régénération. Une fois la température stabilisée, le gaz oxydant est injecté dans le réacteur et la concentration en SO_2(g) dans le gaz effluent est suivie à l'aide du même chromatographe, mais grâce à un détecteur PFPD (*Pulsed Flame Photometric Detector*). Afin d'évaluer l'impact de la température et de la concentration en O_2(g), les expériences sont réalisées à deux températures (450°C et 500°C) et avec deux mélanges gazeux différents, de l'air pur ou dilué (4%O_2-N_2) et un débit de 2,5 NL/h. L'expérience est arrêtée lorsque la concentration en SO_2(g) est nulle, ou est limitée à 10h.
Entre chaque cycle de sulfuration-régénération, un prélèvement de solide est effectué en bas et en haut du réacteur. Une analyse élémentaire est ensuite effectuée sur les échantillons prélevés pour déterminer la quantité de soufre restant.

Après deux cycles, une analyse par porosimétrie Hg est réalisée afin d'évaluer l'impact des cycles sur le volume total des pores et leur diamètre moyen. Enfin, les surfaces spécifiques de ces solides ont été déterminées à partir des isothermes d'adsorption à l'azote.

2.2 Réactivité de $ZnMoO_4$-MF au cours des cycles en banc de perçage

La Figure 5.1 présente l'ensemble de la première série de sulfurations en fonction des conditions de régénération. Nous pouvons constater que les courbes de perçage ne sont pas parfaitement répétables. En effet, la quantité de soufre capté, au point de perçage, pour les deux solides régénérés à 500°C est de l'ordre de 11% massique, contre 17% massique pour celui régénéré à 450°C. Cet écart pourrait être expliqué par une inhomogénéité du solide (zone plus riche en ZnO) ou, plus vraisemblablement, par des conditions opératoires sensiblement différentes entre les expériences (débit, température du four, remplissage du réacteur ou biais sur la mesure de la masse).

La Figure 5.2 présente l'évolution de la concentration de SO_2(g) lors de la première régénération et pour les trois conditions testées. Bien que dans les premiers instants de la régénération la concentration de SO_2(g) en sortie du réacteur soit telle que le signal du détecteur est saturé, il apparaît que la quantité totale de SO_2(g) émis est plus importante lors des deux régénérations à 500°C.

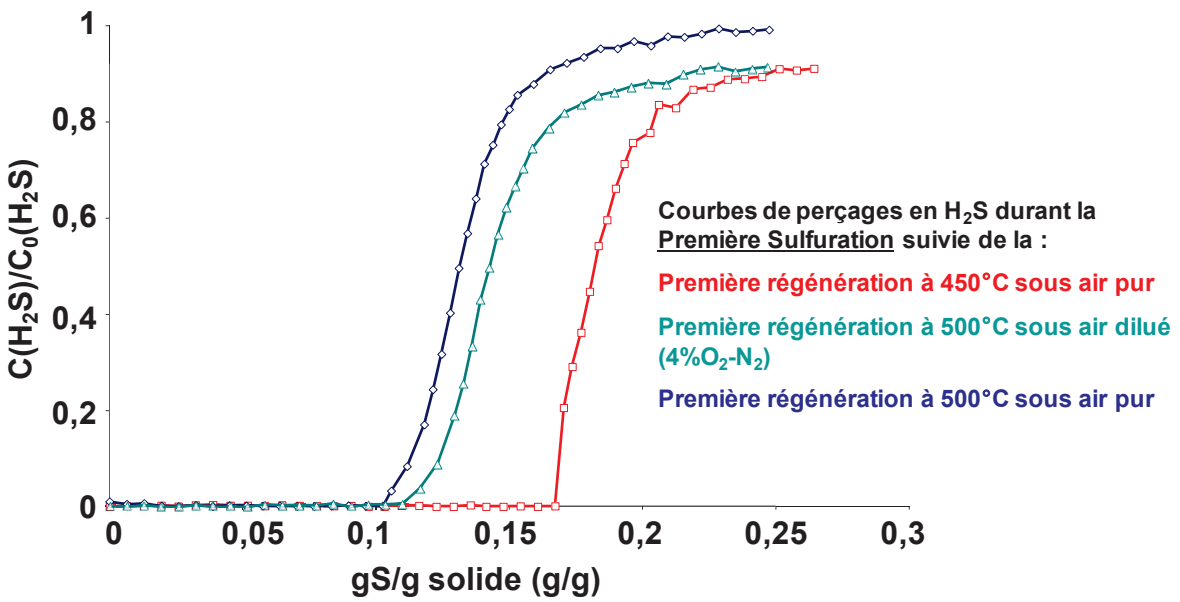


Figure 5.1 : Courbes de perçage au cours de la première sulfuration.

Les courbes sont différenciées selon les conditions opératoires durant la première régénération : en rouge : 450°C, air pur ; en vert : 500°C air dilué (4%O_2-N_2) ; en bleu : 500°C air pur.

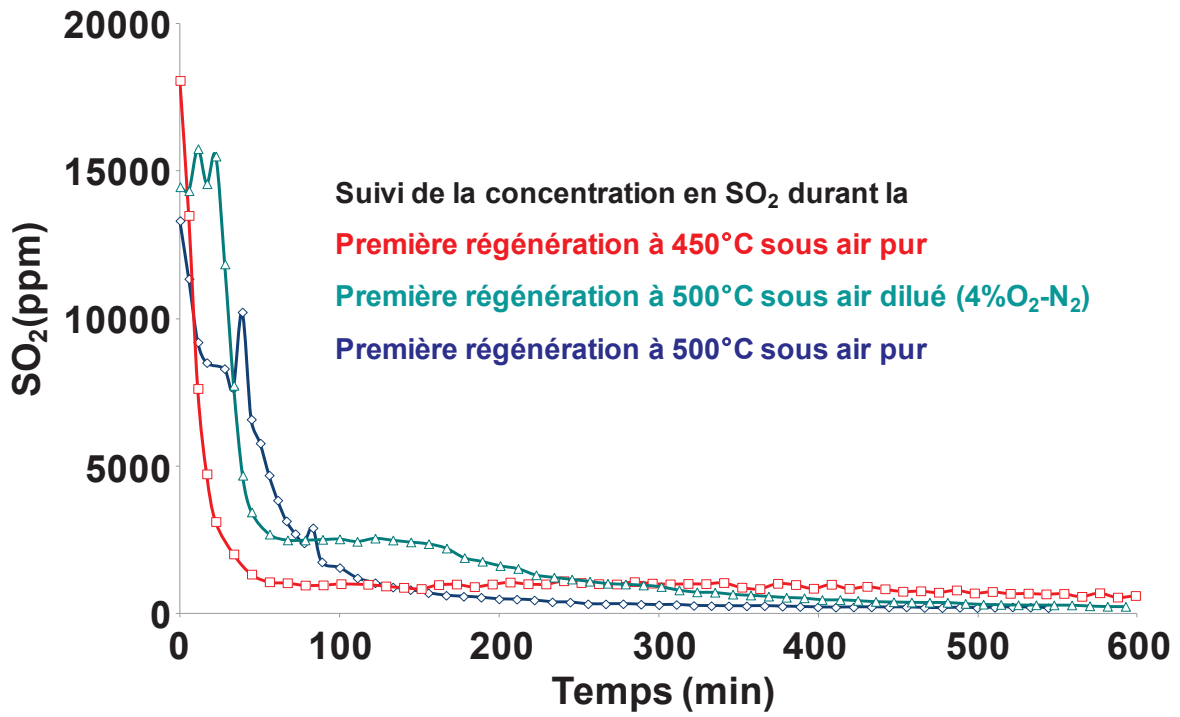


Figure 5.2 : Suivi de la concentration de SO2(g) au cours de la première régénération en fonction des conditions opératoires :

en rouge : 450°C, air pur ; en vert : 500°C air dilué (4%O_2-N_2) ; en bleu : 500°C air pur.

Ce résultat est corrélé par la quantité de soufre résiduel dans les solides après la première régénération (*Cf.* Tableau 5.1). En effet, cette dernière, mesurée par analyse élémentaire, est plus importante dans le solide régénéré à 450°C. Par contre la pression partielle de O_2(g) ne semble pas avoir d'effets significatifs sur la quantité de soufre résiduel dans le solide.

Cette quantité de soufre résiduel pourrait être liée à la formation de sulfates réfractaires[24], *via* les réactions entre ZnS et O_2(g)[25]ou entre l'oxyde fraîchement régénéré ZnO et les gaz SO_2(g) et O_2(g)[16]. Dans ce dernier cas, il y aurait compétition entre les réactions de sulfatation et de formation de ZnMoO4, réaction observée lors de la régénération du solide sulfuré OM-[Zn/Mo=50/50] et discuté dans le Chapitre 4. La quantité de soufre résiduel est moins importante dans les solides régénérés à 500°C car il est vraisemblable que la décomposition thermique des sulfates y soit cinétiquement plus favorisée

Tableau 5.1 : Quantité moyenne de soufre résiduel dans le solide après les différents cycles et en fonction des conditions de régénération.

Conditions de régénération	**450°C 20%O_2-N_2**	**500°C 4%O_2-N_2**	**500°C 20%O_2-N_2**
Quantité moyenne, sur différentes zones de prélèvement, de soufre résiduel après le premier cycle de sulfuration/régénération (% massique)	8	3	3
Quantité moyenne, sur différentes zones de prélèvement, de soufre résiduel après le second cycle de sulfuration/régénération (% massique)	7	3	3

Lors de la deuxième sulfuration, les courbes de perçage (*Cf.* Figure 5.3) sont similaires malgré des quantités de soufre évacuées différentes lors de la première régénération par voie oxydante. Néanmoins, la capacité de captation du solide, mesurée au point de perçage, est fortement altérée entre les deux sulfurations et est de l'ordre de 3% massique.

Enfin au cours de la seconde régénération quelles que soient les conditions, la quantité de SO_2(g) décroît très rapidement et devient négligeable dès 350 minutes (*Cf.* Figure 5. 4). La quantité de soufre résiduel après ce second cycle est équivalente à celle mesurée après le premier cycle (*Cf.* Tableau 5.1). Ceci pourrait indiquer, qu'après le second cycle, la capacité de captation du solide est stabilisée. Cependant, plusieurs cycles devraient être réalisés afin de déterminer la stabilité d'un solide[26] et il serait même nécessaire d'en effectuer un minimum de 50[27].

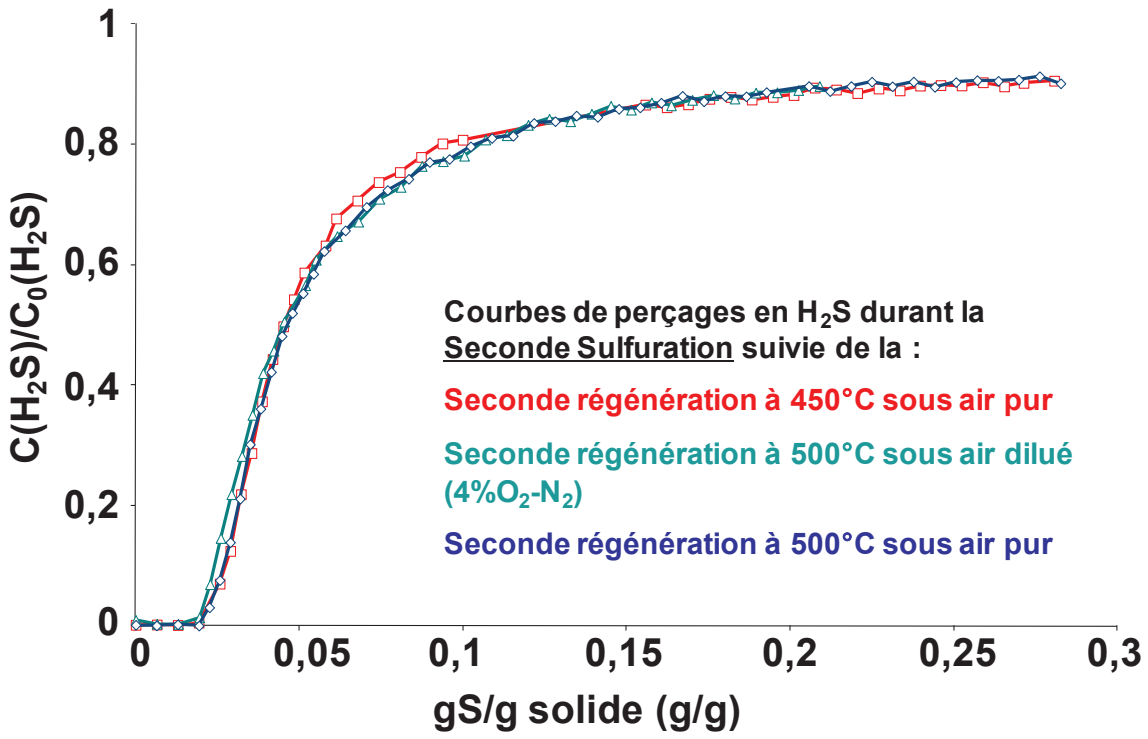


Figure 5.3 : Courbes de perçage au cours de la seconde sulfuration.

Les courbes sont différenciées selon les conditions opératoires durant la seconde régénération : en rouge : 450°C, air pur ; en vert : 500°C air dilué (4%O_2-N_2) ; en bleu : 500°C air pur.

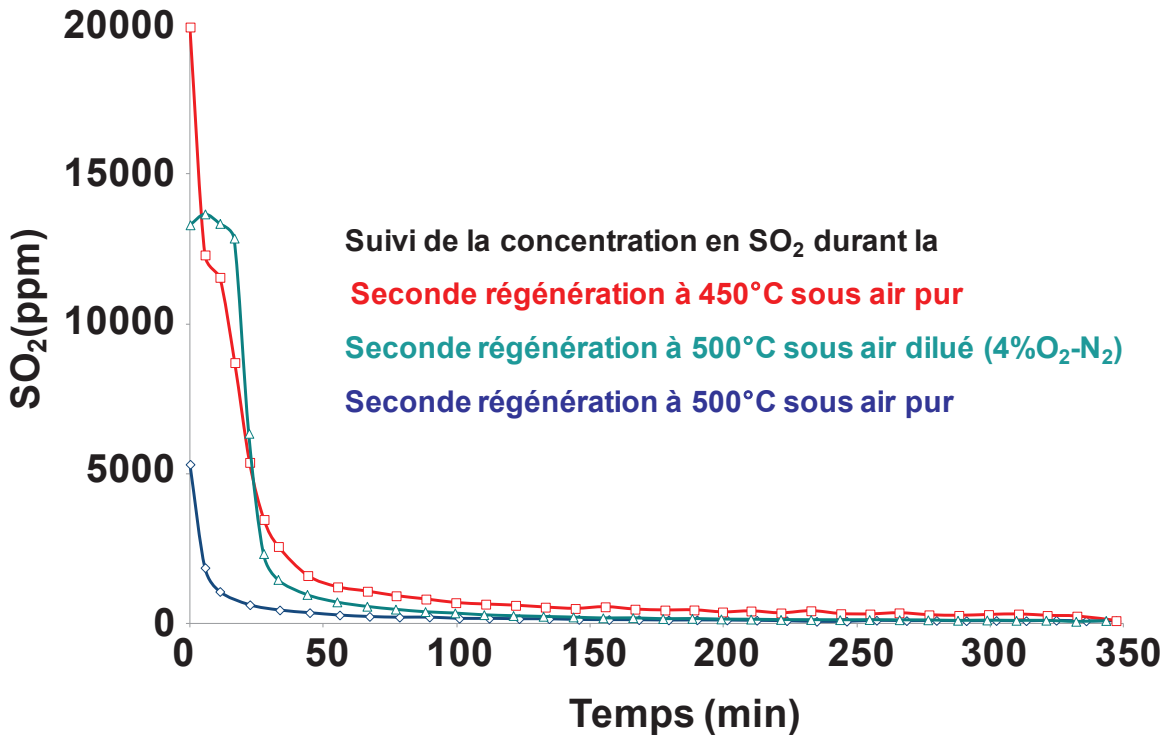


Figure 5. 4 : Suivi de la concentration de SO2(g) au cours de la seconde série de régénérations en fonction des conditions opératoire :

en rouge : 450°C, air pur ; en vert : 500°C air dilué (4%O_2-N_2) ; en bleu : 500°C air pur.

2.3 Évolutions des propriétés texturales

La Figure 5.5 présente les répartitions poreuses obtenues par porosimétrie mercure réalisées sur le solide de départ, $ZnMoO_4$-MF, et sur les solides ayant subi les deux cycles de sulfuration/régénération.

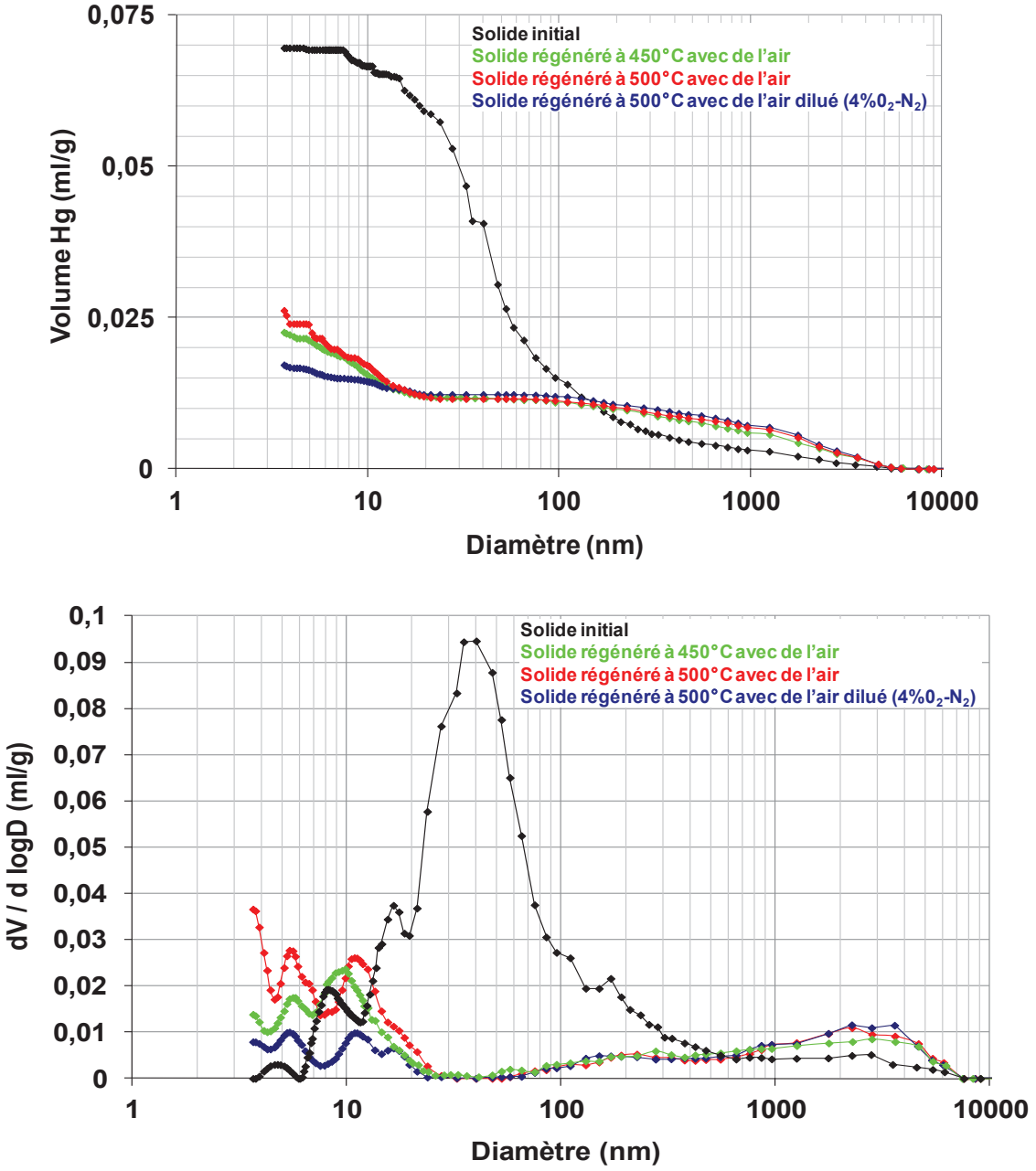


Figure 5.5 : Courbes du volume de mercure en fonction du diamètre des pores (en haut) et de la répartition des pores en fonction de leur diamètre (en bas).
Pour les deux courbes, l'échelle des abscisses est logarithmique.
En noir, le solide initial ; en vert le solide régénéré à 450° avec de l'air pur ; en bleu le solide régénéré à 500°C avec de l'air dilué (4%O_2-N_2) ; en rouge, le solide régénéré à 500°C avec de l'air pur.

Quelles que soient les conditions de régénération et après les deux cycles, il apparaît que les propriétés texturales du solide mis en forme ont été particulièrement altérées. Ainsi le volume de mercure injecté est divisé par trois, ce qui traduit une densification du solide probablement causée par le frittage des particules[28,29]. En effet, ce phénomène est favorisé par l'élévation de température à 450°C ou 500°C lors de la régénération, par une possible élévation locale de la température générée par l'exothermie de la réaction d'oxydation[29], et pour les réactions hétérogènes. Il apparaît aussi que le diamètre moyen des pores a fortement diminué et que la répartition est passée d'une monopopulation, centrée sur 40 nm, à 3 ou 4 populations de mésopores (entre 4 et 11 nm). Ces résultats sont en accord avec les variations d'aire spécifique, caractérisées par isotherme d'adsorption N_2, présentées dans le Tableau 5.2, et qui mettent en évidence une importante diminution de l'aire spécifique. Cependant, tout comme les études effectuées sur les effets du cyclage sur la réactivité de titanate de zinc[4,12], ces résultats ne permettent pas de faire de lien entre la réactivité du solide et la valeur de son aire spécifique.

Tableau 5.2 : Aire spécifique de l'oxyde initial et après les deux cycles, en fonction des conditions de régénération.

Expérience	**$ZnMoO_4$-MF**	**Régénération à 450°C, air pur**	**Régénération à 500°C, air diluée (4%O_2-N_2)**	**Régénération à 500°C, air pur**
Aire spécifique ($m^2.g^{-1}$)	5	3	<1	2

3 Conclusions

Suite aux résultats du Chapitre 4, des tests en banc de perçage ont été réalisés sur un solide de formulation $ZnMoO_4$ et mis en forme par co-malaxage, extrusion et calcination. Quelles que soient les conditions de régénération testées (450°C, air pur; 500°C, air dilué; 500°C, air pur), ces expériences mettent en évidence la diminution de la capacité du solide au cours de deux cycles de sulfuration/régénération, ainsi que l'altération de la texture des solides.

Il semblerait que l'altération de la capacité de sulfuration du solide au cours d'un second cycle soit principalement causée par la présence de soufre et qu'elle ne soit pas liée à une forte diminution de l'aire spécifique. En effet les analyses élémentaires, effectuées sur les solides après les cycles, mettent en évidence le fait que la diminution de la capacité est corrélée à la quantité de soufre résiduel dans le solide. Cette présence de soufre peut être liée à la formation de sulfate réfractaire[16,25]. Après l'étape de régénération, des caractérisations des solides par DRX, spectroscopie infrarouge et microscopie électronique pourraient être réalisées afin de s'assurer du non retour à la phase mixte $ZnMoO_4$, ou bien de caractériser la possible démixtion des phases et/ou de la formation de sulfate.

Les caractérisations par porosimétrie mercure ont, quant à elles, mis en évidence les fortes diminutions du volume des pores et de leur diamètre médian, accompagnées d'une plus grande hétérogénéité des diamètres poreux. Ces altérations pourraient être la conséquence du frittage des particules favorisé à haute température.

Si ces différents tests de cyclage en lit fixe ont mis en évidence une perte de capacité de captation du soufre du solide, ainsi qu'une altération de ses propriétés texturales, il est important de noter que les premiers cycles ne sont pas, *a priori*, indicatifs de la stabilité d'un solide, il serait même nécessaire d'effectuer des tests sur 50 cycles pour la déterminer[26,27]. Il semble donc difficile, à partir de ces deux cycles, d'anticiper sur l'évolution de la réactivité de $ZnMoO_4$ au cours des cycles suivants.

Du point de vue du procédé, il est important de pouvoir éliminer le plus efficacement possible la chaleur émise par des réactions exothermiques et qui pourrait favoriser le frittage des particules. Il semble aussi nécessaire d'évacuer le SO_2(g) le plus rapidement possible pour éviter qu'il réagisse avec le ZnO fraîchement régénéré et O_2(g) et former des sulfates. Ainsi un réacteur en lit fixe n'est peut-être pas la solution la plus optimale pour un procédé industriel de désulfuration de gaz de synthèse incluant une étape de régénération. Par contre, le réacteur en lit fluidisé pourrait être envisagé.

Ainsi, en accord avec le procédé envisagé et les contraintes qui lui sont liées, la mise en forme du solide doit être optimisée afin de conserver les propriétés mécaniques et texturales du solide, ainsi que sa réactivité au cours des cycles. Il semble ainsi important d'éviter la formation des sulfates ou d'en favoriser la décomposition. Dans le cas présent, certains aspects restent à approfondir de façon à aboutir à des propriétés texturales permettant de favoriser les échanges gazeux et ainsi la réactivité du solide, et permettant aussi d'optimiser l'utilisation de l'énergie thermique, issue des oxydations des composés contenant du molybdène et favoriser l'oxydation de ZnS et la formation de $ZnMoO_4$.

4 Références bibliographiques

1. Siriwardane, R. V.; Cicero, D. C.; Jain, S.; Gupta, R. P.; Turk, B. S. *Durable Zinc Oxide-Oased Regenerable Sorbents for Desulfurization of Syngas in a Fixed-Bed Reactor*;836690; Sep 19, 02.

2. Jun, H. K.; Lee, T. J.; Kim, J. C. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002,** *41* (19), 4733-4738.

3. Jun, H. K.; Koo, J. H.; Lee, T. J.; Ryu, S. O.; Yi, C. K.; Ryu, C. K.; Kim, J. C. *Energy & Fuels* **2003,** *18* (1), 41-48.

4. Jun, H. K.; Lee, T. J.; Ryu, S. O.; Kim, J. C. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2001,** *40* (16), 3547-3556.

5. Mojtahedi, W.; Salo, K.; Abbasian, J. *Fuel Processing Technology* **1994,** *37* (1), 53-65.

6. Lee, J. B.; Baek, J. I.; Ryu, C. K.; Yi, C. K.; Jo, S. H.; Kim, S. H. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008,** *47* (13), 4455-4464.

7. Jung, S. Y.; Lee, S. J.; Park, J. J.; Lee, S. C.; Jun, H. K.; Lee, T. J.; Ryu, C. K.; Kim, J. C. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008,** *47* (14), 4909-4916.

8. Gupta, R.; Gangwal, S. K.; Jain, S. C. *Energy & Fuels* **1992,** *6* (1), 21-27.

9. Rode, S.; Charpentier, J. C. *Techniques de l'ingénieur* **2011**.

10. Trambouze, P. *Techniques de l'ingénieur* **1993**.

11. Shakourzadeh, K. *Techniques de l'ingénieur* **2009**.

12. Ryu, S. O.; Park, N. K.; Chang, C. H.; Kim, J. C.; Lee, T. J. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004,** *43* (6), 1466-1471.

13. Lew, S.; Sarofim, A. F.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1992,** *31* (8), 1890-1899.

14. Gangwal, S. K.; Stogner, J. M.; Harkins, S. M.; Bossart, S. J. *Environ. Prog.* **1989,** *8* (1), 26-34.

15. Liang, M. S.; Xu, H. Y.; Xie, K. C. *Journal of Natural Gas Chemistry* **2007,** *16* (2), 204-209.

16. Focht, G. D.; Ranade, P. V.; Harrison, D. P. *Chemical Engineering Science* **1989,** *44* (12), 2919-2926.

17. Ayala, R. E.; Marsh, D. W. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1991,** *30* (1), 55-60.

18. Everitt, C. E.; Ruehl, D. G. *Hot Gas Desulfurization Lab-Scale Test Unit Tests No. ZT001, ZT002 and ZT003.*; Test Summary Report, ;DE-AC21-85MC21353; Feb, 90.

19. Jha, M. C.; Kepworth, M. T.; Baltich, L. K. *Enhanced Sorbent Durability for Hot Coal Gas Desulfurization.*;Final Report, DE-AC21-84MC21168; Mar, 86.

20. Siriwardane, R. V.; Poston, J. A.; Evans, G. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1994,** *33* (11), 2810-2818.

21. Poston, J. A. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996,** *35* (3), 875-882.

22. Bakker, W. J. W.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. *Chemical Engineering Journal* **2003,** *96* (1-3), 223-235.

23. Pineda, M.; Palacios, J. M.; Alonso, L.; Garcia, E.; Moliner, R. *Fuel* **2000,** *79* (8), 885-895.

24. Kobayashi, M.; Shirai, H.; Nunokawa, M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002,** *41* (12), 2903-2909.

25. Siriwardane, R. V.; Woodruff, S. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1995,** *34* (2), 699-702.

26. Abbasian, J.; Slimane, R. B. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1998,** *37* (7), 2775-2782.

27. Kobayashi, M.; Shirai, H.; Nunokawa, M. *Energy & Fuels* **2002,** *16* (6), 1378-1386.

28. Rosso, I.; Galletti, C.; Bizzi, M.; Saracco, G.; Specchia, V. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003,** *42* (8), 1688-1697.

29. Garces, H. F.; Galindo, H. M.; Garces, L. J.; Hunt, J.; Morey, A.; Suib, S. L. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010,** *127* (3), 190-197.

Conclusions et Perspectives

Des masses de captation sont généralement utilisées pour la désulfuration des gaz de synthèse mis en œuvre dans les chaînes XTL (pour *X To Liquid*, avec X : Charbon, Biomasse ou Gaz) et dans les centrales thermiques à Cycle Combiné à Gazéification Intégrée. Ces solides sont composés d'oxydes métalliques qui réagissent, de façon quasi-irréversible, avec $H_2S(g)$ pour former le ou les sulfures métalliques correspondants selon la réaction suivante :

$$Me_xO_y(s) + y\ H_2S(g) \rightarrow Me_xS_y(s) + y\ H_2O(g)$$

dans laquelle Me représente un élément métallique.

Leur utilisation à perte implique de grandes quantités de solide, des réacteurs volumineux et de fréquents changements de solides. Une solution à ces problèmes serait d'envisager un procédé cyclique comprenant une étape de régénération *in-situ* par voie oxydante (sous$O_2(g)$) des masses de captation sulfurées permettant le retour à une forme oxydée des solides et leur réutilisation. Les réactions mises en jeu sont telles que :

$$Me_xS_y(s) + 3/2y\ O_2(g) \rightarrow Me_xO_y(s) + y\ SO_2(g)$$

dans laquelle Me représente un élément métallique.

Cependant, la formation de sulfates réfractaires nécessite une élévation de la température de régénération, qui s'accompagne de variations de propriétés texturales, de l'altération des propriétés mécaniques des solides mis en forme ainsi que des propriétés de sulfuration des solides une fois régénérés.

L'utilisation d'oxydes métalliques pour la désulfuration a été particulièrement étudiée, ceci selon différentes approches. Tout d'abord *via* des études thermodynamiques puis expérimentales portant sur la réactivité d'oxydes simples. Enfin sur des oxydes composés susceptibles de présenter des propriétés réactionnelles plus favorables, visant notamment à limiter la température de régénération et à conserver la réactivité des solides au cours des cycles de sulfuration/régénération. Au cours du temps, les études ont ensuite porté sur des solides de compositions de plus en complexes et les tentatives de rationalisation des phénomènes physico-chimiques impliqués ont été rares. En effet, comme également souligné dans une revue bibliographique de 2011[1], la démarche employée dans la plupart des études existantes vise principalement à une amélioration rapide des propriétés des matériaux et des conditions opératoires des procédés.

Les objectifs de ce travail de thèse étaient donc d'identifier les paramètres importants, relatifs aux propriétés des solides et aux conditions opératoires, et de rationaliser les phénomènes observés durant les étapes de sulfuration (en conditions sulfo-réductrices) et de régénération (en conditions oxydantes). A terme cette compréhension a pour but d'établir des règles de design (formulation et mise en forme de solides) permettant à une masse de captation d'avoir des propriétés de sulfuration et de régénération

adaptées à une utilisation dans un procédé industriel. Afin d'atteindre ces objectifs, une démarche originale en trois étapes a été mise en place afin d'identifier de façon rationnelle les oxydes d'intérêt, ainsi que les phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans les processus réactionnels.
Dans un premier temps une étude thermodynamique a été réalisée afin d'établir la stabilité relative des phases oxydes/sulfures/sulfates et d'identifier la tendance naturelle à la sulfuration (ou réduction) de l'oxyde simple, à l'oxydation ou la sulfatation du sulfure associé.
Dans un second temps, la réactivité de certains oxydes simples a été étudiée pour mettre en évidence les possibles biais par rapport à l'étude thermodynamique, et, pour identifier des oxydes simples ayant des propriétés singulières vis-à-vis des réactions de réduction, sulfuration, d'oxydation des phases sulfures ou des phases réduites, la formation de sulfates réfractaires.
Enfin, une étude a été réalisée afin de mettre en évidence les différences de réactivités entre les oxydes composés et les oxydes simples qui les composent. Puis, les phénomènes physico-chimiques mis en jeu ont été aussi étudiés.

L'étude thermodynamique a permis de mettre en évidence le fait que **pour limiter la formation de phases sulfates au cours de la régénération par voie oxydante, il est nécessaire de choisir les oxydes simples présentant une forme d'équilibre entre la stabilité de la phase sulfure et celle de la phase sulfate, alors que ces deux critères sont clairement antagonistes**. Il est apparu que les oxydes CeO_2, CuO, Fe_2O_3, Mn_2O_3, MoO_3 et ZnO sont ceux qui semblent offrir le meilleur compromis entre leur capacité à se sulfurer sous forme oxyde et à s'oxyder sous forme sulfate.

L'étude expérimentale de ces oxydes simples a permis de mettre en évidence des réactivités différentes.

CeO_2, CuO, Fe_2O_3, Mn_2O_3 :

En conditions sulfo-réductrices à 350°C, **ces oxydes sont d'abord réduits, les phases formées subissant ensuite une réaction de sulfuration**. Dans les conditions de régénération par voie oxydante, **la formation de sulfates de cérium, cuivre, fer et manganèse est très importante** et nécessite d'atteindre des **températures élevées (supérieures à 750°C) afin de les décomposer**.

MoO_3 :

En conditions sulfo-réductrices à 350°C, **MoO_3 est majoritairement réduit en MoO_2 et partiellement sulfuré en MoS_2** (en surface). **L'oxydation du mélange de phases MoS_2-MoO_2 en MoO_3 se produit sans formation de sulfate et est très exothermique.**

ZnO :

En conditions sulfo-réductrices à 350°C, **ZnO ne se réduit pas, il se sulfure en ZnS** et possède une grande capacité de captation du soufre. Au cours de la régénération par voie oxydante, le retour à la phase oxyde est possible, mais avec **formation peu quantitative d'espèces sulfates de surface** caractérisées par spectroscopie infrarouge.

Ces résultats nous ont donc conduits à étudier des oxydes composés à base de zinc et de molybdène.

Deux **types d'oxydes composés ayant des rapports molaires Zn/Mo différents** ont été étudiés. Il s'agit de **mélanges d'oxydes simples et de l'oxyde mixte $ZnMoO_4$**. Les premiers ont été obtenus par mélange physique de ZnO et MoO_3, ils sont constitués de particules de ZnO agrégées en amas ou déposées en surface de plaquettes micrométriques de MoO_3. Une synthèse par "chamottage-broyage" a permis la formation de la phase mixte $ZnMoO_4$, éventuellement en mélange avec du ZnO en fonction du rapport Zn/Mo.

Dans les conditions sulfo-réductrices, la réactivité des solides obtenus par le mélange physique d'oxydes simples, est identique à celles des deux oxydes simples considérés séparément. La **démixtion de la phase mixte $ZnMoO_4$** conduit à la formation d'un solide constitué d'une **croûte de ZnS, et d'un cœur de MoS_2 avec de rares inclusions de $ZnMoO_3$.**

Des expériences de régénération par voie oxydante, en rampe de température, ont permis de former les phases oxydes $ZnMoO_4$ et ZnO (solides non équimolaires) pour l'ensemble des solides sulfurés. **Par rapport à l'oxydation du ZnS de référence qui débute vers 600°C, la régénération des solides issus du mélange physique débute vers 470°C et celle de l'oxyde mixte sulfuré débute vers 430°C. A notre connaissance, ces températures sont les plus basses jamais observées. Lors d'expériences de régénération à 500°C, seul le solide sulfuré issus de $ZnMoO_4$ a été entièrement oxydé et l'absence de soufre a été caractérisée.**

Des caractérisations *in-situ* réalisées sur les solides sulfurés équimolaires, dans les conditions de régénération isothermes à 500°C, ont mis en évidence **l'importance des phases contenant du molybdène** dans le processus de régénération et du retour aux phases oxydes. **En s'oxydant, elles dégagent de l'énergie thermique susceptible d'accélérer la cinétique de la réaction d'oxydation de ZnS.** Des enchaînements et mécanismes réactionnels ont été proposés, et sont similaires pour les deux types de solides sulfurés étudiés. Cependant, **une meilleure homogénéité de l'oxyde mixte sulfuré, liée à sa configuration, facilite vraisemblablement la formation de $ZnMoO_4$.**

Enfin, des tests en banc de perçage ont été réalisés sur un solide de formulation $ZnMoO_4$ mis en forme par co-malaxage, extrusion et calcination. Contrairement aux expériences en thermobalance, les conditions sont adiabatiques dans un banc de perçage (réacteur en lit fixe), il n'y a d'échange de chaleur avec l'extérieur ce qui est susceptible de favoriser le frittage des particules. Ces expériences ont également mis en évidence une diminution de la capacité du solide au cours de deux cycles de sulfuration/régénération. Cet abaissement de la capacité pourrait être lié à la présence de soufre dans le solide. Des sulfates résiduels, non décomposés dans les conditions de cette étude, pourraient être responsables de ce phénomène. Cependant, avant de conclure sur la stabilité de ce solide, il serait intéressant d'effectuer des tests avec un plus grand nombre de cycles. En effet, même si la capacité de captation a fortement diminué après la première régénération elle peut demeurer stable ensuite.

Au cours de ce travail de thèse, différentes phases (oxydes simples et composés) ont donc été étudiées. Il semble que la diminution de la température d'oxydation de ZnS soit liée à l'exothermie des réactions d'oxydation des composés contenant du molybdène. Il pourrait être pertinent d'étudier l'impact de l'ajout de l'oxyde de molybdène sur la réactivité des oxydes de cuivre, fer et manganèse. De même l'impact de l'exothermie associée à l'oxydation de la phase Ce_2O_2S, issue de la sulfuration de CeO_2, sur l'oxydation d'un sulfure métallique pourrait être étudié. Enfin, des caractérisations *in-situ* (DRX et EXAFS) permettraient de mieux identifier les phénomènes physico-chimiques impliqués dans la sulfuration de CeO_2.

Quel que soit le procédé mis en œuvre, l'objectif de la mise en forme du solide est de maintenir une réactivité constante au cours des cycles. Pour ce faire, les échanges gaz/solides doivent notamment être facilités et en particulier l'évacuation du SO_2(g) afin de limiter la formation de sulfate. Les solides de grandes surfaces spécifiques sont donc à privilégier. Dans cette optique nous pourrons étudier la réactivité de solides synthétisés par la voie sol-gel, par co-précipitation et co-malaxage ou par auto combustion. Il est aussi envisageable de travailler sur des matériaux dont la phase active est supportée. Des études pourront donc être réalisées avec des supports de grande surface spécifique à base de TiO_2, Al_2O_3 ou ZrO_2. La phase active pourrait être déposée sur ces supports par imprégnation ou par voie sol-gel. Puis l'étude la réactivité de tels solides devra particulièrement cibler la conservation des propriétés texturales des supports au cours de cycles (risque de frittage) et les possibles interactions entre la phase active et le support). Il est important de noter que, d'un point de vue méthodologique, quel que soit le solide, une étude préliminaire par thermogravimétrie donnera des informations pertinentes sur la réactivité du solide. Les tests en banc de perçage sont à envisager dans un second temps.

En outre, certaines contraintes sont à considérées dans le choix de la technologie de réacteur à utiliser dans un procédé industriel de désulfuration de gaz de synthèse incluant une étape de régénération. Ainsi le réacteur mis en œuvre doit permettre d'éliminer efficacement la chaleur émise par les réactions exothermiques et qui pourrait favoriser le frittage des particules. Dans un réacteur en lit fixe, les conditions sont adiabatiques, par conséquent, la chaleur générée ne peut pas être évacuée efficacement. La technologie des réacteurs en lit fluidisé pourrait s'avérer être plus adaptée. En effet, elle permet une meilleure dispersion de l'exothermie générée lors de la régénération par voie oxydante. L'utilisation de tels réacteurs pourra être envisagée dans le cas d'une étude procédé, et il sera alors envisageable de développer des voies de synthèse, comme par exemple le spray-drying, permettant d'obtenir des solides de petites tailles et ayant de grande surface spécifique. Cependant, ces solides devront résister au phénomène d'attrition.

Référence bibliographique

1. Samokhvalov, A.; Tatarchuk, B. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011,** *13* (8), 3197-3209.

Annexes

Annexe 1 : Principe de mesure des thermobalances

Principe du système de mesure de la thermobalance Rubotherm

Le système de mesure de cette thermobalance est non symétrique et effectué par couplage magnétique ce qui permet l'utilisation de gaz corrosifs. Trois positions différentes, illustrées sur la Figure A1.1 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 des réactions étudiées. La poussée d'Archimède sur une quantité de poudre de 10 mg est négligeable devant la prise de masse lors de la réaction.

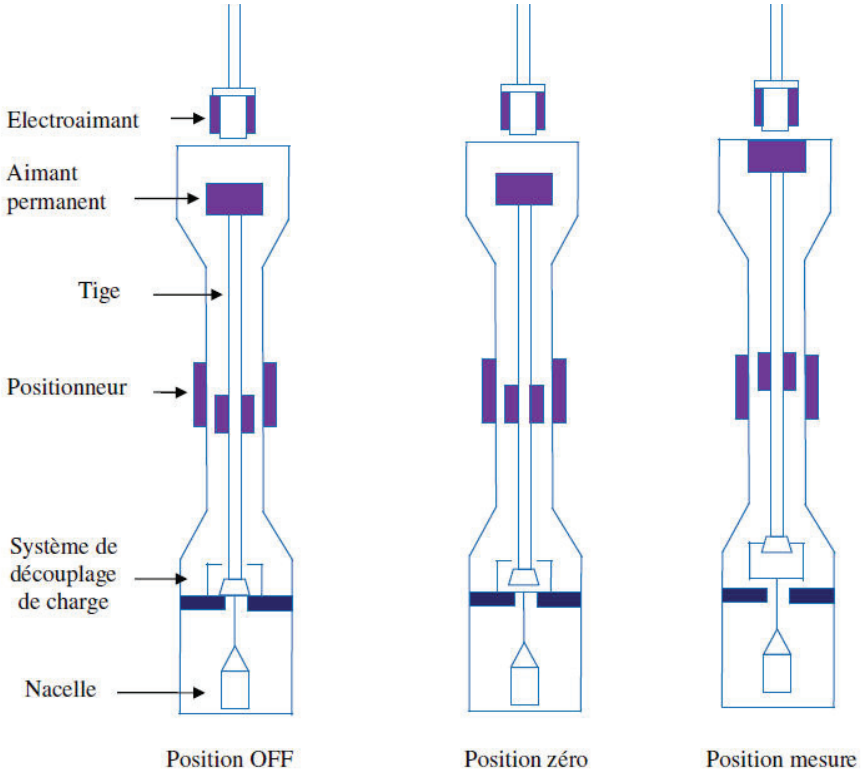
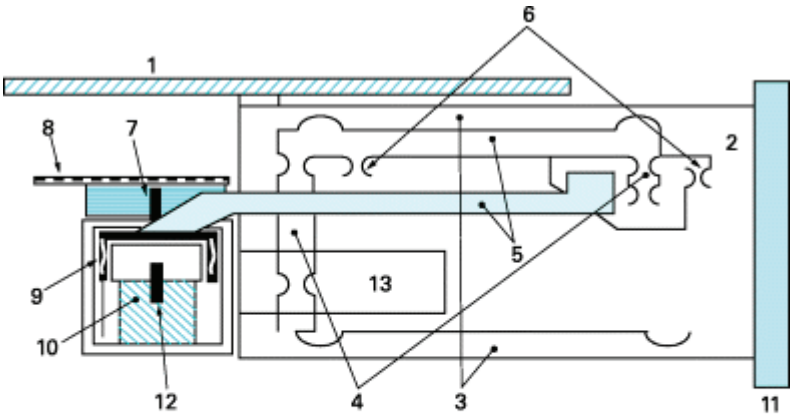


Figure A1.1 : Principe du système de mesure de la thermobalance Rubotherm.

Principe du système de mesure de la thermobalance Netzsch

Le système de mesure de la thermobalance est non symétrique et effectué à l'aide d'une balance avec compensation électromagnétiques des forces. La Figure A1.2 présente le principe de fonctionnement d'une telle balance.



1	Plateau	8	Cellule optoélectronique
2	Leviers suspendus	9	Bobine de compensation
3	Guide	10	Aimant permanent
4	Coupleur	11	Coffret de la balance
5	Leviers horizontaux	12	Capteur de température
6	Paliers	13	Fixation circuit électromagnétique
7	Languette de position		

Figure A1.2 : Principe de fonctionnement d'une balance fonctionnant par compensation électromagnétique des forces.

La force d'une charge sur le plateau de la balance (1) est orientée par les guides (3) et agit sur les leviers suspendus (2). Les coupleurs (4) concentrent la force verticalement sur les leviers horizontaux (5). Les paliers (6) représentent les axes de rotation pour les leviers horizontaux. La force de la charge provoque la rotation des leviers (5) et le déplacement de la languette de position (7) face à la cellule opto-électronique (8). Ce déplacement provoque un changement de tension détecté par le circuit électronique qui rétablit le système dans sa position initiale à l'aide des bobines de compensation (10) placées dans le champ des aimants permanents (11).

La force de réaction nécessaire pour compenser le déplacement est générée par les bobines de compensation. Cette force permet de mesurer la charge déposée sur le plateau ; elle est proportionnelle à l'intensité du courant circulant.

Le capteur de température (13) permet de compenser l'effet des variations de température sur l'aimant permanent.

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 des réactions étudiées.

Annexe 2 : Techniques de caractérisation

Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse de l'organisation de la matière à grande distance. Le principe de cette méthode ainsi que les bases de données associées en font un outil expérimental particulièrement adapté à l'étude des phases cristallisées. Elle consiste à mesurer les angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins. En effet, un faisceau de rayon X monochromatique qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles de plans réticulaires lorsque la loi de Bragg est réalisée :

$$2.d_{hkl}.\sin\theta = k.\lambda$$

avec :

λ : longueur d'onde de la radiation incidente,

k : ordre de diffraction,

d_{hkl} : distance inter-réticulaire entre les plans (hkl),

θ : angle de diffraction de Bragg (angle entre le faisceau incident et la famille de plans hkl),

Pour les caractérisations courantes de DRX, les diffractogrammes des solides sont obtenus avec un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO et exploités à l'aide du logiciel EVA. Pour les caractérisations par DRX *in-situ*, le diffractomètre utilisé est un PANalytical X'Pert PRO avec cellule XRF. Il permet de travailler jusqu'à 700°C à pression atmosphérique sous atmosphères réductrices, sulfurantes ou oxydantes.

Les diffractogrammes sont enregistrés pour des valeurs de 2θ comprises entre 3° et 70° en utilisant la raie K_α du cuivre (λ_{moyen} = 1,54182 Å). La détermination des phases cristallines est effectuée par comparaison du diffractogramme expérimental avec les fichiers JCPDS *(Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) qui sont présentées en Annexe 9. Lorsque c'est possible, la taille des cristallites est déterminée à l'aide de la relation de Scherrer[1] :

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta i.\cos\left(2\theta/2\right)}$$

avec :

L_{hkl} : Epaisseur moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans hkl (Å),

K : facteur de forme (K=1),

βi : largeur intégrale de la raie en radians corrigée de l'élargissement instrumental,

2θ : angle de Bragg au sommet de la raie.

A partir de la valeur de l'élargissement instrumental, il est possible d'évaluer une dimension de cristaux limite au-delà de laquelle la taille des particules cristallines ne peut plus être déterminée par DRX. Pour un élargissement instrumental de 0,07°, cette limite est d'environ 100 nm. Pour des raisons de lisibilité, les diffractogramme du manuscrit sont représentés sur une partie de la plage de 2θ étudiée.

Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Deux microscopes électroniques à balayage ont été utilisés, un JEOL JSM-6340F (Field Emission Scanning Electron Microscope), avec une tension d'accélération de 1 kV pour l'analyse en électrons secondaires, et un ZEISS Supra40 avec une tension d'accélération de 2 kV.

Le principe du MEB consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Lors de l'impact du faisceau d'électrons accélérés sur l'échantillon, certains électrons sont diffusés de manière élastique (les électrons "rétrodiffusés"), alors que d'autres cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes. Cette énergie provient de l'ionisation de l'atome qui éjecte un électron, dit "secondaire". La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface. Les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés et forment des images de haute résolution. Même si le contraste de l'image est principalement donné par le relief de l'échantillon, on peut aussi, dans le cas de grandes différences de numéros atomiques, observer un contraste chimique. Placé sous vide (0,5 à 1 kPa) dans la chambre du microscope, l'échantillon reçoit un flux d'électrons très important. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge provoquant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface. Si la surface est conductrice, les charges électriques sont écoulées par l'intermédiaire du porte-objet. Par conséquent, l'observation d'échantillons électriquement isolants ou peu conducteurs se fait grâce à un dépôt préalable (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une fine couche conductrice d'or, or/palladium ou de carbone. Cette couche conductrice est transparente aux électrons. Les dépôts de métaux lourds permettent d'observer l'état de surface par l'intermédiaire des électrons secondaires et le dépôt de carbone permet d'observer la répartition chimique grâce aux électrons rétrodiffusés.

Le microscope ZEISS Supra40 est équipé d'un système de microanalyse dispersive en énergie (noté selon l'acronyme anglais EDX pour *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*). Il s'agit d'un Spectromètre à dispersion d'énergie Bruker Quantax 200 équipé d'un détecteur SDD Bruker X Flash 4010. Cette technique permet de déterminer la composition chimique d'une zone de l'échantillon. Cette technique permet de déterminer la composition chimique d'une zone de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons, les éléments présents dans l'échantillon émettent des photons X. L'énergie $h\nu$ mesurée est caractéristique de la nature de l'élément. L'acquisition des spectres sur

diverses zones du solide avec des tailles de sonde variables permet d'estimer l'homogénéité de l'échantillon.

Microscopie Électronique à Transmission (MET)

Des observations ont également été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à transmission (noté MET) JEOL 2100F – FEG (Field Emission Gun), avec une tension d'accélération de 200 kV. La résolution point par point est de 0,23 nm. Ce microscope est également équipé d'un système de microanalyse EDX. Il s'agit d'un spectromètre à dispersion d'énergie JEOL EX-2300-BU équipé d'un détecteur JEOL de 50 mm² à fenêtre ultra mince.

Des caractérisations complémentaires ont été effectuées en Microscopie Électronique en Transmission Filtrée en Énergie (notée selon l'acronyme anglais EFTEM, *Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy*). Cette technique présente l'avantage d'être surtout sensible aux éléments chimiques légers, et est un bon complément à l'EDX plutôt sensible aux éléments lourds. Les cartographies chimiques en EFTEM ont été réalisées *via* une convention avec l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, sur un de leur microscope JEOL 2100F, équipé d'un spectromètre post-colonne de type GIF Tridiem de GATAN.
Dans le mode de fonctionnement EFTEM, le microscope est en mode image et le détecteur en mode image filtrée : on obtient sur le détecteur (caméra CCD) une image filtrée en énergie, formée uniquement par les électrons sélectionnés par le spectromètre. Afin de déterminer une cartographie d'un élément chimique dans l'échantillon, on sélectionne des fenêtres en énergie au voisinage de son seuil. Pour obtenir une vraie cartographie chimique de l'élément, il convient de soustraire le fond continu du spectre. Pour cela, nous utilisons la méthode des trois fenêtres : trois images filtrées en énergie sont acquises, une située après le seuil (post-edge) et deux situées avant le seuil (pre-edge 1 et 2). Celles-ci sont utilisées pour estimer le fond continu selon une loi AE^{-r}. Le fond ainsi calculé est soustrait de la fenêtre post-edge et de l'image correspondante.

Isotherme d'adsorption N_2 ou Kr

Les surfaces spécifiques des solides ont été déterminées à partir des isothermes d'adsorption d'azote ou de krypton selon la taille des particules. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ou de 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)[2]. La caractérisation isothermes d'adsorption de krypton est préférée pour les matériaux de faible surface spécifique ($< 3 m^2.g^{-1}$) car sa faible pression de vapeur saturante permet de mesurer précisément de faibles quantités adsorbées[3].

Le solide référence utilisés pour établir la carte de contrôle de l'appareil, en configuration azote, est l'étalon certifié BAM P105. Sa surface spécifique est de 198 $m^2.g^{-1}$ et la précision sur la mesure est de 1,6 $m^2.g^{-1}$.

Le solide référence utilisé pour établir la carte de contrôle de l'appareil, en configuration krypton, est le BAM PM 101, c'est un échantillon de référence de type silice. Sa surface spécifique est de 0,177 $m^2.g^{-1}$ et la précision sur la mesure est de 0,004 $m^2.g^{-1}$.

Analyse Élémentaire

Cette analyse est réalisée à l'aide de l'analyseur élémentaire automatique Flash 2000 CHNS/O de Thermo Scientific. Un échantillon du solide est brûlé à 1000°C. Les gaz de combustion sont ensuite oxydés en passant sur un oxyde de tungstène puis réduits par du cuivre. Les gaz formés (N_2, CO_2, H_2O et SO_2) sont alors séparés sur une colonne chromatographique et analysés au moyen d'un détecteur TCD. L'échantillon de référence utilisée est le 2,-bis-(5-tertbutyl-benzoxazol-2-yl)-thiophène (BBOT) qui contient 7,44% massique de soufre . La précision sur la mesure est de 0,3%.

Réduction en Température Programmée (TPR)

La réduction en température programmée permet d'évaluer la réductibilité par l'hydrogène des solides. Les propriétés de réductibilité dépendent de la nature du solide, de la dispersion du solide et/ou des interactions de la phase active avec le support. Ces analyses ont été menées à IFPEN à l'aide d'un appareil Autochem 2920. Elles consistent à soumettre un solide à un flux réducteur (5%H_2-Ar) puis à augmenter suivant une rampe rapide la température de l'échantillon. La consommation deH_2 est suivie en fonction de la température. La quantité deH_2 est mesurée à l'aide d'un détecteur TCD. L'étalonnage du détecteur permet d'établir une relation entre l'intensité du signal et la concentration en H_2. Des analyses successives toutes les 30 s permettent d'établir un thermogramme représentant les variations de la concentration en H_2 en fonction de la température ou du temps. Ainsi l'aire des pics correspond à la quantité d'H_2 consommée au cours de l'expérience

Spectroscopie infrarouge en Réflexion Diffuse à Transformée de Fourrier (DRIFT)

La méthode de spectroscopie infrarouge utilisée dans ce travail de thèse est celle en Réflexion Diffuse à Transformée de Fourrier (notée dans le manuscrit, selon l'acronyme anglais DRIFT, pour *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformed*). Selon cette méthode, le faisceau infrarouge est réfléchi à la surface de l'échantillon selon la loi de la diffusion et de Kubelka-Munk avant d'atteindre le détecteur.

Le spectromètre utilisé pour l'enregistrement des spectres infrarouge est de type Nexus de ThermoFischer scientific équipé d'une cellule DRIFT couplée à un mélangeur gazeux (Air/Ar). L'échantillon sous forme de poudre est positionné dans un creuset chauffant en céramique (gamme 25°C-750°C) traversé par un flux de gaz pur ou en mélange (Ar, Air, ...). La pression dans la chambre

de réaction est limitée à 1 bar. Le détecteur associé est de type MCT et permet une résolution temporelle inférieure à la minute. L'acquisition des spectres a été effectuée avec une résolution de 4 cm^{-1} par accumulation de 64 acquisitions. La principale limitation de l'analyse par réflexion diffuse est que la méthode n'est pas quantitative.

Matériaux de référence

Sur le spectre de MoO_3, visible sur la Figure A2.1, le réseau Mo-O est observé dans la région spectrale entre 1100 et 700 cm^{-1}. Les intermédiaires réactionnels MoO_2 et Mo_4O_{11} ne semblent pas pouvoir être observés dans la zone d'étude par spectroscopie infrarouge. Parmi ces solides, seul la phase contenant du molybdène de type MoO_3 pourra donc être observé par DRIFT.

Par ailleurs, nous observons sur le spectre de MoS_2, la présence de signaux larges compris entre 1200 et 950 cm^{-1} et vers 670 cm^{-1} qui pourraient être attribués à des espèces de type thiosulfates de surface ($S_2O_3^{2-}$)[4]. Ces signaux sont expliqués par la mise à l'air de l'échantillon lors de sa préparation.

Enfin des signaux entre 2000 et 1800 cm^{-1} sont attribués au CO_2[5], ceux entre 2000 et 1100 cm^{-1} sont attribuable aux carbonates[6] pour MoO_3, et aux thiocarbonates[7] pour MoS_2.

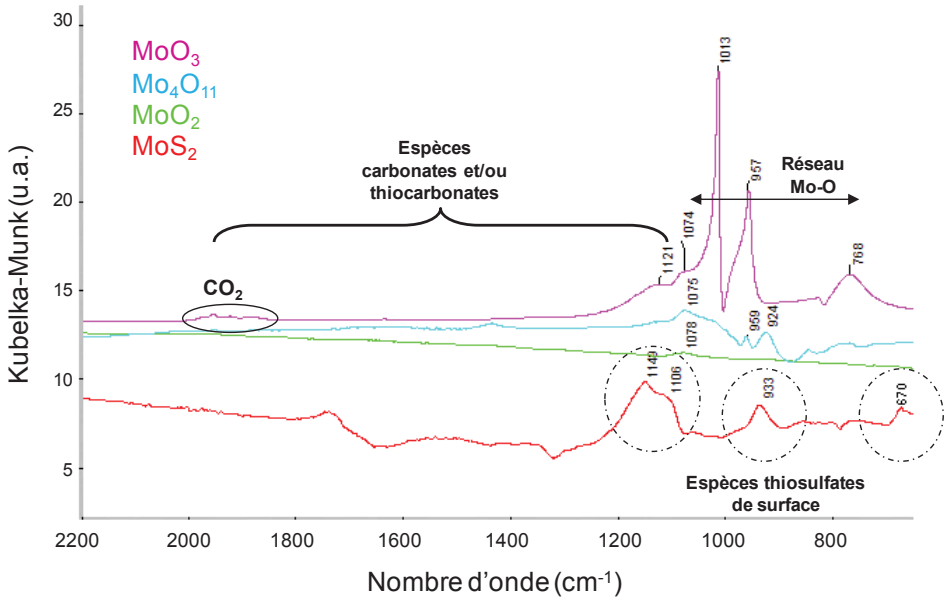


Figure A2.1 : Spectres infrarouge des matériaux de référence à base de molybdène réalisés à 25°C entre 2200 et 650 cm^{-1}.

Comme le montre la Figure A2.2, le réseau Zn-O est observé entre 800 et 400 cm^{-1} (signal très intense qui entraîne une saturation du détecteur). On observe aussi des signaux larges compris entre 1800 et 1000 cm^{-1} qui peuvent êtes attribués à des espèces carbonates et/ou thiocarbonates et/ou sulfates[6,7]. Les espèces carbonates et/ou thiocarbonates résulteraient de la forte basicité du Zn-O (la désorption de carbonates du ZnO s'observe jusqu'à des température de calcination de l'ordre de 900°C)[5,6]. Enfin, la présence d'une bande large centrée sur 1700 cm^{-1} correspond à une présence d'eau résiduelle[5].

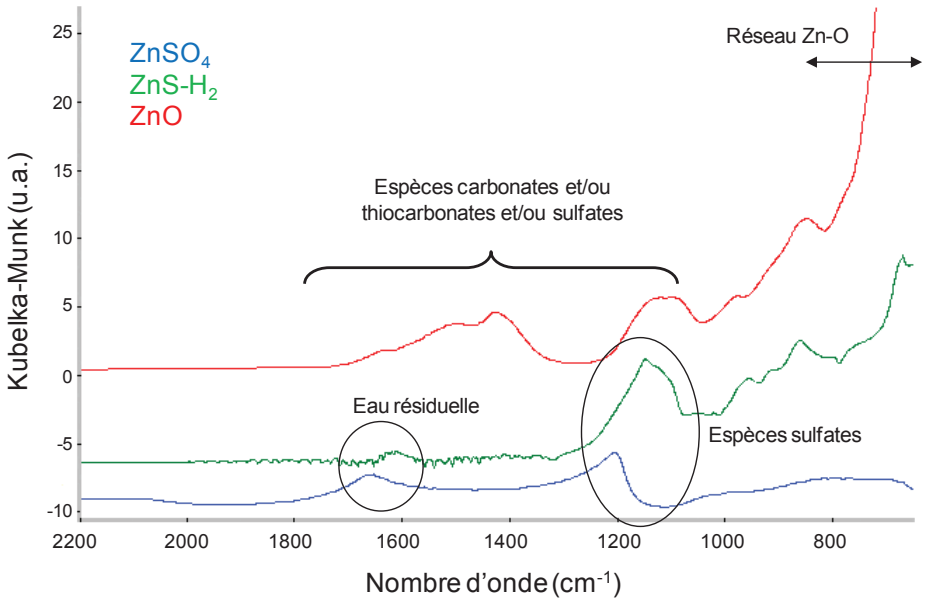


Figure A2.2 : Spectres infrarouge des matériaux de référence à base de zinc réalisés à 25°C entre 2200 et 650 cm^{-1}.

En comparant le spectre de OM-[Zn/Mo=50/50] la Figure A2.3 à ceux des oxydes simples, il apparaît que le réseau Mo-O est toujours observé entre 1100 et 700 cm^{-1}. Cependant, contrairement aux spectres de MoO_3 et MP-[Zn/Mo=50/50], le signal vers 960 cm^{-1} n'est pas présent dans OM-[Zn/Mo=50/50]. En plus du réseau Mo-O, on note la présence du réseau Zn-O entre 800 et 400 cm^{-1} dans MP-[Zn/Mo=50/50]. Ce solide présente donc les mêmes signaux aux mêmes fréquences que les deux oxydes simples le constituant. Enfin, sur les spectres des deux solides, des signaux larges sont observés entre 1300 et 1000 cm^{-1}. Ils pouvent êtes attribués à des espèces carbonates de surface[6].

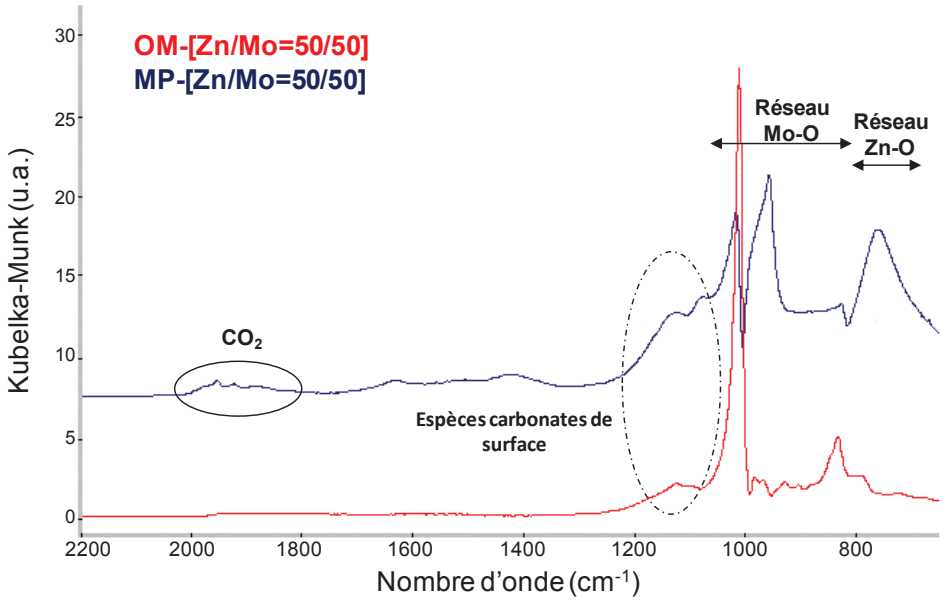


Figure A2.3 : Spectres infrarouge réalisés à 25°C entre 2200 et 650 cm^{-1}de référence des oxydes obtenus par "chamottage-broyage" OM–[Zn/Mo=50/50]-O et par mélange physique de phases oxydes MP–[Zn/Mo=50/50].

Spectroscopie d'Absorption X (XAS)

La spectroscopie d'absorption X (noté selon l'acronyme anglais XAS pour *X-Ray Absorption Spectroscopy*) permet d'obtenir des informations structurales sur l'environnement moyen local d'un atome donné. Les photons utilisés sont des photons X de grande énergie et de haute brillance produits par un synchrotron. Le rayonnement synchrotron est obtenu par des positrons relativistes soumis à l'accélération centripète d'un champ magnétique. Ces positrons émettent des radiations (photons X) tangentes à leur trajectoire. Les expériences ont été réalisées au Synchrotron SOLEIL sur la ligne SAMBA (Circonférence : 354,097 m, énergie nominale : 2,75 GeV).

Principe du XAS

Au niveau macroscopique, les rayons X traversant la matière sont atténués selon une loi de type Beer-Lambert :

$$I/I_0=e^{-\mu x}$$

avec :

I_0 : intensité du faisceau incident

I : intensité transmise après passage à travers l'échantillon

μ : coefficient d'absorption linéaire

x : épaisseur de l'échantillon

Au niveau microscopique, un photon X d'énergie $E=h\nu$ excite un électron de cœur. Au seuil d'absorption de l'atome étudié, l'énergie du photon X est égale à l'énergie d'ionisation, et l'électron de cœur est alors expulsé. Le photoélectron éjecté se propage alors dans le milieu avec une énergie cinétique et une onde associée de vecteur d'onde k. L'onde rétrodiffusée par les atomes voisins provoque des interférences avec l'onde sortante qui modulent périodiquement le coefficient d'absorption. L'intervalle d'énergie d'environ 100 eV de part et d'autre du front d'absorption correspond au signal XANES (pour *X-ray Absorption Near Edge Structure*). Le traitement de ce signal permet d'obtenir des informations sur l'environnement électronique de l'atome étudié.

Pour des énergies supérieures à 100 eV, des oscillations sont obtenues qui correspondent au signal EXAFS (pour *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). Le traitement de ce signal permet d'obtenir des informations structurales locales (distances inter atomiques et nombre de coordination moyens).

Dispositif expérimentaux

Les échantillons sont placés dans une cellule spécialement développée à IFP Énergies nouvelles pour des études en conditions sulfurantes. Les analyses sont effectuées en mode transmission. Le faisceau incident de photons X arrive sur un monochromateur. Le monochromateur permet de sélectionner l'énergie des photons incidents, il est constitué de deux monocristaux placés en parallèle sur lesquels le faisceau subit deux réflexions de Bragg. L'angle d'inclinaison des monocristaux détermine ainsi

l'énergie des photons selon la loi de Bragg. Le choix du monochromateur se fait de façon à obtenir des angles de Bragg et des largeurs spectrales les plus faibles possible, pour travailler avec une résolution spectrale optimale. Dans le cas de notre étude, nous travaillons au seuil K du molybdène, la gamme d'énergie des photons incidents a donc été restreinte entre -200 eV et +1000eV par rapport à l'énergie du seuil K (20 000[8]). Enfin, deux chambres à ionisation sont placées de part et d'autre de l'échantillon dans l'alignement du faisceau afin de mesurer l'intensité avant (I_0) et après (I) l'échantillon.

Exploitation des données

Dans le cas d'un atome non isolé, il y a interférence entre l'onde sortante et l'onde rétrodiffusée par les atomes voisins. La fonction d'onde peut être assimilée à une somme de sinusoïdes dont le déphasage et l'amplitude dépendent de la nature et de la distance des atomes voisins. Cette relation est corrigée par deux termes multiplicatifs afin de tenir compte de l'agitation thermique (facteur de Debye-Waller) et des pertes inélastiques. L'équation générale de l'EXAFS, dans l'approximation d'une diffusion simple, s'écrit :

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \left(\frac{N_j A_j(k)}{kR_j^2} \right) . \sin\left(2kR_j + \phi_{i,j}(k)\right) . \exp\left(-2\sigma_j^2 k^2\right) . \exp\left(\frac{-2R_j}{\lambda}\right)$$

avec :

χ (k) : modulations de la fonction d'onde,

S_0^2 : facteur d'échelle,

N_j : nombre de voisins,

$A_j(k)$: amplitude de rétrodiffusion, fonction de la nature de l'atome voisin,

k : vecteur d'onde ($Å^{-1}$),

R_j : distance entre atome absorbeur et atome voisin (Å),

$\varphi_{i,j}(k)$: déphasage,

σ_j : coefficient de Debye-Waller ($Å^2$), qui caractérise les fluctuations des distances interatomiques. Il est composé d'un terme correspondant au désordre statique et d'un terme correspondant au désordre thermique,

$\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$: caractérise l'atténuation du signal due à l'agitation thermique,

λ : libre parcours moyen du photoélectron éjecté par l'atome absorbeur (cm),

$\exp(-2R_j/\lambda)$: caractérise l'atténuation du signal due aux pertes inélastiques.

Le traitement des données est réalisé par le logiciel Athena écrit par Bruce Ravel. En ajustant par la méthode des moindres carrés les spectres XANES obtenus à ceux des composés de référence, il est possible d'établir l'évolution quantitative des phases contenant du molybdène dans le solide étudié. Les spectres XANES des différents composés de références contenant du molybdène sont présentés sur les Figure A2.4 A) et B).

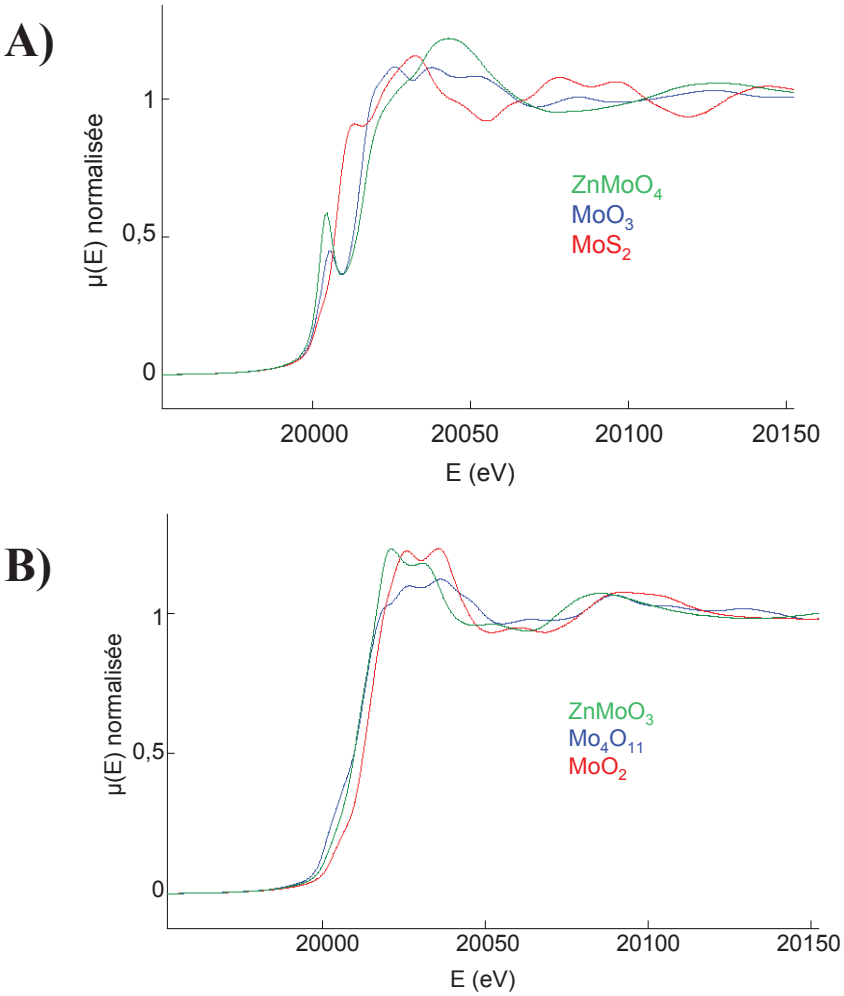


Figure A2.4 : Spectres XANES des solides de référence contenant du molybdène au seuil K du molybdène.

Références bibliographiques

1. **Langford, J. I.; Wilson A.J.C. *Journal of Applied Crystallography* 1978, *11[APR]*, 102-113.**

2. **Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* 1938, *60* (2), 309-319.**

3. **Lynch, J. *Caractérisation texturale des catalyseurs;* Technip ed.; 2001; Vol. 1.**

4. **Maugé, F.; Lamotte, J.; Nesterenko, N. S.; Manoilova, O.; Tsyganenko, A. A. *Catalysis Today* 2001, *70* (1–3), 271-284.**

5. **Pugnet, V. Identification des sites actifs dans la transesterification de triglycerides sur catalyseurs heterogenes acido-basiques. Université Montpellier 2 - Sciences et Techniques du Languedoc, 2009.**

6. **Toops, T. J.; Crocker, M. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, *82* (3-4), 199-207.**

7. **Bellamy, L. J. *The infrared spectra of complex molecules;* Methuen & Co LTD: London, 1975.**

8. **Chouzier, S.; Czeri, T.; Roy-Auberger, M.; Pichon, C.; Geantet, C.; Vrinat, M.; Afanasiev, P. *Journal of Solid State Chemistry* 2011, *184* (10), 2668-2677.**

Annexe 3 : Caractérisation des oxydes simples synthétisés mais non étudiés

Tableau A3. 1 : Conditions de synthèses et caractéristiques des oxydes simples à base de cérium non étudiés.

Sel précurseur	**$Ce_2(CO_3)_3.xH_2O$**	**$Ce(NO_3)_3.6H_2O$**
$T_{calcination}$ (°C)	600	600
Phase (DRX)	CeO_2	CeO_2
Aire spécifique (m^2/g)	24	82

Tableau A3. 2 : Conditions de synthèses et caractéristiques des oxydes simples à base de manganèse non étudiés.

Sel précurseur	**$(CH_3COO)_2Mn.4H_2O$**	**$Mn(NO_3)_2.4H_2O$**
$T_{calcination}$ (°C)	600	600
Phase (DRX)	Mn_2O_3	Mn_2O_3
Aire spécifique (m^2/g)	5	<1

Tableau A3. 3 : Conditions de synthèses et caractéristiques des oxydes simples à base de zinc non étudiés.

Sel précurseur	**$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$**	**$Zn(NO_3)_2.6H_2O$**
$T_{calcination}$ (°C)	500	500
Phase (DRX)	ZnO	ZnO
Aire spécifique (m^2/g)	5	<1

Annexe 4 : Étude de la réductibilité des oxydes étudiés

La caractérisation par réduction en température programmée (notée selon l'acronyme anglais TPR pour *Temperature Programmed Reduction*) consiste à soumettre l'oxyde métallique à un flux réducteur (5%H_2-Ar) puis à augmenter suivant une rampe rapide la température de l'échantillon. La consommation de H_2 est suivie en fonction de la température à l'aide d'un détecteur TCD (*Thermal Conductivity Detector)*.

CeO_2

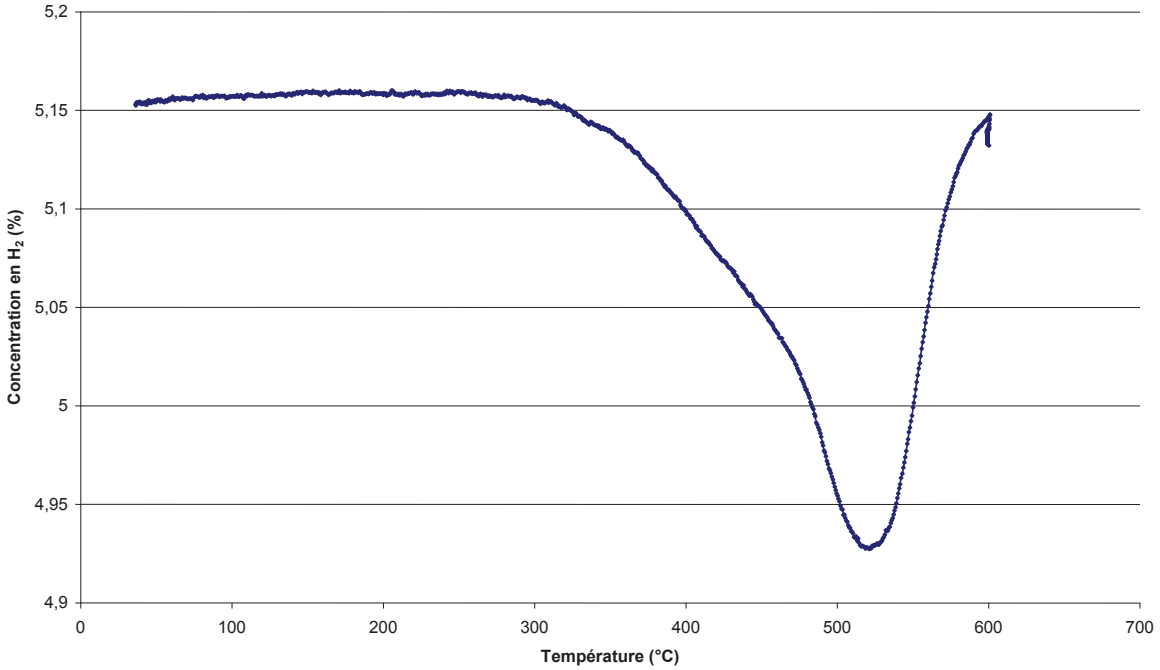


Figure A4.1 : Évolution de la concentration de H_2(g) en fonction de la température lors de la caractérisation par TPR de CeO_2.

Pour l'échantillon de CeO_2, synthétisé par décomposition de $Ce(C_2H_3O_2)_3.xH_2O$, la consommation de H_2(g) débute vers 300°C (*Cf.* Figure A4.1)

CuO

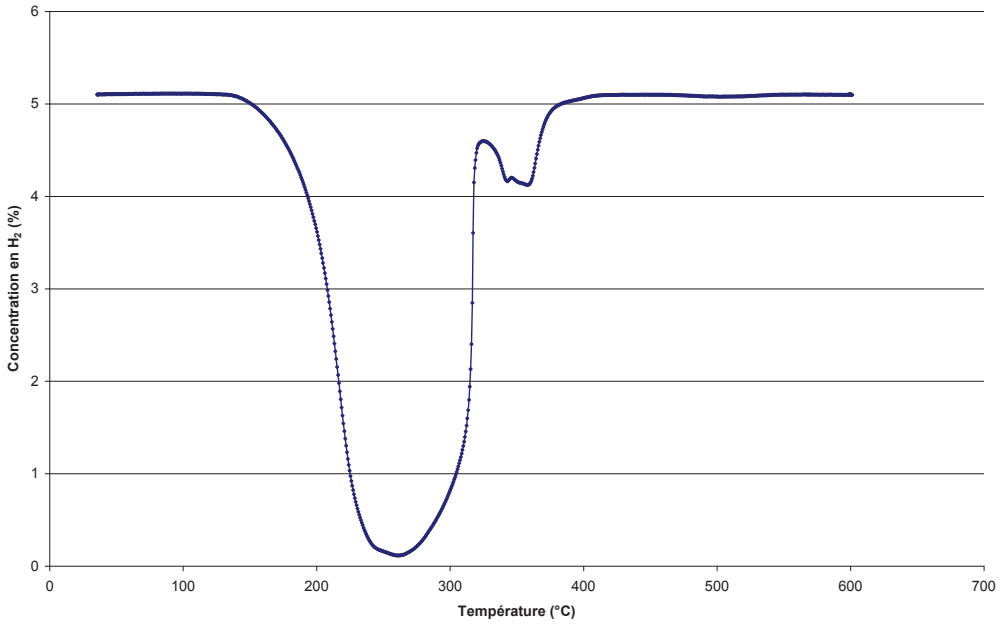


Figure A4.2 : Évolution de la concentration de H_2(g) en fonction de la température lors de la caractérisation par TPR de CuO.

Pour l'échantillon de CuO commercial, la consommation de H_2(g) se fait en deux fois, entre 130°C et 325°C et entre 325°C et 410°C (*Cf.* Figure A4.2).

Fe_2O_3

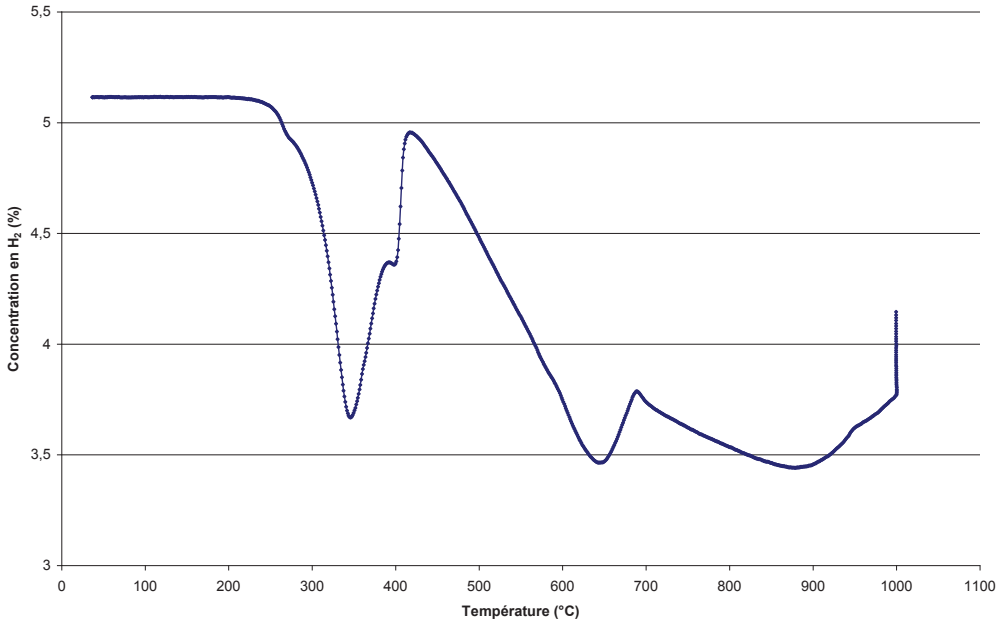


Figure A4.3 : Évolution de la concentration de H_2(g) en fonction de la température lors de la caractérisation par TPR de Fe_2O_3.

Pour l'échantillon de Fe_2O_3 commercial, la consommation de H_2(g) se fait en trois fois, entre 210°C et 420°C, entre 420°C et 690°C, et entre 690°C et 1000°C (*Cf.* Figure A4.3).

Mn_2O_3

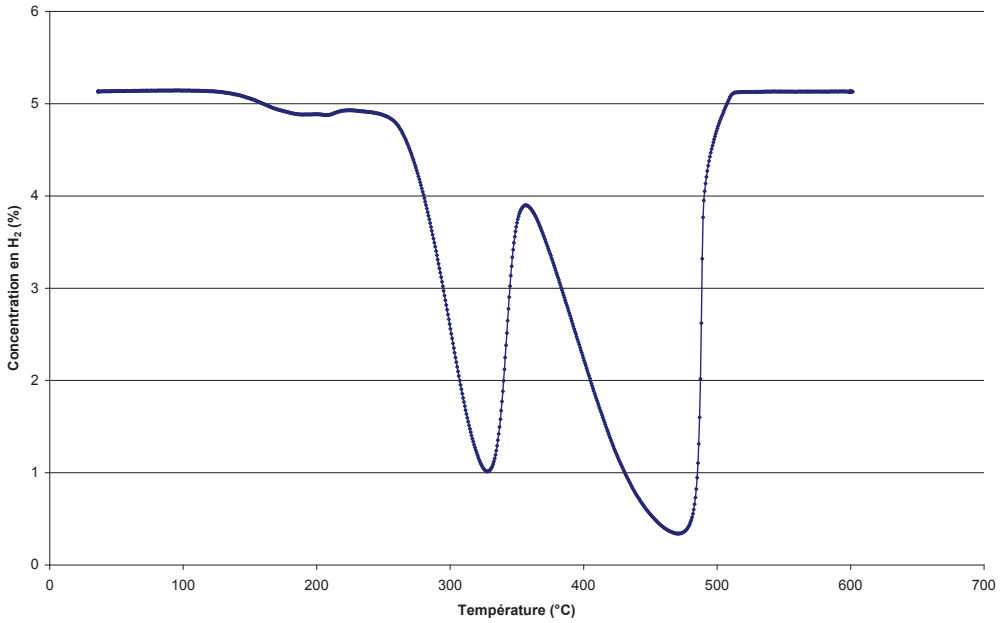


Figure A4.4 : Évolution de la concentration de $H_2(g)$ en fonction de la température lors de la caractérisation par TPR de Mn_2O_3.

Pour l'échantillon de Mn_2O_3, obtenu par décomposition de $MnCO_3$, la consommation de $H_2(g)$ se fait en trois fois, entre 120°C et 220°C, entre 250°C et 360°C, et entre 360°C et 520°C (*Cf.* Figure A4.4).

MoO_3

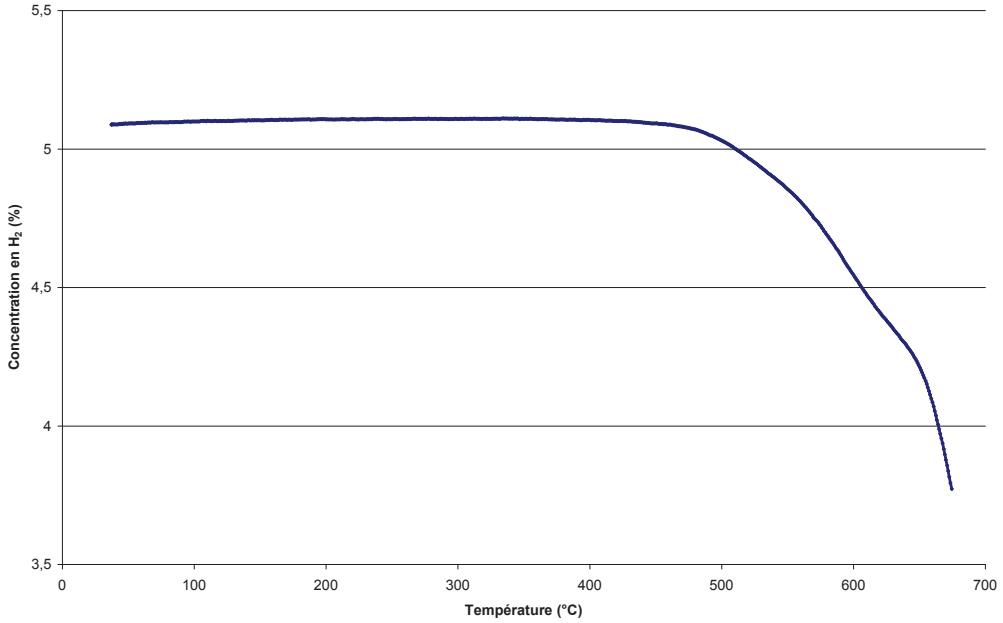


Figure A4.5 : Évolution de la concentration de $H_2(g)$ en fonction de la température lors de la caractérisation par TPR de MoO_3.

Pour l'échantillon de MoO_3 commercial, la consommation de $H_2(g)$ débute vers 440°C (*Cf.* Figure A4.5).

$ZnMoO_4$

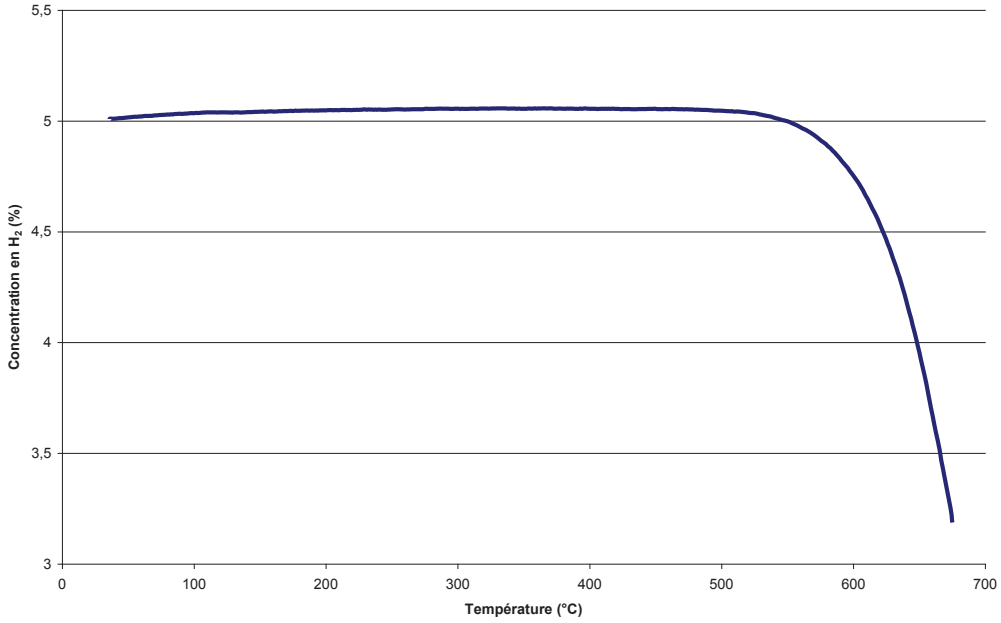


Figure A4.6 : Évolution de la concentration de $H_2(g)$ en fonction de la température lors de la caractérisation par TPR de $ZnMoO_4$.

Pour l'échantillon de $ZnMoO_4$, synthétisé par chamottage-broyage, la consommation de $H_2(g)$ débute vers 500°C (*Cf.* Figure A4.6).

Annexe 5 : Décomposition des sulfates

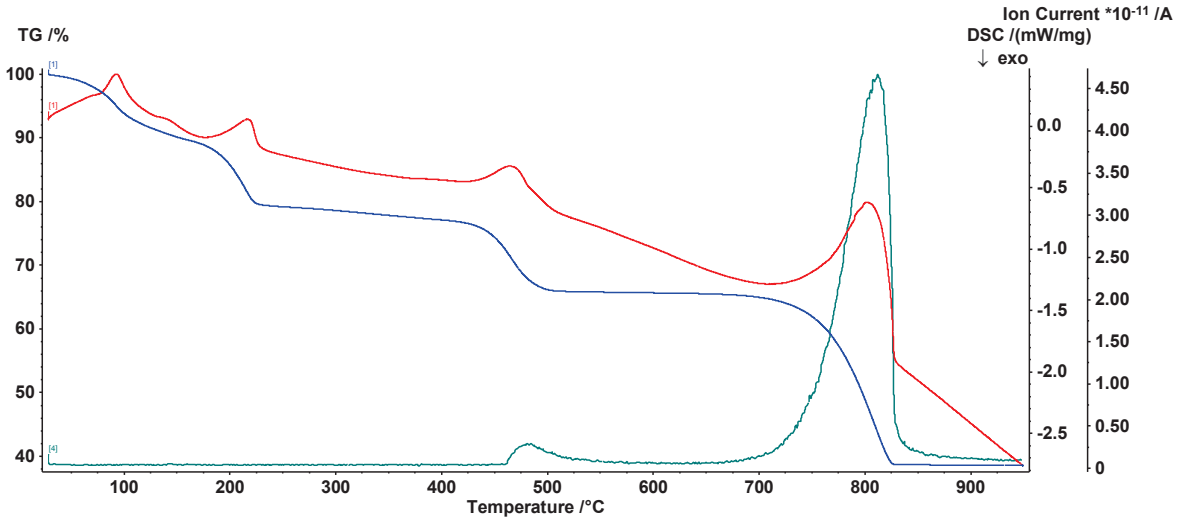


Figure A5.7 : Évolution de la masse par ATG (en bleu), du signal DSC (en rouge), de la concentration en $SO_2(g)$ (en vert) au cours de la décomposition de $Ce(SO_4)_2$ avec le mélange oxydant 15%O_2-N_2.

Lors du suivi par ATG, les deux premières pertes de masse, à 76°C et 190°C, sont provoquées par la déshydratation de $Ce(SO_4)_2$. Les deux pertes de masse suivantes, à 445°C et 765C, sont liées à la décomposition de $Ce(SO_4)_2$ en CeO_2[1].

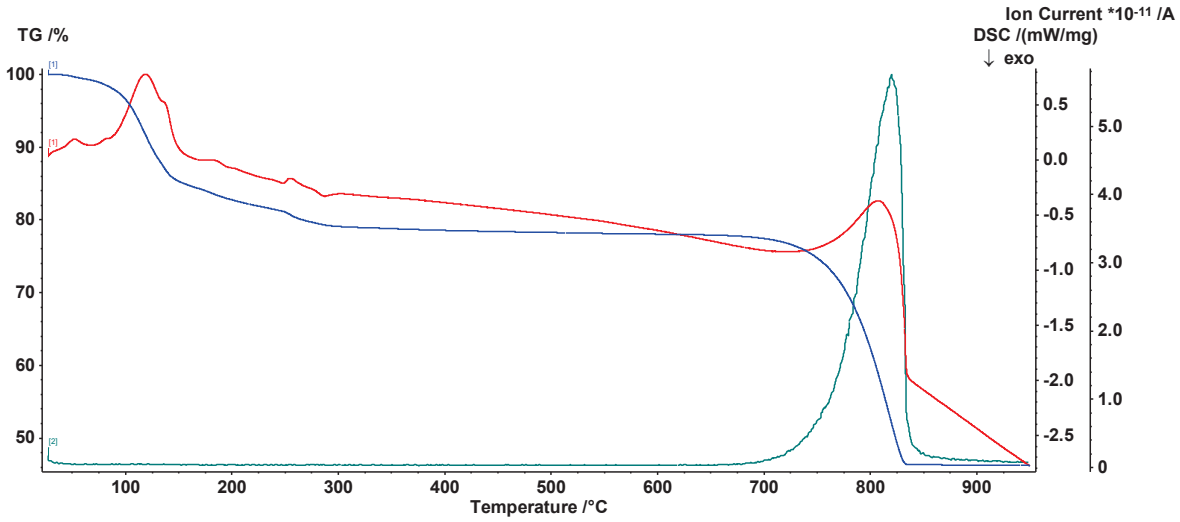


Figure A5.8 : Évolution de la masse par ATG (en bleu), du signal DSC (en rouge), de la concentration en $SO_2(g)$ (en vert) au cours de la décomposition de $Ce_2(SO_4)_3$ avec le mélange oxydant 15%O_2-N_2.

Lors du suivi par ATG, les deux premières pertes de masse (95 et 250°C) sont provoquées par la déshydratation de $Ce_2(SO_4)_3$. La perte de masse à haute température (775°C) est liée à la décomposition de $Ce_2(SO_4)_3$ en CeO_2[1].

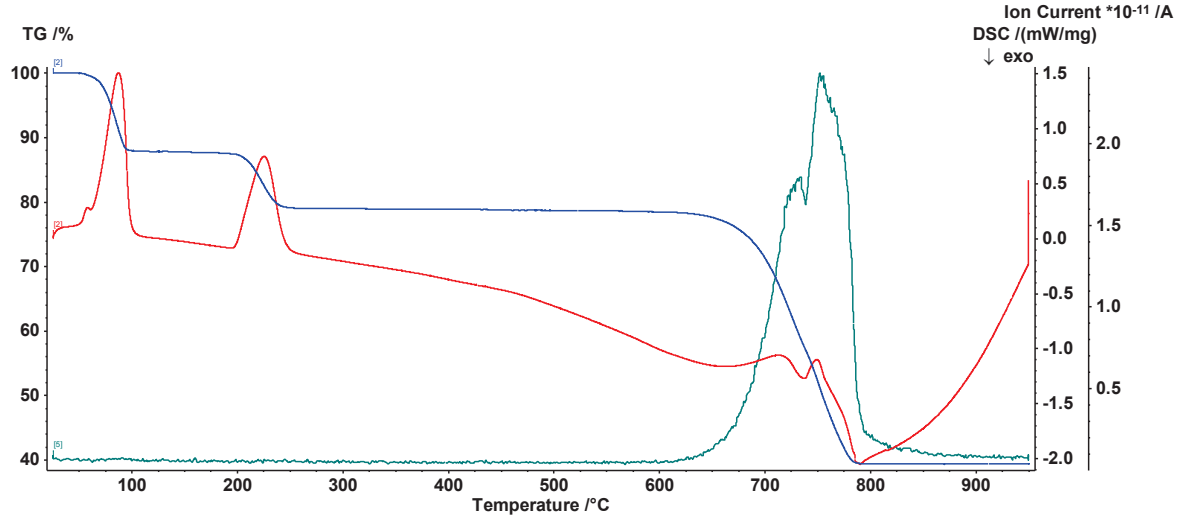


Figure A5.9 : Évolution de la masse par ATG (en bleu), du signal DSC (en rouge), de la concentration en $SO_2(g)$ (en vert) au cours de la décomposition de $CuSO_4$ avec le mélange oxydant 15%O_2-N_2.

Lors du suivi par ATG, les deux premières pertes de masse (72 et 209°C) sont provoquées par la déshydratation de $CuSO_4$. La perte de masse à haute température (690°C) est liée à la décomposition de $CuSO_4$ en CuO[2,3].

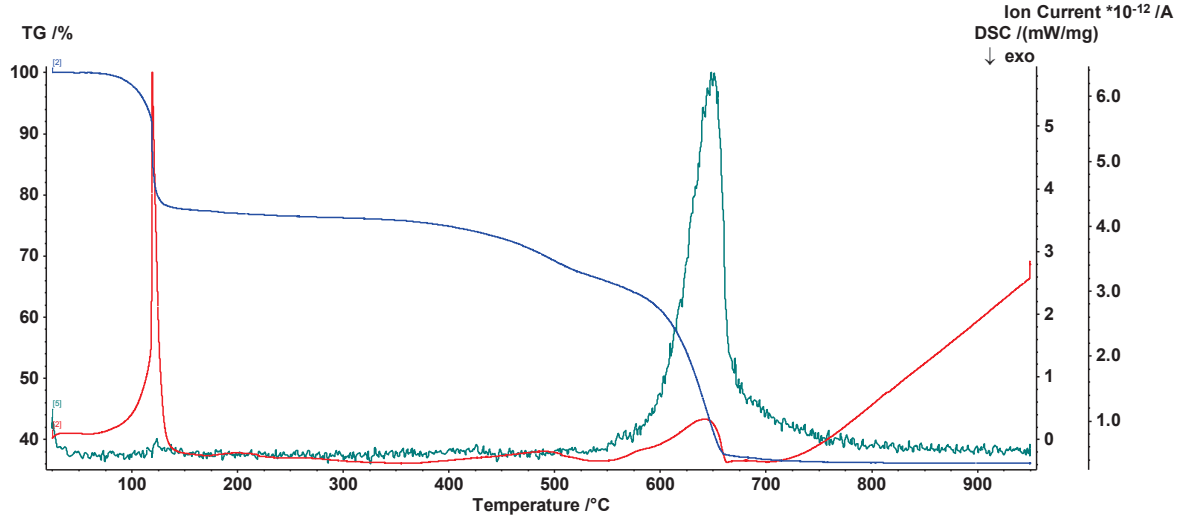


Figure A5.10 : Évolution de la masse par ATG (en bleu), du signal DSC (en rouge), de la concentration en $SO_2(g)$ (en vert) au cours de la décomposition de $FeSO_4$ avec le mélange oxydant 15%O_2-N_2.

La première perte de masse à 120°C est provoquée par la déshydratation de $FeSO_4$. La perte de masse à 611°C est liée à la décomposition de $FeSO_4$ en Fe_2O_3[2].

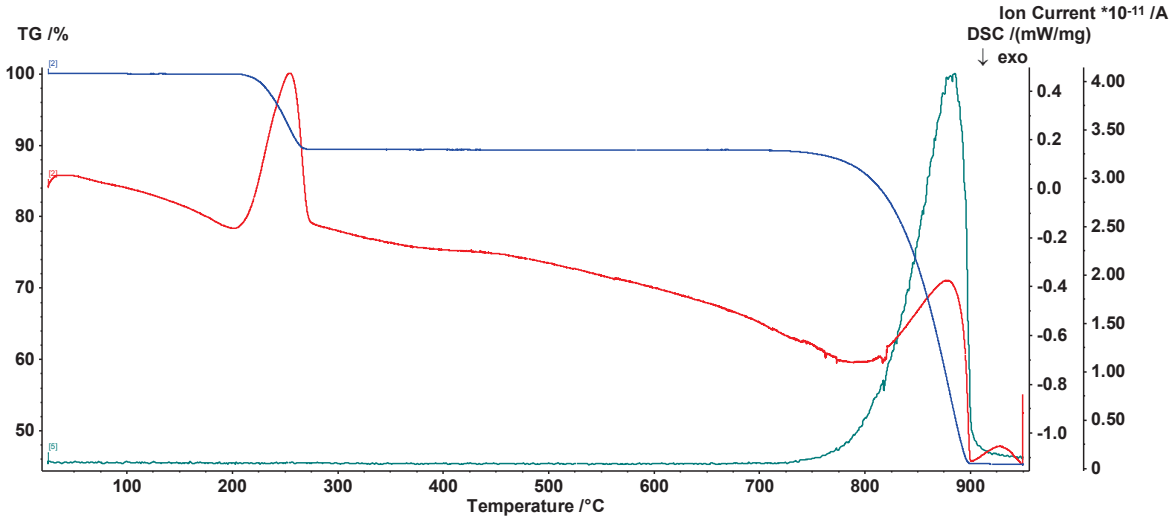


Figure A5.11 : Évolution de la masse par ATG (en bleu), du signal DSC (en rouge), de la concentration en SO_2(g) (en vert) au cours de la décomposition de $MnSO_4$ avec le mélange oxydant 15%O_2-N_2..

La première perte de masse à 230°C est provoquée par la déshydratation de $MnSO_4$. La perte de masse à 830°C est liée à la décomposition de $MnSO_4$ en Mn_3O_4[4].

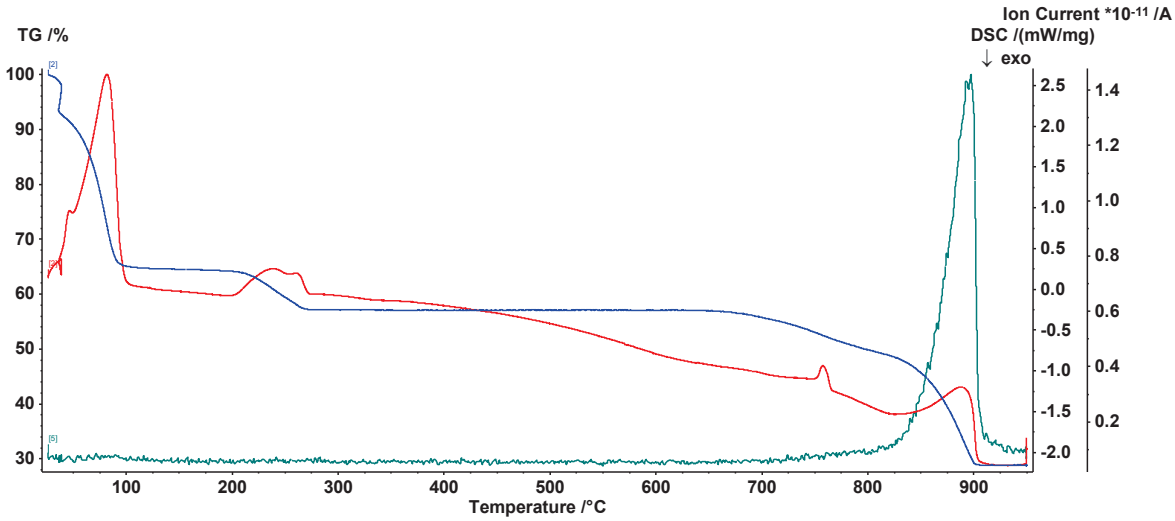


Figure A5.12 : Évolution de la masse par ATG (en bleu), du signal DSC (en rouge), de la concentration en SO_2(g) (en vert) au cours de la décomposition de $ZnSO_4$ avec le mélange oxydant 15%O_2-N_2.

Les deux premières pertes de masse (70 et 205°C) sont provoquées par la déshydratation de $ZnSO_4$. La perte de masse à partir de 655°C est liée à la décomposition de $ZnSO_4$ en ZnO[2,3].

Références Bibliographiques

1. Poston, J.; Siriwardane, R. V.; Fisher, E. P.; Miltz, A. L. *Applied Surface Science* **2003,** *214* (1–4), 83-102.

2. Siriwardane, R. V.; Poston, J.; Fisher, E. P.; Shen, M. S.; Miltz, A. L. *Applied Surface Science* **1999,** *152* (3-4), 219-236.

3. Kolta, G. A.; Askar, M. H. *Thermochimica Acta* **1975,** *11* (1), 65-72.

4. Mu, J.; Perlmutter, D. D. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1981,** *20* (4), 640-646.

Annexe 6 : Suivi de la formation de $ZnMoO_4$ par DRX *in-situ*

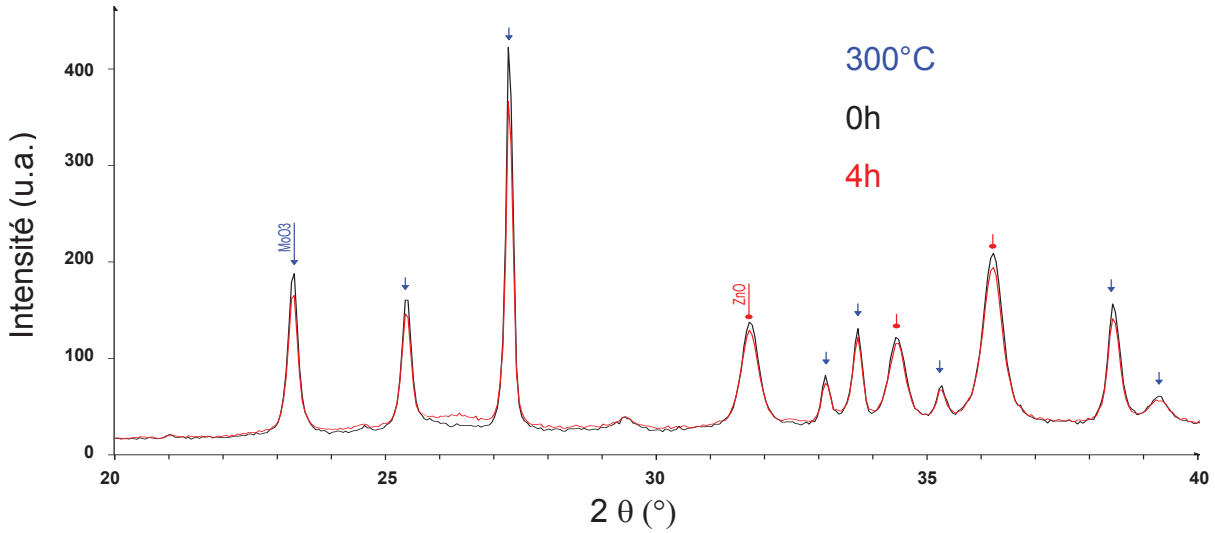


Figure A6.1: Suivi par DRX in-situ, des phases oxydes ZnO, MoO_3 et $ZnMoO_4$ au cours de la calcination d'un mélange physique de ZnO et MoO_3 à 300°C pendant 4h.

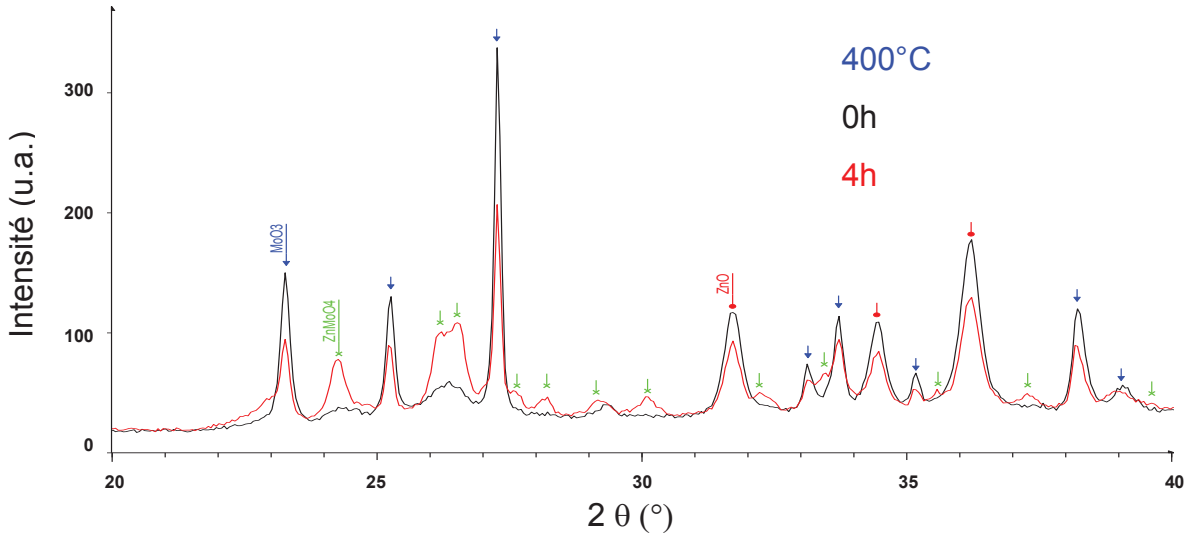


Figure A6.2: Suivi par DRX in-situ, des phases oxydes ZnO, MoO_3 et $ZnMoO_4$ au cours de la calcination d'un mélange physique de ZnO et MoO_3 à 400°C pendant 4h.

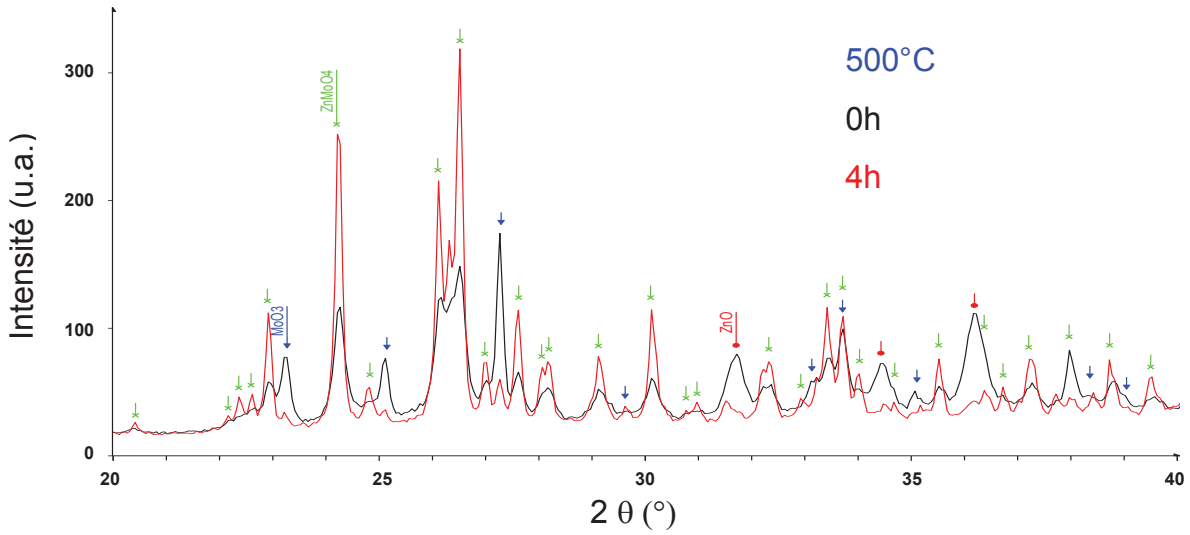


Figure A6.3: Suivi par DRX in-situ, des phases oxydes ZnO, MoO_3 et $ZnMoO_4$ au cours de la calcination d'un mélange physique de ZnO et MoO_3 à 500°C pendant 4h.

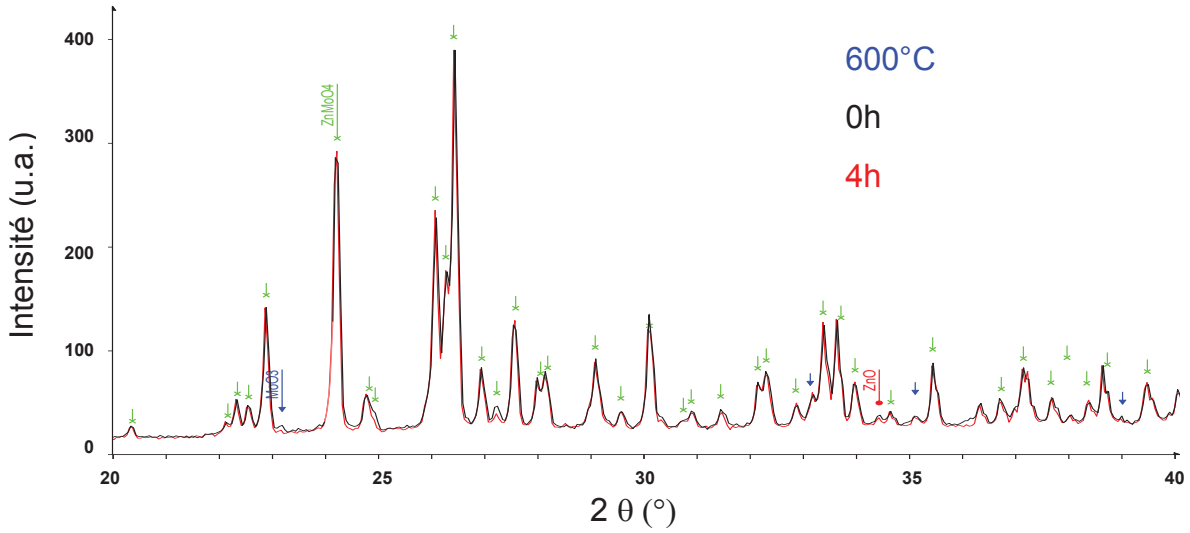


Figure A6.4: Suivi par DRX in-situ, des phases oxydes ZnO, MoO_3 et $ZnMoO_4$ au cours de la calcination d'un mélange physique de ZnO et MoO_3 à 600°C pendant 4h.

Les diffractogrammes présentés sur la Figure A6.1 indiquent qu'à 300°C, il n'y a pas formation de phase mixte. L'apparition de la phase cristalline $ZnMoO_4$ se produit progressivement avec le temps dès 400°C (Figure A6.2). En fin de palier à 500°C, la phase mixte $ZnMoO_4$ est majoritairement présente (Figure A6.3), et à 600°C, seules des traces de ZnO et MoO_3 sont observées (Figure A6.4). Cette dernière observation indique que la poudre doit être homogénéisée régulièrement afin de permettre la formation de la phase mixte $ZnMoO_4$. Enfin, bien que la phase $Zn_3Mo_2O_9$ soit thermodynamiquement la plus stable[13] dans les conditions de l'étude, elle n'est pas observée.

Référence bibliographique

1. *HSC Chemistry [6.1] Outotec Research,* 2007

Annexe 7 : Effet de la quantité de matière sur les variations de masses au cours de la sulfuration de OM-[Zn/Mo=50/50]

Différentes masses de l'oxyde mixte $ZnMoO_4$ synthétisé par "chamottage-broyage", et noté dans le mansucrit, OM-[Zn/Mo=50/50] ont été testées lors d'expériences de sulfuration à 350°C avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2. Les courbes de variation de masse, mesurées par ATG, de la Figure A6.1 montrent que, quelle que soit la masse initiale d'oxyde, la variation de masse est différente. Il semble donc que la hauteur du lit de poudre dans le creuset entraîne des limitations par rapport à l'apport de matière en gaz (H_2 et/ou H_2S).

Ceci peut être expliqué par la compétition entre les réactions de réduction et de sulfuration de $ZnMoO_4$. Pour des masses supérieures à 20 mg, la réduction est favorisée car le gaz contient 99,1% de H_2. Pour des masses inférieures ou égales à 10 mg, cette réaction ne semble plus aussi favorisée.

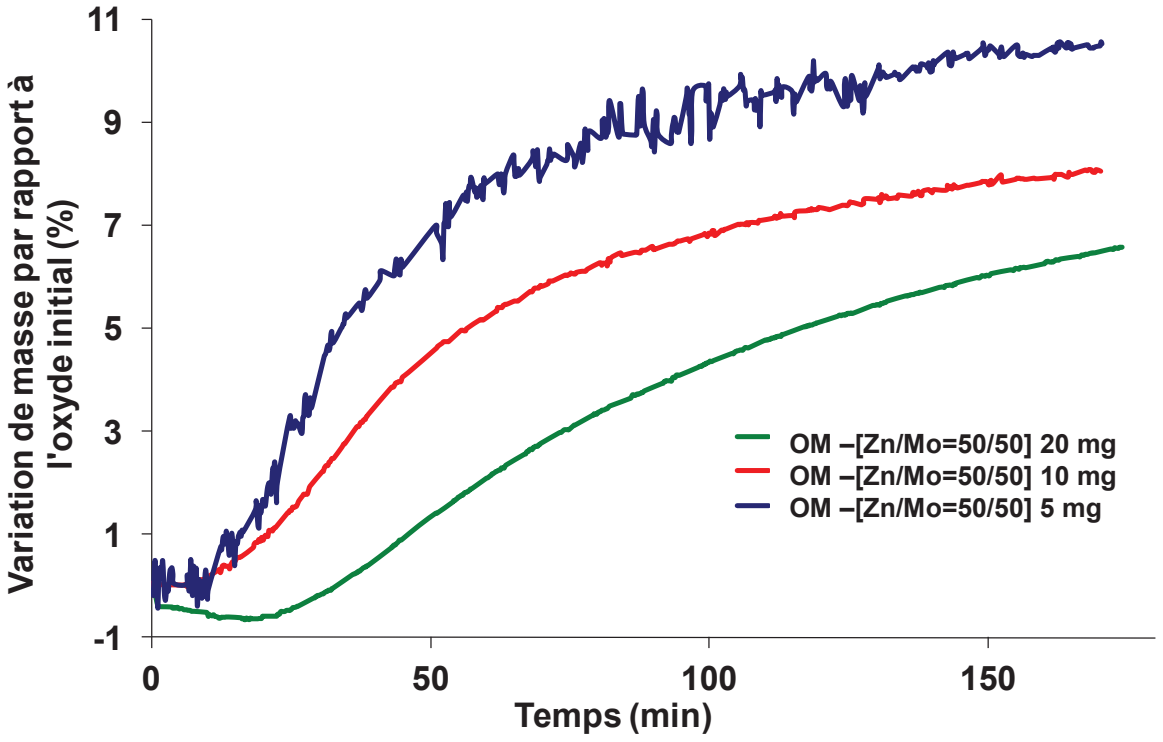


Figure A7.5: Variations de masses observées par ATG au cours de la sulfuration de à 350°C avec le mélange gazeux 0,9%H_2S-H_2 de OM-[Zn/Mo=50/50]. Les quantités de solide sont différentes pour chaque expérience.

Annexe 8 : Fiches JCPDS des phases étudiées

Pattern : 00-043-1002 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Calculated

CeO_2

Cerium Oxide
Cerianite-(Ce), syn

Lattice : Face-centered cubic
S.G. : Fm-3m (225)

a = 5.41134
Z = 4

Mol. weight = 172.12
Volume [CD] = 158.46
Dx = 7.215
I/Icor = 13.20

Additional Patterns: See PDF 01-078-0694 and 01-081-0792. General Comments: Calculation of diffractometer peak intensities done with MICRO-POWD v. 2.2 (D. Smith and K. Smith) using default instrument broadening function (NBS Table), diffracted beam monochromator polarization correction, and atomic scattering factors corrected for anomalous dispersion. Cell parameters from 34-394. Atomic positions from Wyckoff for fluorite structure with Ce in 4a and O in 8c. Isotropic thermal parameters estimated as 1.0 for each atom.
Data collection flag: Ambient.

Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., ICDD Grant-in-Aid (1991)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54056
SS/FOM : F10=625(0.0016,10)

Filter : Monochromator crystal
d-sp : Calculated spacings

d (A)	i	h	k	l
3.12400	100	1	1	1
2.70600	27	2	0	0
1.91320	46	2	2	0
1.63160	34	3	1	1
1.56210	6	2	2	2
1.35280	6	4	0	0
1.24140	12	3	3	1
1.21000	7	4	2	0
1.10460	10	4	2	2
1.04140	9	5	1	1

Pattern : 00-048-1548 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** High

CuO

Copper Oxide
Tenorite, syn

Lattice : Base-centered monoclinic
S.G. : C2/c (15)

a = 4.68830
b = 3.42290
c = 5.13190
a/b = 1.36969
c/b = 1.49928
beta = 99.51
Z = 4

Mol. weight = 79.55
Volume [CD] = 81.22
Dx = 6.505

Additional Patterns: To replace 00-005-0661. Sample Preparation: "Cu2 (O H)3 N O3" was thermally decomposed to form "Cu O". This was annealed at 1000 C in air for 5 hours. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

Langford, J., Louer, D., J. Appl. Crystallogr., volume 24, page 149 (1991)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F30= 65(0.0140,31)

Filter : Monochromator crystal
d-sp : Diffractometer

d (A)	i	h	k	l
2.75201	13	1	1	0
2.53238	37	0	0	2
2.52367	100	1	1	-1
2.32479	99	1	1	1
2.31315	21	2	0	0
1.96095	3	1	1	-2
1.86764	30	2	0	-2
1.77808	1	1	1	2
1.71179	7	0	2	0
1.62105	1	0	2	1
1.58227	10	2	0	2
1.50500	20	1	1	-3
1.41789	10	0	2	2
1.41013	15	3	1	-1
1.40686	1	3	1	0
1.37922	6	1	1	3
1.37530	14	2	2	0
1.36158	1	2	2	-1
1.31552	1	3	1	-2
1.30457	5	3	1	1
1.29586	1	2	2	1
1.26567	6	0	0	4
1.26184	5	2	2	-2
1.20171	1	0	2	3
1.19642	2	2	0	-4
1.19538	1	1	1	4
1.16989	4	3	1	-3
1.16176	2	2	2	2
1.15604	2	4	0	0
*1.15604	2	3	1	2
1.12388	1	4	0	-2
1.12137	1	2	2	-3
1.10921	1	1	1	4
1.10836	1	1	3	0
1.09137	3	1	3	-1
1.07330	1	1	3	1
1.04010	1	2	0	4
1.01764	1	0	2	4
*1.01764	1	2	2	3
1.00786	2	3	1	3
0.99164	1	4	0	2
0.98184	2	1	1	-4
0.98044	2	2	2	-4
0.95795	2	4	2	0
0.94314	1	3	3	-2
0.93939	3	4	2	-2
0.93362	1	4	0	-4
0.92116	2	1	1	5
0.91816	1	4	2	1
*0.91816	1	3	3	-1
0.90966	1	1	3	3
0.90421	1	5	1	-1
0.88848	1	2	2	4
0.88720	3	3	1	-4
*0.88720	3	3	3	1

Pattern : 00-033-0490 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Indexed

Cu_2S

Copper Sulfide
Chalcocite-M

Lattice : Monoclinic
S.G. : P21/c (14)

a = 15.23500
b = 11.88500 **beta =** 116.26
c = 13.49600
a/b = 1.28187 **Z =** 48
c/b = 1.13555

Mol. weight = 159.15
Volume [CD] = 2191.49
Dx = 5.788
Dm = 5.500

Additional Patterns: To replace 00-002-1272, 00-009-0328, 00-012-0227, 00-023-0961 and 00-031-0482. See PDF 01-083-1462. Color: Black. General Comments: Optical data from Cook, Jr., Thesis: "The Cu-S Phase Diagram" Gould Labs., Cleveland, Ohio, USA, synthetic material. Color values=1 .295, .304, 33.2, 2 .295, .304, 33.1, 3 .295, .303, 32.9. Instruments used for intensity measurements are visual, densitometer and diffractometer. Additional Diffraction Lines: Plus 19 additional reflections. Melting Point: 1403 K. Reflectance: Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality: R1R0=33.4, RR2Re=33.4, R3R%=33.2, Disp.=16. Sample Source or Locality: Specimen from Bristol, Connecticut, USA. Vickers Hardness Number: VHN100=84-87.
Data collection flag: Ambient.

Potter, II, R., Evans, Jr., J. Research U.S. Geol. Surv., volume 4, page 205 (1976)
Evans, H., Jr., Z. Kristallogr., volume 150, page 299 (1979)

CAS Number: 22205-45-4

Radiation : CrKα1
Lambda : 2.28962
SS/FOM : F30= 17(0.0145,120)

Filter :
d-sp : Guinier

d (A)	i	h	k	l	d (A)	i	h	k	l
8.48500	2	-1	1	1	2.12610	3	6	2	0
*8.48500	2	0	1	1	2.11970	9	-4	4	4
6.37900	3	-2	1	1	*2.11970	9	0	4	4
*6.37900	3	1	1	1	2.09690	3	4	4	1
4.66800	2	-3	1	1	2.09300	2	-5	4	3
*4.66800	2	2	1	1	*2.09300	2	2	4	3
4.23900	4	0	2	2	2.04700	3	0	5	3
*4.23900	4	-2	2	2	2.02770	6	5	2	2
3.85500	3	-3	2	1	*2.02770	6	-7	2	2
*3.85500	3	2	2	1	2.01080	9	-5	2	6
3.81700	3	-3	1	3	*2.01080	9	-1	2	6
*3.81700	3	0	1	3	2.00250	4	-5	4	4
3.77900	2	-4	0	2	1.99200	3	-3	4	5
*3.77900	2	2	0	2	1.98860	4	0	1	6
3.73500	25	1	2	2	*1.98860	4	-5	1	6
*3.73500	25	-3	2	2	1.98120	9	0	6	0
3.69900	13	-4	1	2	1.97460	70	6	3	0
*3.69900	13	2	1	2	1.96100	4	-7	2	1
3.57700	2	3	1	1	1.95130	13	4	5	0
3.55800	2	-2	2	3	1.92110	2	-6	4	3
3.37300	3	-2	0	4	1.91100	6	0	2	6
3.33600	6	1	1	3	1.90880	6	-6	2	6
*3.33600	6	-4	1	3	1.89420	4	-7	3	2
3.31600	18	-2	3	2	*1.89420	4	5	3	2
*3.31600	18	0	3	2	1.88110	70	-5	3	6
3.27600	35	-3	0	4	*1.88110	70	-1	3	6
*3.27600	35	-1	0	4	1.88000	100	-7	0	6
3.18800	18	-4	2	2	*1.88000	100	1	0	6
*3.18800	18	2	2	2					
3.17100	2	3	2	1					
*3.17100	2	-4	2	1					
3.15800	25	-3	1	4					
*3.15800	25	-1	1	4					
3.12100	2	-3	3	1					
*3.12100	2	2	3	1					
3.05400	13	-3	3	2					
*3.05400	13	1	3	2					
2.95160	18	3	1	2					
*2.95160	18	-5	1	2					
2.93280	13	-4	1	4					
*2.93280	13	0	1	4					
2.88600	6	-1	4	1					
*2.88600	6	0	4	1					
2.86860	4	-1	2	4					
*2.86860	4	-3	2	4					
2.86280	3	-5	1	3					
*2.86280	3	2	1	3					
2.80670	2	0	3	3					
2.76480	13	1	4	1					
2.73180	9	-4	3	2					
*2.73180	9	2	3	2					
2.72560	35	2	4	0					
2.69730	2	-4	2	4					
*2.69730	2	0	2	4					
2.66750	18	-2	4	2					
*2.66750	18	0	4	2					
2.65040	3	4	2	1					
2.64320	4	1	1	4					
*2.64320	4	-5	1	4					
2.62040	18	-3	1	5					
2.61100	2	1	3	3					
2.56210	6	2	4	1					
2.53290	13	-6	0	2					
*2.53290	13	4	0	2					
2.52730	18	1	4	2					
2.47720	18	-4	1	2					
*2.47720	18	-6	1	2					
2.46980	4	-2	4	3					
2.46160	2	3	1	3					
2.44600	2	-3	2	5					
2.40740	50	-4	3	4					
*2.40740	50	0	3	4					
2.40300	70	2	0	4					
2.39960	35	-6	0	4					
2.37560	4	-4	2	5					
*2.37560	4	4	3	1					
2.36660	3	-5	3	3					
2.33030	25	-6	2	2					
*2.33030	25	4	2	2					
2.24240	13	-1	5	2					
2.21830	3	-2	0	6					
*2.21830	3	-4	0	6					
2.21220	4	-2	5	2					
*2.21220	4	0	5	2					
2.20970	35	-3	1	6					
2.18210	6	-4	1	6					
*2.18210	6	-2	1	6					
2.13750	3	4	1	3					

Pattern : 03-065-3561 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Alternate

CuS

Copper Sulfide
Covellite

Lattice : Hexagonal
S.G. : P63/mmc (194)

a = 3.76500
c = 16.29000
Z = 6

Mol. weight = 95.61
Volume [CD] = 199.98
Dx = 4.763
I/Icor = 3.50

NIST M&A collection code: N AL5750 3601. Temperature Factor: IB=Cu,S. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No Rfactor reported/abstracted.
Data collection flag: Ambient.

Calculated from NIST using POWD-12++
I.Oftedal, Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., volume A83, page 9 (1932)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F30=357(0.0028,32)

Filter :
d-sp : Calculated spacings

d (A)	i	h	k	l	d (A)	i	h	k	l
8.14500	73	0	0	2	0.84292	13	3	1	7
4.07250	8	0	0	4	0.83918	1	1	0	
3.26059	93	1	0	0	0.82648	45	2	0	
3.19717	187	1	0	1	*0.82648	45	3	1	8
3.02705	579	1	0	2	0.81564	3	1	1	
2.79534	999	1	0	3	0.81450	7	0	0	
2.71500	506	0	0	6	*0.81450	7	2	1	15
2.54530	3	1	0	4	0.81109	7	4	0	2
2.30467	86	1	0	5	0.80897	5	3	1	9
2.08640	40	1	0	6	0.80611	8	4	0	3
2.03625	44	0	0	8					
1.89418	129	1	0	7					
1.88350	699	1	1	0					
1.83415	8	1	1	2					
1.72712	276	1	0	8					
1.70877	6	1	1	4					
1.63029	10	0	0	10					
*1.63029	10	2	0	0					
1.62219	17	2	0	1					
1.59858	56	2	0	2					
1.58353	22	1	0	9					
1.56144	123	2	0	3					
1.54701	375	1	1	6					
1.51350	1	2	0	4					
1.45725	28	2	0	5					
*1.45725	28	1	0	10					
1.39767	7	2	0	6					
1.38229	51	1	1	8					
1.35750	4	0	0	12					
1.34835	61	1	0	11					
1.33524	28	2	0	7					
1.27565	77	2	0	8					
1.25322	3	1	0	12					
1.23239	7	1	1	10					
*1.23239	7	2	1	0					
1.22887	14	2	1	1					
1.21852	37	2	1	2					
1.21136	7	2	0	9					
1.20182	70	2	1	3					
1.17956	1	2	1	4					
1.16967	5	1	0	13					
1.16357	10	0	0	14					
1.15968	14	2	1	5					
*1.15968	14	2	0	10					
1.12219	4	2	1	6					
1.10108	10	1	1	12					
1.09888	63	1	0	14					
*1.09888	63	2	0	11					
1.08910	26	2	1	7					
1.08686	76	3	0	0					
1.08454	36	3	0	1					
1.07731	1	3	0	2					
1.06572	1	3	0	3					
1.05432	73	2	1	8					
1.04320	2	2	0	12					
1.03035	3	3	0	5					
*1.03035	3	1	0	15					
1.01868	7	0	0						
*1.01868	7	2	1	9					
1.00900	63	3	0	6					
0.99351	3	2	0	13					
0.98976	30	1	1	14					
0.98282	7	2	1	10					
0.97185	2	1	0						
0.95883	9	3	0	8					
0.94709	48	2	0	14					
*0.94709	48	2	1	11					
0.94125	42	2	2	0					
0.93503	1	2	2	2					
0.91936	11	1	0						
0.91707	6	2	2	4					
0.91246	2	2	1	12					
0.90410	4	2	0	15					
*0.90410	4	3	0	10					
0.90293	5	3	1	1					
0.89880	15	3	1	2					
0.89554	20	1	1						
0.89204	21	3	1	3					
0.88832	48	2	2	6					
0.87865	4	2	1	13					
0.87621	2	3	0	11					
0.87203	2	3	0						
0.87138	3	3	1	5					
0.86356	2	2	0						
0.85798	1	3	1	6					
0.85439	6	2	2	8					
0.84843	5	3	0	12					
0.84605	45	2	1	14					

Pattern : 00-033-0489 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Indexed

Cu_7S_4

Copper Sulfide
Anilite, syn

Lattice : Orthorhombic
S.G. : Pnma (62)

a = 7.90650
b = 7.82230
c = 11.07800
a/b = 1.01076
c/b = 1.41621

Z = 4

Mol. weight = 573.06
Volume [CD] = 685.14
Dx = 5.556

Additional Patterns: To replace 00-022-0250 and validated by calculated pattern 00-024-0058. See PDF 01-072-0617. General Comments: Instruments used for intensity measurements are visual, densitometer and diffractometer. Sample Preparation: Synthesized from high-purity copper wire (99.975%) and sulfur (99.999%) in an evacuated silica tube, heated to 450(5) C for 24 to 120 hours and then rapidly quenched in cold water.
Data collection flag: Ambient.

Potter, II, R., Evans, Jr., J. Research U.S. Geol. Surv., volume 4, page 205 (1976)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54050
SS/FOM : F30= 24(0.0164,74)

Filter :
d-sp : Guinier

d (A)	i	h	k	l
6.39500	1	0	1	1
3.92800	5	1	1	2
3.35700	25	2	1	1
3.34300	25	1	2	1
**3.34300	25	1	0	3
3.34000	10	0	1	3
3.21800	40	2	0	2
3.19800	9	0	2	2
3.07600	3	1	1	3
2.78000	55	2	2	0
2.76900	15	0	0	4
2.69900	5	2	0	3
2.69700	25	2	2	1
2.61900	20	1	0	4
2.56500	3	3	0	1
2.53800	25	0	3	1
2.41800	2	1	3	1
2.38000	30	3	0	2
2.17300	35	1	2	4
2.14500	10	3	2	1
2.14000	5	2	3	1
2.13200	2	0	1	5
2.06800	11	3	1	3
2.05600	20	1	3	3
1.97700	25	4	0	0
1.96200	100	2	2	4
1.95300	40	0	4	0
1.90900	15	3	0	4
1.88130	10	3	2	3
1.81080	2	4	1	2
1.79600	15	1	4	2
1.75260	5	2	4	0
1.73280	1	2	2	5
1.69650	2	3	0	5
1.67840	15	2	0	6
**1.67840	15	4	0	2
1.66980	10	0	2	6
1.65120	2	1	3	5
1.63360	1	1	2	6
1.59180	2	4	2	3
1.55900	10	4	3	1
1.55650	10	3	2	5
1.54920	1	0	5	1
1.44910	5	4	3	3
1.44540	2	3	4	3
1.39000	5	4	4	0
1.36380	2	1	0	8
1.33700	1	3	1	7
1.28720	1	5	0	5
1.28080	1	3	4	5

Pattern : 00-039-1346 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** High

Fe_2O_3

Iron Oxide
Maghemite-C, syn

Lattice : Cubic
S.G. : P4132 (213)

a = 8.35150

Z = 10

Mol. weight = 159.69
Volume [CD] = 582.50
Dx = 4.857
Dm = 4.900
I/Icor = 1.40

Additional Patterns: To replace 00-004-0755 and 00-024-0081. Color: Light brown. General Comments: Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental pattern. Additional weak reflections (indicated by brackets) were observed. Optical Data Specimen location: Optical data on specimen from Iron Mountain, Shasta County, California, USA. Sample Preparation: Space group dependent upon preparation (Bernal et al.). Sample Source or Locality: Sample from Control Data as used in hard disks. Unit Cell Data Source: Single Crystal.
Data collection flag: Ambient.

Schulz, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., ICDD Grant-in-Aid (1987)
Lindsley, D., Min. Soc. of America, Short Course Notes (Wash., D.C.), volume 3, page L-18 (1976)

Radiation : CuKα
Lambda : 1.54178
SS/FOM : F30= 95(0.0090,35)

Filter : Monochromator crystal
d-sp : Diffractometer

d (A)	i	h	k	l
5.91800	5	1	1	0
4.82200	4	1	1	1
3.74000	5	2	1	0
3.41100	5	2	1	1
2.95300	35	2	2	0
2.78400	2	2	2	1
2.64350	2	3	1	0
2.51770	100	3	1	1
2.41190	3	2	2	2
2.31630	1	3	2	0
2.23200	1	3	2	1
2.08860	16	4	0	0
2.02550	1	4	1	0
1.96850	1	3	3	0
1.82340	2	4	2	1
1.70450	10	4	2	2
1.67030	1	4	3	0
1.63790	1	5	1	0
1.60730	24	5	1	1
1.55070	1	5	2	0
1.52480	2	5	2	1
1.47580	34	4	4	0
1.45370	1	4	4	1
1.43220	1	5	3	0
1.39190	1	4	4	2
1.37300	1	6	1	0
1.35470	1	6	1	1
1.32040	3	6	2	0
1.30420	1	5	4	0
1.27300	5	5	3	3
1.25600	2	6	2	2
1.24500	1	6	3	0
1.23140	1	6	3	1
1.20530	1	4	4	4
1.19310	1	6	3	2
1.18100	1	7	1	0
1.13650	1	7	2	1
1.11890	2	6	4	2
1.09660	1	7	3	0
1.08220	7	7	3	1
1.04390	3	8	0	0

Pattern : 04-007-1061 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Blank

Fe_3O_4

Iron Oxide
Also called: magnetite orthorhombic, syn, iron diiron(III) oxide

Lattice : Orthorhombic
S.G. : Pmc21 (26)
a = 5.93400
b = 5.92600
c = 16.75200
a/b = 1.00135
c/b = 2.82686
Z = 8
Mol. weight = 231.54
Volume [CD] = 589.08
Dx = 5.221
I/Icor = 1.64

ANX: AB2X4. LPF Collection Code: 1250764. Polymorphism/Phase Transition: It. Sample Preparation: Compound Preparation: detwinning achieved by simultaneous application of magnetic field (1 T), cooling and squeezing (Al rings), field released below 120 K. Calculated Pattern Original Remarks: LPF Editor Comment: tetragonal symmetry reported in Journal of the Physical Society of Japan (1978) 44, 1512-1520 is stated to be doubtful. LPF Symmetry Comment: the authors state that true symmetry is monoclinic;space group No. 26 used as approximation to No. 9;space group No. 55 (setting Pmcb) was tested and rejected;space group No. 57 (setting Pmca) gave similar agreement (see separate entry). Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. 10%<R factor<15% (for powder). Significant Warning: 15%<R factor (for powder). Reported temperature factors on non H atoms are outside the range 0.001<U<0.1. Reported temperature factors were ignored and U=0.012 was used in the calculation. LPF Editor Comment: editor derived approximate cell parameters from 4-fold monoclinic cell given in same paper.
Data collection flag: Ambient.

Calculated from LPF using POWD-12++
Iizumi M., Koetzle T.F., Shirane G., Chikazumi S., Matsui M., Todo S., Acta Crystallogr., Sec. B, volume 38, page 2121 (1982)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F30= 35(0.0118,78)
Filter :
d-sp : Calculated spacings

d (A)	I	h	k	l	d (A)	I	h	k	l
8.37600	1	0	0	2	1.43142	1	1	1	11
5.92600	1	0	1	0	*1.43142	1	0	4	3
*5.92600	1	1	0	0	1.41831	6	4	1	2
5.58674	1	0	1	1	*1.41831	6	1	2	10
4.83767	104	0	1	2	1.39771	1	1	3	8
*4.83767	104	1	0	2	*1.39771	1	3	3	0
4.19314	2	1	1	0	1.39193	1	2	2	9
*4.19314	2	0	0	4	*1.39193	1	1	4	3
4.06401	1	0	1	3	1.37865	1	3	3	2
*4.06401	1	1	1	1	1.35881	1	0	1	12
3.74954	1	1	1	2	*1.35881	1	1	0	12
3.42012	1	1	0	4	1.35467	1	0	2	11
*3.42012	1	0	1	4	*1.35467	1	0	3	9
3.35303	1	1	1	3	1.32582	19	3	3	4
2.96318	323	0	2	0	*1.32582	19	1	1	12
*2.96318	323	1	1	4	1.32095	2	1	2	11
2.91654	3	0	1	5	*1.32095	2	1	4	5
*2.91654	3	0	2	1	1.31005	1	4	0	6
2.79337	1	0	2	2	*1.31005	1	4	2	2
*2.79337	1	0	0	6	1.30874	1	2	2	10
2.61832	4	0	2	3	*1.30874	1	0	4	6
*2.61832	4	1	2	1	1.29363	1	2	3	8
2.52921	999	1	2	2	*1.29363	1	3	2	8
*2.52921	999	2	1	2	1.28962	1	2	4	3
2.42101	78	2	0	4	*1.28962	1	3	3	5
*2.42101	78	0	2	4	1.27917	49	0	3	10
2.39475	3	1	2	3	*1.27917	49	4	1	6
*2.39475	3	2	1	3	1.26460	19	4	2	4
2.32396	1	1	1	6	*1.26460	19	0	2	12
2.23989	1	1	2	4	1.24900	1	1	3	10
*2.23989	1	2	1	4	*1.24900	1	3	1	10
2.21903	1	0	2	5	1.23541	1	1	2	12
*2.21903	1	0	1	7	*1.23541	1	2	1	12
2.09657	190	0	0	8	1.23220	1	1	4	7
*2.09657	190	2	2	0	*1.23220	1	1	1	13
2.08034	5	1	1	7	1.21050	15	4	0	8
*2.08034	5	2	2	1	1.20942	14	0	4	8
2.03330	1	2	0	6	1.19737	1	0	0	14
*2.03330	1	0	2	6	*1.19737	1	2	4	6
1.97436	1	0	1	8	1.18601	1	4	3	0
*1.97436	1	1	0	8	*1.18601	1	4	1	8
1.96174	1	0	3	1	1.18520	1	1	4	8
*1.96174	1	2	2	3	*1.18520	1	0	5	0
1.92324	6	2	1	6	1.18243	1	0	2	13
*1.92324	6	1	2	6	*1.18243	1	3	1	11
1.87422	1	1	1	8	1.17345	4	2	3	10
*1.87422	1	1	3	0	*1.17345	4	0	1	14
1.86174	1	0	2	7	1.16253	1	2	2	12
*1.86174	1	0	3	3	*1.16253	1	3	3	8
1.82899	1	3	1	2	1.15915	1	1	2	13
*1.82899	1	1	3	2	*1.15915	1	0	4	9
1.78658	1	0	3	4	1.15121	1	1	5	2
*1.78658	1	3	0	4	*1.15121	1	1	1	14
1.77681	1	0	1	9	1.14132	1	0	5	4
*1.77681	1	1	3	3	*1.14132	1	4	3	4
1.71226	75	0	2	8	1.13765	1	1	4	9
*1.71226	75	3	1	4	*1.13765	1	1	5	3
1.67520	1	2	2	6	1.11956	21	1	5	4
*1.67520	1	0	0	10	*1.11956	21	1	3	12
1.64319	1	1	2	8	1.10951	1	0	2	14
*1.64319	1	2	1	8	*1.10951	1	2	0	14
1.63639	2	1	3	5	1.09827	1	0	1	15
*1.63639	2	2	3	1	*1.09827	1	2	5	1
1.61346	223	2	3	2	1.09161	58	4	1	10
*1.61346	223	0	1	10	*1.09161	58	1	2	14
1.57699	3	2	2	7	1.07986	1	1	1	15
*1.57699	3	2	3	3	*1.07986	1	2	5	3
1.55728	1	1	1	10	1.07299	1	1	5	6
*1.55728	1	3	1	6	*1.07299	1	3	3	10
1.53052	1	3	2	4	1.06449	1	2	5	4
*1.53052	1	2	3	4	*1.06449	1	2	3	12
1.52373	1	1	2	9	1.06209	1	0	5	7
*1.52373	1	2	1	9	*1.06209	1	3	1	13
1.48159	353	0	4	0	1.04829	26	4	4	0
*1.48159	353	2	2	8	1.04700	15	4	4	1
1.45875	1	2	0	10	*1.04700	15	0	0	
*1.45875	1	0	2	10	1.03944	1	2	4	10
1.43909	1	4	1	0	*1.03944	1	2	2	14
1.43689	1	0	3	8	1.03107	1	4	4	3
*1.43689	1	1	4	0	*1.03107	1	1	0	

Pattern : 00-029-0726 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** High

$Fe_{1-x}S$

Iron Sulfide
Pyrrhotite-11T

Lattice : Hexagonal
S.G. : P (0)
a = 6.89690
c = 63.22200
Z = 88
Mol. weight = 82.88
Volume [CD] = 2604.39
Dx = 4.650

General Comments: The observed values are considered to be a statistical average of these different nC types. For the formula, x is about 0.09 - equivalent to "Fe10 S11" with Z=8. Sample Source or Locality: Specimen from Suetake, Kohmori mine, Japan. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

Morimoto et al., Econ. Geol., volume 70, page 824 (1975)

Radiation : FeKα
Lambda : 1.93730
SS/FOM : F21= 1(0.0444,724)
Filter :
d-sp : Not given

d (A)	I	h	k	l
5.88000	3	1	0	2
2.98000	35	2	0	0
2.87700	2	0	0	
2.55100	60	2	0	11
2.29000	1	2	0	
2.19100	1	2	1	7
2.14900	1	2	1	9
2.07100	100	2	0	
1.72400	35	2	2	0
1.61300	8	2	0	
1.49400	1	3	0	
1.44500	4	4	0	11
1.43700	4	0	0	
1.32500	7	4	0	
1.29500	2	2	0	
1.17800	2	4	0	
1.10800	4	2	0	
1.10400	8	2	2	
1.07300	1	1	1	
1.05000	5	4	2	
0.99500	2	6	0	2

Pattern : 04-011-7328 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Indexed

$FeS_{1.978}$

Iron Sulfide
Pyrite

Lattice : Cubic
S.G. : Pa-3 (205)
a = 5.41784
Z = 4
Mol. weight = 119.26
Volume [CD] = 159.03
Dx = 4.981
I/Icor = 2.86

ANX: AX2. LPF Collection Code: 1012646. Sample Source or Locality: Navajum, Spain. Temperature of Data Collection: 297 K. Minor Warning: Only profile R factor reported/abstracted. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

Calculated from LPF using POWD-12++
Paszkowicz W., Leiro J.A., J. Alloys Compds., volume 401, page 289,2 (2005)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F30=1000(0.0003,30)
Filter :
d-sp : Calculated spacings

d (Å)	I	h	k	l
3.12799	368	1	1	1
2.70892	999	2	0	0
2.42293	647	2	1	0
2.21182	533	2	1	1
1.91550	496	2	2	0
1.80595	7	2	2	1
1.63354	982	3	1	1
1.56400	147	2	2	2
1.50264	173	0	2	3
1.44798	230	3	2	1
1.35446	4	4	0	0
1.31402	7	4	1	0
1.27700	4	4	1	1
1.24294	82	3	3	1
1.21147	107	0	2	4
1.18227	86	4	2	1
1.15509	42	3	3	2
1.10591	97	4	2	2
1.08357	3	4	3	0
1.06253	5	1	3	4
1.04266	261	5	1	1
1.00607	97	0	2	5
0.98916	58	1	2	5
0.95775	162	4	4	0
0.94313	3	4	4	1
0.92915	1	4	3	3
0.91578	29	5	3	1
0.90297	78	5	0	0
0.89069	21	6	1	0
0.87889	87	5	3	2
0.86754	45	5	2	0
0.84617	11	6	2	1
0.83599	3	1	4	5
0.82621	97	5	3	3
0.81677	49	6	2	2
0.80764	52	6	3	0
0.79882	48	1	3	6

Pattern : 04-008-8452 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Indexed

FeS_2

Iron Sulfide
Marcasite

Lattice : Orthorhombic
S.G. : Pmnn (58)
a = 3.37000
b = 4.44000
c = 5.39000
a/b = 0.75901
c/b = 1.21396
Z = 2
Mol. weight = 119.97
Volume [CD] = 80.65
Dx = 4.940
Dm = 4.920
I/Icor = 2.23

ANX: AX2. Color: Red wine. LPF Collection Code: 2070031. Polymorphism/Phase Transition: marcasite. Calculated Pattern Original Remarks: LPF Symmetry Comment: space group given as Vh12, equivalent to Pmnn. Sample Source or Locality: Joplin, Missouri, USA. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factor reported/abstracted. Unit Cell Data Source: Single Crystal.
Data collection flag: Ambient.

Calculated from LPF using POWD-12++
Buerger M.J., Am. Mineral., volume 16, page 361 (1931)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F30=224(0.0040,33)
Filter :
d-sp : Calculated spacings

d (Å)	I	h	k	l
3.42700	613	0	1	1
2.87746	19	1	0	1
2.69500	329	0	0	2
2.68435	999	1	1	0
2.40386	491	1	1	1
2.30382	424	0	1	2
2.22000	2	0	2	0
2.06271	47	0	2	1
1.90188	322	1	1	2
1.75310	666	1	2	1
1.71350	108	0	2	2
1.68500	233	2	0	0
1.66548	146	0	1	3
1.58542	256	1	0	3
1.52740	57	1	2	2
1.51011	72	2	1	1
1.49309	76	1	1	3
1.45718	140	2	0	2
*1.42718	140	0	3	1
1.39660	10	0	2	3
1.36005	102	2	1	2
1.34750	2	0	0	4
1.34217	1	2	2	0
1.31419	19	1	3	1
1.30240	15	2	2	1
1.29726	19	0	3	2
1.29019	6	0	1	4
*1.29019	6	1	2	3
1.21066	44	1	3	2
1.20428	19	1	1	4
1.20143	43	2	2	2
1.18451	62	2	1	3
1.15191	72	0	2	4
1.14233	2	0	3	3
1.11000	16	0	4	0
1.09970	1	3	0	1
*1.08904	102	3	1	0
*1.08904	102	2	3	1
1.08719	15	0	4	1
1.08187	9	1	3	3
1.07627	7	2	2	3
1.06745	19	3	1	1
1.05237	2	2	0	4
1.04757	18	0	1	5
1.03468	9	1	4	1
1.02791	19	2	3	2
1.02675	45	0	4	2
*1.02675	45	1	0	5
1.00970	19	3	1	2
1.00035	16	1	1	5
0.98543	56	3	2	1
0.98183	28	1	4	2
0.98072	3	0	2	5
0.95549	66	1	3	4
0.95049	33	3	0	3
0.95094	71	2	2	4
0.94553	2	2	3	3
0.94432	7	0	4	3
0.93945	9	3	2	2
0.93130	13	3	1	3
*0.93130	13	1	2	5
0.92695	16	2	4	0
0.91354	12	2	4	1
0.90929	25	1	4	3
0.89833	3	0	4	5
0.89478	1	3	3	0
0.88965	21	2	1	5
0.88770	5	3	3	1
0.88049	12	0	1	6
0.87655	12	0	5	1
*0.87655	12	2	4	2
0.87532	2	3	2	3
0.87136	1	0	3	5
0.86869	34	1	5	0
0.85675	2	0	4	4
0.85189	12	1	1	6
0.84920	12	3	3	2
0.84899	4	3	1	4
0.84361	6	1	3	5
*0.84361	6	0	5	2
0.84050	17	4	0	0
0.84047	4	2	2	5
0.83974	5	0	2	6
0.82377	10	2	4	3
0.81816	16	1	5	2
*0.81816	16	4	1	1
0.80842	7	1	2	6
0.80412	5	4	0	2
*0.80412	5	3	2	4
0.80095	4	3	3	3

Pattern : 04-007-0856 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** High

Mn_2O_3

Manganese Oxide
Also called: manganese(III) oxide, α-Mn2 O3, Bixbyite

Lattice : Orthorhombic
S.G. : Pcab (61)

a = 9.41570
b = 9.42330
c = 9.40470
a/b = 0.99919
c/b = 0.99803
Z = 16

Mol. weight = 157.87
Volume [CD] = 834.45
Dx = 5.027
I/Icor = 5.05

ANX: A2X3. LPF Collection Code: 1250552. Sample Preparation: Sample crystals grown by flux method. Temperature Factor: Reported Anisotropic temperature factors (in β) were converted to B. Unit Cell Data Source: Single Crystal.
Data collection flag: Ambient.

Calculated from LPF using POWD-12++
Geller S., Acta Crystallogr., Sec. B, volume 27, page 821 (1971)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F30= 15(0.0155,126)

Filter :
d-sp : Calculated spacings

d (Å)	i	h	k	l
5.43550	1	1	1	1
4.70235	9	0	0	2
*4.70235	9	2	0	0
4.20984	1	0	1	2
*4.20984	1	2	0	1
3.84146	155	2	1	1
*3.84146	155	1	1	2
3.32701	1	2	0	2
*3.32701	1	0	2	2
3.13722	4	2	1	2
*3.13722	4	1	2	2
2.71775	999	2	2	2
2.60933	1	0	3	2
*2.60933	1	2	0	3
2.51576	15	1	2	3
*2.51576	15	3	1	2
2.35582	118	0	0	4
*2.35582	118	0	4	0
2.28124	1	4	0	1
*2.28124	1	0	1	4
2.21710	9	1	1	4
*2.21710	9	4	1	1
2.15974	1	3	1	3
*2.15974	1	1	3	3
2.10677	6	2	4	0
*2.10677	6	2	0	4
2.05316	1	1	2	4
*2.05316	1	4	1	2
2.00767	92	3	2	3
*2.00767	92	3	3	2
1.92073	11	4	2	2
*1.92073	11	2	2	4
1.88235	3	0	3	4
*1.88235	3	4	0	3
1.84530	96	3	1	4
*1.84530	96	1	3	4
1.81203	1	5	1	1
*1.81203	1	1	1	5
1.74801	1	2	0	5
*1.74801	1	4	2	3
1.71884	18	2	1	5
*1.71884	18	5	1	2
1.66515	263	4	4	0
*1.66515	263	4	0	4
1.63817	2	2	2	5
*1.63817	2	4	1	4
1.61423	15	3	3	4
*1.61423	15	4	3	3
1.59054	1	1	3	5
*1.59054	1	3	1	5
1.56745	4	0	0	6
*1.56745	4	4	2	4
1.54788	1	6	0	1
*1.54788	1	1	6	0
1.54621	1	0	1	6
1.52577	23	6	1	1
*1.52577	23	1	1	6
1.48731	7	0	2	6
*1.48731	7	6	0	2
1.46901	2	2	1	6
*1.46901	2	6	2	1
1.45225	47	5	1	4
*1.45225	47	4	1	5
1.43577	1	3	3	5
*1.43577	1	5	3	3
1.41942	109	2	2	6
*1.41942	109	6	2	2
1.40409	1	4	5	2
*1.40409	1	4	2	5
1.38798	28	3	1	6
*1.38798	28	6	1	3
1.35887	28	4	4	4
1.34414	1	3	2	6
*1.34414	1	2	3	6
1.33100	6	3	4	5
*1.33100	6	4	3	5
1.31823	1	5	1	5
*1.31823	1	1	5	5
1.30499	9	0	4	6
*1.30499	9	6	0	4
1.29342	1	7	2	0
*1.29342	1	6	1	4
1.29195	1	2	0	7
1.28136	14	3	3	6
*1.28136	14	7	2	1
1.25735	7	4	2	6
*1.25735	7	6	4	2
1.24701	1	7	2	2
*1.24701	1	5	4	4
1.22563	1	3	1	7
*1.22563	1	3	5	5
1.20498	1	6	0	5
*1.20498	1	3	4	6
1.19633	7	5	6	1
*1.19633	7	3	2	7
1.17791	9	0	8	0
1.17696	10	8	0	0
1.17559	8	0	0	8
1.16654	1	6	2	5
*1.16654	1	0	1	8
1.15899	13	1	4	7
*1.15899	13	8	1	1
1.15769	9	1	1	8
*1.15769	9	4	1	7
1.15025	1	3	3	7
*1.15025	1	7	3	3
1.14261	8	0	8	2
*1.14261	8	4	4	6
1.14057	6	2	0	8
*1.14057	6	0	2	8
1.13263	1	1	2	8
*1.13263	1	4	2	7
1.12555	13	6	5	3
*1.12555	13	5	3	6
1.11037	4	8	2	2
*1.11037	4	2	8	2
1.10855	4	2	2	8
1.10100	1	0	3	8
*1.10100	1	6	1	6
1.09530	7	3	8	1
*1.09530	7	4	3	7
1.08669	1	5	1	7
*1.08669	1	1	5	7
1.08040	24	6	6	2
*1.08040	24	6	2	6
1.07292	1	2	3	8
*1.07292	1	8	2	3
1.06626	2	5	2	7
*1.06626	2	2	7	5
1.05314	13	8	0	4
*1.05314	13	0	8	4
1.05172	11	0	4	8
*1.05172	11	4	0	8
1.04523	1	4	1	8
*1.04523	1	4	4	7
1.04031	3	8	3	3
*1.04031	3	3	8	3
1.03893	2	3	3	8
1.03288	1	5	3	7
*1.03288	1	3	5	7
1.02791	3	8	2	4
*1.02791	3	4	8	2
1.02658	2	2	4	8
*1.02658	2	4	2	8
1.02162	1	0	7	6
*1.02162	1	7	6	0
1.02014	1	2	0	9
*1.02014	1	6	0	7
1.01506	10	5	5	6
*1.01506	10	6	1	7
1.00383	2	6	4	6
*1.00383	2	6	6	4
0.99809	1	7	2	6
*0.99809	1	8	4	3
0.99730	1	2	2	9
*0.99730	1	4	3	8
0.99232	5	7	4	5
*0.99232	5	5	1	8
0.98773	1	9	3	1
*0.98773	1	3	9	1

Pattern : 04-006-6593 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Alternate

Mn_3O_4

Manganese Oxide
Hausmannite, syn

Lattice : Body-centered tetragonal
S.G. : I41/amd (141)

a = 5.76290
c = 9.47000
Z = 4

Mol. weight = 228.81
Volume [CD] = 314.51
Dx = 4.832
I/Icor = 2.63

ANX: AB2X4. LPF Collection Code: 558723. Polymorphism/Phase Transition: ht. Sample Preparation: Compound Preparation: crystals grown from its aqueous solution. Sample annealed at 1273 K for 25-300 h in air. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

Calculated from LPF using POWD-12++
Aoki I., J. Phys. Soc. Jpn., volume 17, page 53 (1962)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F30=331(0.0021,33)

Filter :
d-sp : Calculated spacings

d (Å)	i	h	k	l
4.92300	246	1	0	1
3.08866	379	1	1	2
2.88145	160	2	0	0
2.76854	767	1	0	3
2.48880	999	2	1	1
2.46150	142	2	0	2
2.36750	184	0	0	4
2.03749	200	2	2	0
1.98638	2	2	1	3
1.88260	1	3	0	1
1.82924	58	2	0	4
1.79933	216	1	0	5
1.70077	88	3	1	2
1.64100	73	3	0	3
1.57606	262	3	2	1
1.54433	469	2	2	4
1.52620	8	2	1	5
1.47179	22	1	1	6
1.44073	165	4	0	0
1.40597	9	3	2	3
1.38427	24	2	0	6
*1.38427	24	4	1	1
1.34869	42	3	0	5
1.31705	1	1	0	7
1.30567	12	3	3	2
1.28862	11	4	2	0
1.27803	74	4	1	3
1.24340	33	4	2	2
1.23075	34	4	0	4
1.22151	8	3	2	5
1.19785	40	2	1	7
1.19308	20	3	1	6
1.18375	32	0	0	8
1.14414	4	5	0	1
1.13183	17	4	2	4
1.12463	48	4	1	5
1.10609	1	3	0	7
1.09832	14	5	1	2
1.09495	6	2	0	8
1.08067	46	4	3	3
1.06338	20	5	2	1
*1.06338	20	4	0	6
1.03511	2	1	0	9
1.03262	29	3	2	7
1.02955	7	3	3	6
1.02354	14	2	2	8
1.01875	30	4	4	0
1.01349	1	5	2	3
0.99819	14	4	2	6
0.99271	1	3	1	8
0.98460	38	5	0	5
0.97416	25	2	1	9
0.96748	8	5	3	2
0.96048	3	6	0	0
0.94271	18	6	1	1
0.94131	7	6	0	2
0.93679	9	4	4	4
0.93171	1	5	2	6
0.92242	4	1	1	10
*0.92242	4	3	0	9
0.91860	6	5	1	6
0.91462	42	4	0	8
0.91119	8	6	2	0
0.90743	1	6	1	3
0.89966	5	2	0	10
0.89698	2	5	4	1
0.89478	1	6	2	2
0.89003	2	6	0	4
0.87887	24	3	2	9
0.87175	5	4	2	8
0.86552	21	5	4	3
0.85567	20	6	3	1
0.85145	10	1	0	11
0.85039	68	6	2	4
0.84732	1	6	1	5
0.84032	5	4	1	9
*0.84032	5	3	1	10
0.83930	8	5	2	7
0.83766	5	5	3	6
0.82893	1	6	3	3
0.82050	5	7	0	1
*0.82050	5	6	0	6
0.81745	1	5	1	8
0.81656	1	2	1	11
0.81290	22	5	4	5
0.80319	7	7	1	2
0.79917	3	6	4	0

Pattern : 00-006-0518 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** High

$Mn+_2S$

Manganese Sulfide
Alabandite, syn

Lattice : Face-centered cubic
S.G. : Fm-3m (225)
a = 5.22400
Z = 4
Mol. weight = 87.00
Volume [CD] = 142.56
Dx = 4.053
Dm = 4.030

Additional Patterns: See PDF 01-072-1534. Analysis: Spectroscopic analysis: <0.1% Al; <0.01% Cr, Fe, Mg, Si, Sn; <0.001% B, Ca, Cu, Ni; <0.0001% Ag. Color: Black metallic. Opaque Optical Data: Opaque mineral optical data on specimen from Kapnik, Rumania: RR2Re=22.8, Disp.=16, VHN100=240-251, Color values=.301, .305, 22.8. Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Polymorphism/Phase Transition: Two polymorphs exist. Sample Preparation: Prepared by heating Mn and S in closed tube at 675 C for 2 hours. Structures: Cubic β-ZnS structure and β hexagonal ZnO structure. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume IV, page 11 (1955)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54050
SS/FOM : F12= 54(0.0136,16)
Filter : Beta
d-sp : Not given

d (A)	I	h	k	l
3.01500	14	1	1	1
2.61000	100	2	0	0
1.84700	50	2	2	0
1.57500	6	3	1	1
1.50900	20	2	2	2
1.30600	8	4	0	0
1.16820	20	4	2	0
1.06820	16	4	2	2
0.92350	2	4	4	0
0.87050	8	6	0	0
0.82600	8	6	2	0
0.78750	4	6	2	2

Pattern : 00-005-0508 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** High

MoO_3

Molybdenum Oxide
Molybdite, syn

Lattice : Orthorhombic
S.G. : Pbnm (62)
a = 3.96200
b = 13.85800
c = 3.69700
a/b = 0.28590
c/b = 0.26678
Z = 4
Mol. weight = 143.94
Volume [CD] = 202.99
Dx = 4.710
I/Icor = 3.00

Additional Patterns: To replace 00-001-0706 and 00-005-0506. Analysis: Spectroscopic analysis: <0.1%, Al, Co, Mn, Si; <0.01% Fe; <0.001% Cu, Mg; <0.0001% Ca. Color: Park gray metallic. Melting Point: 1458 K. Sample Source or Locality: Sample from Merck Chemical Company. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

Swanson, Fuyat., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume III, page 30 (1954)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54050
SS/FOM : F30= 58(0.0119,45)
Filter : Beta
d-sp : Not given

d (A)	I	h	k	l
6.93000	34	0	2	0
3.81000	82	1	1	0
3.46300	61	0	4	0
3.26000	100	0	2	1
3.00600	13	1	3	0
2.70200	19	1	0	1
2.65600	35	1	1	1
2.60700	6	1	4	0
2.52700	12	0	4	1
2.33200	12	1	3	1
2.30900	31	0	6	0
2.27100	18	1	5	0
2.13100	9	1	4	1
1.99600	4	1	6	0
1.98200	13	2	0	0
1.96000	17	2	1	0
1.84900	21	0	0	2
1.82100	11	2	3	0
1.77100	5	1	7	0
1.75600	5	1	6	1
1.73300	17	2	1	1
1.69300	8	2	2	1
1.66300	13	1	1	2
1.63100	13	0	4	2
1.59700	15	1	7	1
1.58700	6	1	8	0
1.56900	16	0	8	1
1.50400	5	2	6	0
1.47700	10	2	5	1
1.44300	12	0	6	2
1.43500	12	1	9	0
1.40000	5	2	7	0
1.38600	5	0	10	0
1.35200	6	2	0	2

Pattern : 04-003-1961 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** High

MoO_2

Molybdenum Oxide
Also called: molybdenum(IV) oxide, Tugarinovite

Lattice : Monoclinic
S.G. : P21/c (14)

a = 5.61090
b = 4.85620 ***beta =*** 120.95
c = 5.62850
a/b = 1.15541 ***Z =*** 4
c/b = 1.15903

Mol. weight = 127.94
Volume [CD] = 131.53
Dx = 6.461
I/Icor = 8.81

ANX: AX2. Color: brown violet. LPF Collection Code: 452752. Sample Preparation: Compound Preparation: prepared by electrochemical method. Temperature of Data Collection: 293 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

Calculated from LPF using POWD-12++
Brandt B.G., Skapski A.C., Acta Chem. Scand., volume 21, page 661 (1967)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F30= 78(0.0083,46)

Filter :
d-sp : Calculated spacings

d (A)	i	h	k	l	d (A)	i	h	k	l
4.81200	15	1	0	0	1.10027	1	3	0	2
3.44570	75	-1	1	1	1.09190	18	-4	2	4
3.42352	999	1	1	0	*1.09190	18	-3	1	5
*3.42352	999	0	1	1	1.08737	27	-2	4	2
2.81394	18	-1	0	2	*1.08737	27	-2	1	5
2.44495	136	-2	0	2	1.08388	24	2	4	0
2.42891	356	-2	1	1	*1.08388	24	-5	1	2
*2.42891	356	0	2	0	1.08066	14	0	2	4
2.41355	99	0	0	2	1.07795	23	4	2	0
2.40600	156	1	1	1	1.07391	19	3	1	2
*2.40600	156	2	0	0	*1.07391	19	2	1	3
2.18379	27	-2	1	2	1.06558	6	-5	0	4
2.17475	4	-1	2	1	1.06191	1	-2	3	4
2.16914	9	1	2	0	1.05998	1	-4	3	2
*2.16914	9	0	2	1	1.05224	1	2	3	2
2.15590	22	2	1	0	1.05003	1	1	0	4
1.84223	24	-3	0	2	1.04219	5	-4	1	5
1.83833	21	-1	2	2	1.03835	8	-4	3	3
*1.83833	21	-2	2	1	1.03229	13	-1	1	5
1.82574	3	1	2	1	*1.03229	13	-4	3	1
1.81543	1	1	0	2	1.02947	8	1	3	3
1.72591	112	-2	1	3	*1.02947	8	-5	1	1
1.72285	118	-3	1	2	1.02810	2	3	3	1
*1.72285	118	-2	2	2	1.02413	14	4	1	1
1.71752	35	-1	1	3	1.01693	1	-3	2	5
1.71176	200	0	2	2	1.01372	4	-2	2	5
*1.71176	200	-3	1	1	*1.01372	4	-3	4	2
1.70906	142	2	2	0	1.01271	2	-1	4	3
1.69850	126	2	1	1	1.01112	8	-5	2	2
*1.69850	126	1	1	2	*1.01112	8	-3	4	1
1.60400	5	3	0	0	1.00918	1	2	4	1
1.54525	30	-3	1	3	*1.00918	1	1	4	2
1.53474	70	1	3	0	1.00218	1	2	2	3
*1.53474	70	0	3	1	*1.00218	1	3	2	2
1.52737	61	0	1	3	0.97575	13	-4	3	4
1.46762	17	-3	2	2	*0.97575	13	-5	2	4
1.46119	1	-3	2	1	0.96931	1	0	4	3
1.45396	1	1	2	2	*0.96931	1	-1	2	5
*1.45396	1	2	2	1	0.96803	2	3	4	0
1.40697	26	-2	0	4	*0.96803	2	0	3	4
1.40202	90	-2	3	1	0.96638	1	-5	2	1
*1.40202	90	-4	0	2	0.96377	2	1	2	4
1.38470	33	2	0	2	0.96240	2	4	2	1
1.35586	10	-3	0	4	*0.96240	2	5	0	0
1.35139	2	-2	1	4	0.95873	12	-5	1	5
1.34972	1	-2	3	2	0.95216	16	1	5	0
1.34507	9	0	3	2	*0.95216	16	0	5	1
*1.34507	9	-1	0	4	0.94689	12	0	1	5
1.34306	3	2	3	0	0.93798	5	-3	0	6
1.34126	1	0	2	3	0.92323	3	-4	0	6
1.33835	5	3	2	0	0.92096	11	-3	3	5
1.33162	2	2	1	2	*0.92096	11	-3	1	6
1.30382	22	-4	1	3	0.91916	24	-2	3	5
1.29188	28	-4	1	1	*0.91916	24	-2	4	4
1.28598	2	1	1	3	0.91791	23	-2	5	1
1.28369	2	3	1	1	*0.91791	23	-4	4	2
1.22247	4	-4	0	4	0.91478	3	-6	0	2
1.21721	30	-2	3	3	0.91287	15	2	4	2
*1.21721	30	-2	2	4	0.91047	16	3	3	2
1.21405	31	0	4	0	*0.91047	16	2	3	3
*1.21405	31	-1	3	3	0.90772	6	-5	2	5
1.21233	9	-3	3	1	*0.90772	6	2	0	4
1.20748	29	2	3	1	0.90651	9	3	1	3
*1.20748	29	0	0	4	*0.90651	9	4	0	2
1.20285	30	2	2	2	0.90446	8	-3	4	4
*1.20285	30	4	0	0	*0.90446	8	-6	1	4
1.18380	13	-3	2	4	0.90263	1	-2	5	2
1.17660	6	-1	2	4	0.90123	4	2	5	0
*1.17660	6	1	4	0	*0.90123	4	-1	4	4
1.17332	1	-4	2	1	0.89897	1	-6	1	2
1.17115	1	0	1	4	0.89776	1	1	4	3
1.16889	1	1	2	3	0.89698	1	3	4	1
1.16770	1	3	2	1	*0.89698	1	0	2	5
*1.16770	1	4	1	0	0.89468	4	5	2	0
1.14857	8	-3	3	3	0.89090	6	-4	3	5
1.14117	26	0	3	3	*0.89090	6	4	1	2
1.11473	2	-2	4	1	0.88515	5	-1	3	5
*1.11473	2	-1	4	2	0.88292	5	-5	3	1
1.11213	7	1	4	1	0.88092	1	1	3	4
*1.11213	7	-5	0	2	0.87954	14	4	3	1

Pattern : 04-007-0858 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** High

Mo_4O_{11}

Molybdenum Oxide
Also called: γ-Mo4 O11

Lattice : Orthorhombic
S.G. : Pn21a (33)

a = 24.48700
b = 5.45700
c = 6.75200
a/b = 4.48726 ***Z =*** 4
c/b = 1.23731

Mol. weight = 559.75
Volume [CD] = 902.24
Dx = 4.121
I/Icor = 3.23

ANX: A4X11. Color: purple. LPF Collection Code: 1250554. Sample Preparation: STARTING MATERIALS:MoO3,MoO2. Compound Preparation: heated at 1073 K for 4 d. CRUCIBLE: sealed silica tube. ATMOSPHERE: vacuum. Sample crystals grown by vapor transport method at 1113 -> 1053 K for 42 d in evacuated silica tube, transport agent TeCl4. Calculated Pattern Original Remarks: LPF Symmetry Comment: space group No. 62 was tested and rejected (R= 0.113, wR= 0.175). Unit Cell Data Source: Single Crystal.
Data collection flag: Ambient.

Calculated from LPF using POWD-12++
Ghedira M., Vincent H., Marezio M., Marcus J., Furcaudot G., J. Solid State Chem., volume 56, page 66 (1985)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F30=333(0.0024,37)

Filter :
d-sp : Calculated spacings

d (A)	i	h	k	l	d (A)	i	h	k	l
12.24350	145	2	0	0	1.81434	72	7	2	2
6.50909	3	1	0	1	*1.81434	72	13	0	1
6.12175	26	4	0	0	1.79925	2	2	3	0
5.91252	14	2	0	1	1.78624	71	7	1	3
5.20265	27	3	0	1	1.75945	19	11	1	2
4.96433	4	2	1	0	*1.75945	19	10	2	1
4.53522	92	4	0	1	1.75638	15	0	3	1
4.24416	192	0	1	1	1.74636	25	12	0	2
4.18181	41	1	1	1	1.74395	19	4	3	0
4.08117	30	6	0	0	*1.74395	19	8	2	2
*4.08117	30	4	1	0	1.73858	73	2	3	1
4.01006	980	2	1	1	1.73186	144	1	2	3
3.96437	682	5	0	1	*1.73186	144	9	0	3
3.76554	999	3	1	1	1.72167	78	13	1	1
3.49271	645	4	1	1	*1.72167	78	8	1	3
*3.49271	645	6	0	1	1.71708	94	3	3	1
3.37600	3	0	0	2	*1.71708	94	2	2	3
3.34436	27	1	0	2	1.69622	7	3	2	3
3.26826	39	6	1	0	1.68827	30	4	3	1
3.20735	18	5	1	1	*1.68827	30	0	0	4
3.11969	43	3	0	2	1.67119	53	4	2	3
3.10604	21	7	0	1	*1.67119	53	11	2	1
3.06087	10	8	0	0	1.66561	8	14	1	0
2.95626	1	4	0	2	1.66144	8	6	3	0
2.94176	5	6	1	1	*1.66144	8	12	1	2
2.85147	17	1	1	2	1.65276	193	3	0	4
2.79518	217	2	1	2	*1.65276	193	9	1	3
2.77957	89	5	0	2	1.63642	4	5	2	3
2.72850	280	0	2	0	1.62727	16	4	0	4
2.70835	258	3	1	2	1.61713	70	14	1	1
2.66960	348	8	1	0	1.60913	3	1	1	4
2.60133	92	4	1	2	1.60367	22	10	2	2
*2.60133	92	6	0	2	1.59587	21	6	2	3
2.52360	2	9	0	1	*1.59587	21	5	0	4
2.47678	21	5	1	2	1.58828	93	2	3	2
*2.47678	21	2	2	1	*1.58828	93	12	2	1
2.44870	7	10	0	0	1.58203	31	3	1	4
2.42923	29	7	0	2	*1.58203	31	11	0	3
2.41636	6	3	2	1	1.57139	45	3	3	2
2.34817	6	6	1	2	*1.57139	45	7	3	1
2.33799	3	4	2	1	1.56372	62	8	3	0
2.30199	1	10	0	1	1.55941	61	4	1	4
2.29053	7	9	1	1	*1.55941	61	6	0	4
2.26761	17	8	0	2	1.54922	4	4	3	2
*2.26761	17	6	2	0	1.53599	55	11	2	2
2.24761	51	5	2	1	1.53044	19		0	0
2.24122	47	1	0	3	*1.53044	19	5	1	4
2.23409	68	10	1	0	1.52364	18	5	3	2
2.21927	10	7	1	2	*1.52364	18	15	1	1
2.21358	30	2	0	3	1.51081	13	8	2	3
2.16969	2	3	0	3	*1.51081	13	13	2	1
2.15018	79	6	2	1	1.49978	3	6	1	4
2.12208	8	10	1	1	1.49371	20		0	1
*2.12208	8	0	2	2	*1.49371	20	14	1	2
2.11416	23	4	0	3	1.47562	3	9	3	1
*2.11416	23	1	2	2	1.47088	11	15	0	2
2.09091	14	2	2	2	*1.47088	11	12	2	2
*2.09091	14	8	1	2	1.46449	2	7	1	4
2.08065	7	0	1	3	*1.46449	2	9	2	3
2.07318	7	1	1	3	1.46020	12	10	3	0
2.05381	20	2	1	3	1.45604	3	7	3	2
*2.05381	20	3	2	2	*1.45604	3	12	1	3
2.04058	4	12	0	0	1.44449	1	13	0	3
2.03675	3	8	2	0	1.43868	1		1	1
2.01618	8	3	1	3	*1.43868	1	14	2	1
2.00503	16	4	2	2	1.43550	3	9	0	4
1.98219	76	10	0	2	*1.43550	3	0	2	4
1.97138	20	4	1	3	1.42573	5	2	2	4
*1.97138	20	11	1	1	*1.42573	5	8	1	4
1.95333	44	12	0	1	1.41910	33	15	1	2
1.94715	129	8	2	1	*1.41910	33	8	3	2
*1.94715	129	5	2	2	1.41380	5	1	3	3
1.91499	14	5	1	3	*1.41380	5	3	2	4
1.91132	10	12	1	0	1.40871	3		0	1
1.86277	136	6	2	2	*1.40871	3	13	2	2
1.85844	109	11	0	2	1.40537	2	2	3	3
1.85365	23	9	2	1	1.39759	32	4	2	4
*1.85365	23	6	1	3	*1.39759	32	13	1	3
1.83906	1	12	1	1	1.39394	3		0	2
1.82241	3	10	2	0	*1.39394	3	3	3	3

Pattern : 01-074-0932 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Alternate

MoS_2

Molybdenum Sulfide
Also called: molybdenum(IV) sulfide, Molybdenite-3R, syn

Lattice : Rhombohedral
S.G. : R3m (160)

a = 3.17100
c = 18.34499
Z = 3

Mol. weight = 160.06
Volume [CD] = 159.75
Dx = 4.991
I/Icor = 8.45

ANX: AX2. Analysis: Mo1 S2. Formula from original source: Mo S2. ICSD Collection Code: 26622. Calculated Pattern Original Remarks: Correct y(S2) is about 5/12, with y(S2)=.75 octahedral coordination of Mo, cf.40081. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factors reported/abstracted. Wyckoff Sequence: a3(R3MH). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

Calculated from ICSD using POWD-12++
Bell, R.E., Herfert, R.E., J. Am. Chem. Soc., volume 79, page 3351 (1957)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F30=1000(0.0005,31)

Filter :
d-sp : Calculated spacings

d (A)	i	h	k	l
6.11500	999	0	0	3
3.05750	13	0	0	6
2.71591	362	1	0	1
2.63079	30	0	1	2
2.35608	662	1	0	4
2.19854	185	0	1	5
2.03833	47	0	0	9
1.89592	108	1	0	7
1.76016	225	0	1	8
1.58550	147	1	1	0
1.53475	96	1	1	3
1.52875	45	0	0	12
1.52544	9	1	0	10
1.47546	35	0	1	11
1.40751	8	1	1	6
1.36925	29	0	2	1
1.35795	3	2	0	2
1.31540	68	0	2	4
1.28598	22	2	0	5
1.25514	21	1	0	13
1.25148	40	1	1	9
1.22300	6	0	0	15
1.21626	17	0	2	7
1.18262	2	0	1	14
1.17804	43	2	0	8
1.10050	64	1	1	12
1.06003	11	2	0	11
1.05805	28	1	0	
1.03630	18	2	1	1
1.03137	2	1	2	2
1.01917	1	0	0	
1.01235	48	2	1	4
1.00436	8	0	1	
0.99876	16	1	2	5
0.98410	8	0	2	13
0.96838	15	1	1	15
0.96502	15	2	1	7
0.94796	1	2	0	14
0.94560	39	1	2	8
0.91539	18	3	0	0
0.91087	6	1	0	
0.90530	13	0	3	3
0.90338	2	2	1	10
0.88122	13	1	2	11
0.88008	18	0	2	
0.87693	1	0	3	6
0.87357	2	0	0	
0.87000	17	0	1	
0.85732	1	1	1	
0.84845	6	2	0	
0.83613	12	2	1	13
0.83606	12	0	3	9
0.81362	1	1	2	14
0.79789	1	1	0	

Pattern : 01-070-8070 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Alternate

ZnO

Zinc Oxide
Zincite, syn

Lattice : Hexagonal
S.G. : P63mc (186)

a = 3.24890
c = 5.20490
Z = 2

Mol. weight = 81.38
Volume [CD] = 47.58
Dx = 5.680
I/Icor = 5.36

ANX: AX. Analysis: O1 Zn1. Formula from original source: Zn O. ICSD Collection Code: 094002. Wyckoff Sequence: b2(P63MC). Unit Cell Data Source: Single Crystal.
Data collection flag: Ambient.

Calculated from ICSD using POWD-12++
Yoshio, K., Onodera, A., Satoh, H., Sakagami, N., Yamashita, H., Ferroelectrics, volume 264, page 133 (2001)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F27=1000(0.0000,29)

Filter :
d-sp : Calculated spacings

d (A)	i	h	k	l
2.81363	564	1	0	0
2.60245	414	0	0	2
2.47513	999	1	0	1
1.91051	216	1	0	2
1.62445	312	1	1	0
1.47678	275	1	0	3
1.40681	41	2	0	0
1.37803	222	1	1	2
1.35808	109	2	0	1
1.30122	17	0	0	4
1.23757	34	2	0	2
1.19104	17	1	0	4
1.09273	68	2	0	3
1.06345	22	2	1	0
1.04193	66	2	1	1
1.01558	35	1	1	4
0.98443	25	2	1	2
0.97530	45	1	0	5
0.95525	7	2	0	4
0.93788	28	3	0	0
0.90668	59	2	1	3
0.88233	36	3	0	2
0.86748	5	0	0	6
0.83680	30	2	0	5
0.82868	7	1	0	6
0.82343	10	2	1	4
0.81222	20	2	2	0

Pattern : 00-036-1450 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** High

ZnS

Zinc Sulfide
Wurtzite-2H, syn

Lattice : Hexagonal
S.G. : P63mc (186)

a = 3.82098
c = 6.25730
Z = 2

Mol. weight = 97.44
Volume [CD] = 79.12
Dx = 4.090
Dm = 4.090

Additional Patterns: To replace 00-005-0492 (3) and 00-010-0434 (4). See PDF 01-079-2204. Analysis: Previous spectrographic analysis at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, showed (wt.%): 0.01 to 0.1 Cu; 0.001 to 0.01 each B, Fe, Mg, Si and <0.001 each Al and Ca. Color: Colorless. General Comments: Optical data on synthetic material. Other patterns are cited in (3). Polymorphism/Phase Transition: A cubic form, sphalerite, also exists. ZnS exists in many polytypic forms (1,2). Sample Source or Locality: Prepared by RCA Labs. Temperature of Data Collection: The mean temperature of data collection was 298.5 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettlinger, L., Hubbard, C., Powder Diffraction, volume 1, page 77 (1986)

CAS Number: 1314-98-3

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F30=160(0.0050,34)

Filter : Monochromator crystal
d-sp : Diffractometer

d (Å)	i	h	k	l
3.30992	100	1	0	0
3.12924	84	0	0	2
2.92592	87	1	0	1
2.27342	28	1	0	2
1.91097	81	1	1	0
1.76423	54	1	0	3
1.65434	11	2	0	0
1.63027	47	1	1	2
1.59943	12	2	0	1
1.56411	2	0	0	4
1.48263	6	2	0	2
1.41427	1	1	0	4
1.29605	15	2	0	3
1.25064	6	2	1	0
1.22637	9	2	1	1
1.21032	2	1	1	4
1.17062	11	1	0	5
1.16139	6	2	1	2
1.10309	9	3	0	0
1.07266	15	2	1	3
1.04283	3	0	0	6
1.04028	10	3	0	2
0.99819	7	2	0	5
0.99466	2	1	0	6
0.95527	5	2	2	0
0.91775	2	3	1	0
0.91537	5	1	1	6
0.91354	6	2	2	2
0.90806	2	3	1	1
0.90144	1	3	0	4
0.88465	8	2	1	5
0.88072	3	3	1	2

Pattern : 04-001-6857 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Indexed

ZnS

Zinc Sulfide
Sphalerite, syn

Lattice : Face-centered cubic
S.G. : F-43m (216)

a = 5.40000
Z = 4

Mol. weight = 97.44
Volume [CD] = 157.46
Dx = 4.110
I/Icor = 8.42

LPF Collection Code: 304043. Sample Preparation: Compound Preparation: crystals grown from the melt. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factor reported/abstracted. LPF Editor Comment: editor deduced probable site occupation from nominal composition. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

Calculated from LPF using POWD-12++
Andreev A.A., Bulanyi M.F., Golikov S.A., Mozharovskii L.A., Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), volume 40, page 1039 (1995)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F16=1000(0.0006,16)

Filter :
d-sp : Calculated spacings

d (Å)	i	h	k	l
3.11769	999	1	1	1
2.70000	90	2	0	0
1.90919	527	2	2	0
1.62816	310	3	1	1
1.55885	18	2	2	2
1.35000	60	4	0	0
1.23884	90	3	3	1
1.20748	14	4	2	0
1.10277	96	4	2	2
1.03923	54	5	1	1
0.95459	27	4	4	0
0.91277	51	5	3	1
0.90000	4	4	4	2
0.85382	41	6	2	0
0.82349	20	5	3	3
0.81408	2	6	2	2

Pattern : 01-070-5387 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Alternate

$Zn(MoO_4)$

Zinc Molybdenum Oxide

Lattice : Anorthic (triclinic)
S.G. : P-1 (2)

a = 6.96610
b = 8.37050
c = 9.68500
a/b = 0.83222
c/b = 1.15704

alpha = 96.74
beta = 106.87
gamma = 101.73
Z = 6

Mol. weight = 225.32
Volume [CD] = 519.69
Dx = 4.320
I/Icor = 1.89

ANX: ABX4. Analysis: Mo1 O4 Zn1. Formula from original source: Zn (Mo O4). ICSD Collection Code: 411378.
Calculated Pattern Original Remarks: Stable up to above 300 K (2nd ref., Tomaszewski) above P2/c. Wyckoff Sequence: i18(P1-). Unit Cell Data Source: Single Crystal.
Data collection flag: Ambient.

Calculated from ICSD using POWD-12++
Reichelt, W., Weber, T., Soehnel, T., Daebritz, S., codens=990375, volume 1, page 1 (2002)
Reichelt, W., Weber, T., Soehnel, T., Daebritz, S., Z. Anorg. Allg. Chem., volume 626, page 2020 (2000)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F30=260(0.0039,35)

Filter :
d-sp : Calculated spacings

d (Å)	i	h	k	l	d (Å)	i	h	k	l
9.10265	110	0	0	1	2.26354	21	-3	0	1
8.04939	1	0	1	0	*2.26354	21	-3	1	2
6.68644	62	0	-1	1	2.25775	21	2	2	0
6.45511	54	1	0	0	*2.25775	21	2	-3	1
6.31520	3	-1	0	1	2.22881	120	0	-3	3
5.79077	2	-1	1	0	*2.22881	120	0	2	3
5.53525	205	0	1	1	2.22173	35	-3	1	0
5.26812	51	-1	1	1	2.20299	15	1	1	3
4.71489	18	-1	-1	1	2.19253	27	-2	-2	3
4.60965	119	1	0	1	2.16294	58	0	-2	4
4.57637	86	1	-1	1	*2.16294	58	-1	-2	4
4.55133	159	0	0	2	2.15534	15	-2	-1	4
4.51550	55	1	1	0	2.15170	13	3	0	0
4.45936	6	-1	0	2	2.14180	34	-2	1	4
4.32589	39	0	-1	2	*2.14180	34	0	3	2
4.02470	40	0	2	0	2.13173	16	-3	2	0
3.96735	99	0	-2	1	2.12643	29	-1	-3	3
3.92048	105	-1	-1	2	2.11803	4	-3	2	2
3.87750	345	-1	1	2	2.10507	8	-3	0	3
*3.87750	345	-1	2	0	2.09577	23	-3	1	3
3.67657	972	0	1	2	2.08764	54	1	-3	3
3.59810	113	1	1	1	*2.08764	54	0	1	4
3.55104	17	1	-2	1	2.07393	59	-1	4	0
3.44878	48	0	2	1	*2.07393	59	-3	-1	2
3.40844	536	-2	0	1	2.07091	50	2	1	2
3.38209	346	-2	1	1	2.04693	22	0	-4	1
3.34322	999	1	-1	2	*2.04693	22	2	-3	2
*3.34322	999	0	-2	2	2.03910	7	2	2	1
3.29320	160	-2	1	0	2.03067	21	3	-1	1
3.25711	35	1	0	2	2.01474	16	0	4	0
3.23151	250	-1	-2	1	*2.01474	16	1	-1	4
*3.23151	250	2	0	0	1.99450	14	2	-1	3
3.16803	119	-1	0	3	1.98367	53	0	-4	2
3.15760	120	-2	0	2	*1.98367	53	3	-2	1
3.08670	40	1	2	0	1.97670	8	-1	3	3
3.06026	138	-2	1	2	1.97364	10	-1	2	4
3.03384	31	0	0	3	1.96019	112	-3	2	3
*3.03384	31	0	-1	3	*1.96019	112	3	1	0
3.02509	17	-1	-1	3	1.95488	93	1	-4	2
3.00553	47	-1	-2	2	*1.95488	93	1	-2	4
2.97034	291	-1	2	2	1.95036	38	2	-2	3
2.94120	19	-2	-1	1	*1.95036	38	-3	3	1
2.93317	19	1	-2	2	1.93875	80	-2	-3	2
2.89538	25	-2	2	0	*1.93875	80	-2	4	0
*2.89538	25	-2	2	1	1.93026	32	-3	3	0
2.87329	34	2	-1	1	1.92245	41	2	0	3
*2.87329	34	-1	1	3	*1.92245	41	0	-3	4
2.83203	48	-2	-1	2	1.89876	79	1	2	3
2.77295	103	1	1	2	*1.89876	79	-3	0	4
*2.77295	103	2	0	1	1.89240	40	2	-4	1
2.76657	135	2	1	0	*1.89240	40	-1	-3	4
*2.76657	135	0	2	2	1.88472	12	-3	3	2
2.73109	5	-1	3	0	1.87544	1	-3	1	4
2.71596	49	0	-3	1	1.86410	6	-2	0	5
2.68313	192	0	1	3	1.86014	3	-2	-3	3
*2.68313	192	0	3	0	1.85721	3	-1	-4	1
2.64378	226	2	-2	1	1.84801	58	2	3	0
2.63406	111	-2	2	2	*1.84801	58	1	3	2
2.57966	36	-1	3	1	1.84243	17	-1	-4	2
*2.57966	36	-2	1	3	1.83828	10	-2	-1	5
2.53173	26	0	-3	2	*1.83828	10	0	2	4
*2.53173	26	1	-1	3	1.83175	14	3	-3	1
2.51654	125	-2	-1	3	*1.83175	14	-3	-2	2
2.45737	58	1	0	3	1.82467	16	-1	-2	5
2.45160	66	0	3	1	*1.82467	16	-3	-1	4
2.42647	36	2	1	1	1.82053	16	-1	1	5
2.40337	113	1	-3	2	*1.82053	16	0	0	5
*2.40337	113	-1	0	4	1.80611	45	1	1	4
2.39604	68	2	-1	2	*1.80611	45	3	-1	2
2.38374	46	-2	-2	1	1.79702	42	-2	1	5
2.37536	14	-1	-1	4	*1.79702	42	3	1	1
*2.37536	14	-2	3	0	1.79000	29	1	-4	3
2.35745	18	-2	-2	2	*1.79000	29	0	-2	5
2.33941	55	-2	3	1	1.78384	21	-3	-2	3
2.30637	109	0	-1	4	*1.78384	21	3	-2	2
*2.30637	109	2	0	2	1.77552	10	2	-4	2
2.28374	70	1	3	0	1.76600	3	2	1	3
*2.28374	70	-1	3	2	1.76140	12	-3	2	4
2.27770	25	0	0	4	1.75604	27	-3	3	3
*2.27770	25	-2	2	3	*1.75604	27	-1	-4	3

Pattern : 00-035-0019 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** High

$ZnMoO_3$

Zinc Molybdenum Oxide

Lattice : Face-centered cubic
S.G. : Fd-3m (227)

a = 8.49400
Z = 8

Mol. weight = 209.32
Volume [CD] = 612.83
Dx = 4.537

Sample Preparation: Made by reduction of "Zn Mo O4" in a stream of dry "H2" at high temperatures.
Data collection flag: Ambient.

Manthiram, A., Gopalakrishnan., Mater. Res. Bull., volume 15, page 209 (1980)

Radiation : CuKα
Lambda : 1.54180
SS/FOM : F12= 50(0.0173,14)

Filter :
d-sp : Diffractometer

d (Å)	i	h	k	l
4.91000	4	1	1	1
3.00400	13	2	2	0
2.56200	70	3	1	1
2.45400	19	2	2	2
2.12400	24	4	0	0
1.94900	2	3	3	1
1.73400	10	4	2	2
1.63500	75	3	3	3
1.50100	100	4	4	0
1.43600	5	5	3	1
1.29500	30	5	3	3
1.28000	25	6	2	2

Annexe 9 : Communications

1) Participations à congrès :

Séminaire « Couplage Analyse des gaz », 19 janvier 2012, Communication orale
Étude de la sulfuration et de la régénération d'oxydes métalliques

243rd ACS National Meeting, San Diego, USA, 25-29 Mars 2012, Communication orale
Innovative Zinc Based Mixed Oxide Sorbent Regenerable at Low Temperature for Desulfurization of Syngas

Calorimetry and Thermal Effects in Catalysis, Lyon, France, 26-29 Juin 2012, Communication orale
Innovative Zinc Based Mixed Oxide Sorbent Regenerable at Low Temperature for Syngas Desulfurization

2) Brevet :

Procédé de captation d'impuretés soufrées mettant en œuvre des masses de captation spécifiques
Numéro de demande : 1160296
Girard V., Baudot A., Bazer-Bachi D., Chiche D., Geantet C.

3) Publications (en cours de rédaction) :

Rational choice of single oxides for a low temperature regenerable sorbent for syngas desulphurization: Theoretical calculation and experimental validation
Girard V., Baudot A., Bazer-Bachi D., Chiche D., Bounie C., Geantet C.

Innovative Zinc Based Mixed Oxide Sorbent Regenerable at Low Temperature for Syngas Desulfurization
Girard V., Chiche D., Baudot A., Bazer-Bachi D., Moreau F., Clemençon I., Geantet C.

The cyclic effect on low temperature regenerable zinc molybdate, $ZnMoO_4$, H_2S sorbents: TGA and Bench Scale experiments
Girard V., Bazer-Bachi D., Chiche D., Baudot A., Reyt J.P., Geantet C.

Study of sulfidation/oxidative regeneration reaction of zinc molybdate, $ZnMoO_4$, and ZnO-MoO_3 physical mixture by QXAS coupling Raman Spectroscopy
Girard V., Moizan-Baslé V., Lemaitre L., Chiche D., Bazer-Bachi D., Baudot A., Geantet C.