

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 août 2009 (27.08.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/103895 A2

- (51) Classification internationale des brevets :
B01D 53/86 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
B01D 53/52 (2006.01) *C01B 17/04* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/001776
- (22) Date de dépôt international :
18 décembre 2008 (18.12.2008)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0708988 21 décembre 2007 (21.12.2007) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
SICAT [FR/FR]; 14, avenue Hoche, F-75008 Paris (FR).
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).
UNIVERSITE DE STRASBOURG [FR/FR]; 4, rue Blaise Pascal, CS 90032, F-67081 Strasbourg Cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PHAM-HUU, Cuong [FR/FR]; 9, rue des Frères, F-67700 Saverne (FR). PHAM, Charlotte [FR/FR]; 9, rue des Frères, F-67700 Saverne (FR). NGUYEN, Patrick [FR/FR]; 17, rue Molsheim, F-67000 Strasbourg (FR).
- (74) Mandataire : IXAS CONSEIL; SCHMDIT, Martin, Peter, 15, rue Emile Zola, F-69002 Lyon (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)



WO 2009/103895 A2

(54) Title : METHOD FOR OXIDISING H₂S INTO SULPHUR USING A CATALYST CARRIED BY A POROUS SIC FOAM

(54) Titre : PROCÉDÉ D'OXYDATION DE H₂S EN SOUFRE À L'AIDE D'UN CATALYSEUR SUPPORTÉ PAR UNE MOUSSE POREUSE DE SIC

(57) Abstract : The invention relates to a method for processing a gas containing H₂S into sulphur, in which the gas is contacted with a catalyst that comprises a substrate made of an SiC porous foam having a specific surface BET higher than 1 m²/g, preferably higher than 5 m²/g, and that contains an active phase containing at least one transition metal element.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de traitement d'un gaz contenant du H₂S en soufre, dans lequel le gaz est mis en contact avec un catalyseur qui comporte un support en mousse poreuse de SiC d'une surface spécifique BET supérieure à 1 m²/g, et préférentiellement supérieure à 5 m²/g, et une phase active comportant au moins un élément de métal de transition.

Procédé d'oxydation de H₂S en soufre à l'aide d'un catalyseur supporté par une mousse poreuse de SiC

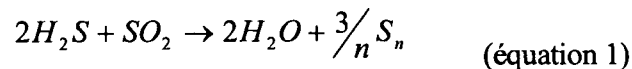
Domaine technique de l'invention

5

La présente invention concerne l'utilisation de supports de catalyseur sous la forme d'une mousse poreuse de SiC comme support de catalyseur pour l'oxydation ménagée de l'H₂S en soufre élémentaire.

10 Etat de la technique

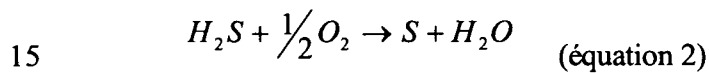
Les normes sur les rejets de polluants dans l'atmosphère deviennent de plus en plus strictes ; cela vaut notamment pour des rejets de produits soufrés. Ainsi, il devient de plus en plus nécessaire de purifier les effluents gazeux avant leur émission dans l'atmosphère. A cet effet, il existe de nombreux procédés visant à éliminer l'H₂S de l'effluent gazeux à
15 traiter. L'un des procédés le plus connu est le procédé Claus qui transforme l'H₂S en soufre élémentaire. Cependant, la totalité de l'H₂S entrant dans l'unité n'est pas convertie en soufre dû aux limitations thermodynamiques :



L'H₂S et le SO₂ résiduels contenu dans l'effluent du procédé Claus (appelé « gaz de
20 queue », en anglais « tail gas ») doivent être traités de nouveau, afin de minimiser les concentrations de produits soufrés dans le gaz de queue avant combustion et ré-émission dans l'atmosphère. Ces traitements des gaz de queue du procédé Claus sont appelés parfois « procédés post-Claus ». Il existe plusieurs procédés de traitement post-Claus, dont le procédé Scot (GB 1,461,070) où le gaz de queue additionné à de l'hydrogène
25 passe au travers d'un lit catalytique constitué d'un sulfure d'un métal de transition du groupe VI (notamment Cr, Mo, W) et/ou du Groupe VIII (notamment Ni, Pd, Pt), supporté sur un oxyde inorganique. Le SO₂ est réduit en H₂S qui est séparé par adsorption liquide du reste du gaz. L'inconvénient de ce procédé est qu'il requiert une installation complexe à mettre en œuvre et coûteuse ; par ailleurs l'adsorption de l'H₂S
30 nécessite une grande consommation énergétique.

Dans le procédé dit BSR-Selectox (US 4,311,683 – Union Oil Company of California), d'abord le SO₂ contenu dans le gaz de queue (« off-gases » ou « tail gases » en anglais) est hydrogéné en H₂S à l'aide d'un catalyseur constitué d'oxyde de cobalt (3-8%) et d'oxyde de molybdène (8-20%) supporté sur de l'alumine. Puis le H₂S est oxydé en soufre à l'aide d'un catalyseur comportant un oxyde et/ou sulfure de vanadium supporté sur un oxyde réfractaire poreux (typiquement alumine et/ou zéolithe). Tout comme pour le procédé Scot, le procédé BSR-Selectox nécessite une étape de refroidissement des gaz avant l'étape d'oxydation catalytique dans le but de condenser les vapeurs d'eau issues du procédé Claus. De plus, les catalyseurs de ces deux procédés sont sensibles à l'eau (absorption/désactivation).

Pour supprimer l'H₂S contenu en faibles concentrations, c'est-à-dire moins de 25 % en volume, plus particulièrement entre 0,001% et 20% et encore plus particulièrement entre 0,005 et 10% en volume, contenu dans des gaz de différentes sources, on peut oxyder catalytiquement le H₂S en soufre selon la réaction :



Dans de tels procédés, le gaz acide à traiter est mélangé avec une quantité convenable de gaz contenant de l'oxygène, comme par exemple de l'air, de l'oxygène ou un gaz enrichie en oxygène, et est mis en contact avec le catalyseur pour oxyder le H₂S en soufre. Si cette réaction se déroule à une température au-dessous du point de rosée du soufre, le soufre formé se dépose sur le catalyseur, et plus particulièrement dans la porosité du catalyseur. Ainsi, le catalyseur chargé en soufre doit subir cycliquement des étapes de régénération au cours desquelles le soufre est vaporisé à une température typiquement comprise entre 200 et 500°C, et transporté en dehors du lit catalytique par un gaz porteur non oxydant. La réaction peut aussi être conduite au-dessus du point de rosée du soufre, plus particulièrement au-dessus de 180°C, et dans ce cas, le soufre formé se trouve sous forme vapeur et / ou sous forme liquide, et il se condense alors en dehors du lit catalytique dans une zone froide située en fin du réacteur. Un très grand nombre de travaux ont été publiés pour explorer les catalyseurs, phases actives et supports de catalyseur utilisables pour cette réaction. Cette réaction est réalisée à l'aide de catalyseurs à base d'oxyde de titane (EP 0 078 690 A – Mobil Oil Corporation), à base d'oxyde de titane contenant un sulfate

de métal alcalino-terreux (WO 83/02068 – Elf Aquitaine), à base d'oxyde de titane contenant de l'oxyde de nickel et éventuellement de l'oxyde d'aluminium (EP 0 140 045 A – BASF AG), ou à base d'un oxyde mixte oxyde de titane / oxyde de zirconium, ou à base de silice combiné avec un métal de transition sélectionné dans la liste suivante : Fe, Cu, Zn, Cd, Cr, Mo, W, Co et du Ni, et préférablement avec du Fe pouvant être combiné avec un ou plusieurs métaux précieux tels que du Pd, Pt, Ir et Rh, et plus préférentiellement du Pd (FR 2 511 663 – Elf Aquitaine). Les catalyseurs les plus utilisés, qui constituent les références dans l'industrie, sont des catalyseurs à base d'une alumine-alpha à basse surface spécifique comprenant du fer (5%) stabilisé avec du Cr (0,5%) (US 4,818,740 – VEG-Gasinstituut) ou des catalyseurs à base de silice ayant une surface spécifique de l'ordre de 20 m²/g comportant 4% de fer stabilisé avec 1% de Cr ou P (US 5,286,697 – VEG-Gasinstituut). Un catalyseur comprenant une phase active de vanadium déposée sur de la silice a également été décrit (voir l'article de J.S. Chung et al., « Removal of H₂S and / or SO₂ by catalytic conversion technologies » paru dans Catalysis Today 35, p. 27 – 43 (1997)). Plus récemment, des catalyseurs à base d'oxydes mixtes fer – niobium ont été décrits pour cette réaction (voir l'article de D.W. Park et al., « Production of ammonium thiosulfate by the oxidation of hydrogen sulfide over Nb-Fe mixed oxide catalysts » paru dans Catalysis Today vol. 93-95, p. 235 – 240 (2004)). On connaît également des catalyseurs comportant une phase active de fer et chrome déposée sur un support en alliage métallique (Fe, Cr, Ni) ou silice (US 5,352,422 – VEG Gasinstituut). Les supports à base d'alumine ou de silice sont des supports présentant une certaine réactivité chimique ; on peut par exemple citer la sulfatation de l'alumine qui conduit à une destruction du support ou à une désactivation progressive de la phase active. L'alumine et la silice peuvent par ailleurs catalyser la réaction inverse de la réaction Claus à partir d'une certaine température où l'on forme de l'hydrogène sulfuré et du dioxyde de soufre à partir du soufre et de l'eau. Et enfin, ces supports présentent une très faible conductivité thermique, ce qui favorise la formation de points chauds à la surface du catalyseur ; ces points chauds peuvent être responsables d'emballements thermiques au sein du réacteur fortement préjudiciables à la durée de vie du catalyseur. De plus, les sauts de températures peuvent engendrer une chute de sélectivité non souhaitable, voire la destruction même du catalyseur.

Le carbure de silicium, et notamment le β -SiC à haute surface spécifique, est connu en tant que support de catalyseur, et présente un intérêt notamment pour des réactions fortement endothermiques ou fortement exothermiques, ou en présence de réactifs ou produits corrosifs. On sait que le SiC présente une excellente conductivité thermique comparée aux autres supports de catalyseur, ainsi qu'une bonne résistance chimique à haute température, ce qui permet de l'utiliser à des températures élevées.

Le β -SiC peut être obtenu par la réaction entre des vapeurs de SiO avec du carbone réactif à une température comprise entre 1100°C et 1400°C (procédé Ledoux, voir EP 0 313 480 B1), ou par un procédé dans lequel un mélange d'un prépolymère liquide ou pâteux et d'une poudre de silicium est extrudé, réticulé, carbonisé et carburé à une température comprise entre 1000°C et 1400°C (procédé Dubots, voir EP 0 440 569 B1 ou EP 0 952 889 B1).

On connaît par ailleurs les mousses de β -SiC, qui peuvent être obtenues par une variante du procédé Dubots, comprenant l'imprégnation d'une mousse polyuréthane avec une suspension d'une poudre de silicium dans une résine organique (procédé Prin, voir EP 0 624 560 B1, EP 0 836 882 B1 ou EP 1 007 207 A1).

Ces différentes formes de SiC, et notamment de β -SiC, peuvent servir comme catalyseur, ou comme support de catalyseur. Dans ce dernier cas, on dépose une phase catalytiquement active sur le support, en général à partir d'un précurseur qui est déposé par phase liquide ou gazeuse, et qui doit le plus souvent être activé, par exemple par réduction du composé métallique qu'il contient. Le document US 6,372,193 (Elf Exploration Production) décrit l'usage d'un catalyseur supporté sur des granules de β -SiC pour la réaction d'oxydation directe de l' H_2S en soufre élémentaire à haute température (>180°C). Selon l'état de la technique, tel que représenté par exemple par le document US 6,372,193 cité ci-dessus, les catalyseurs pour la réaction d'oxydation de l' H_2S en soufre élémentaire se trouvent sous forme d'extrudés, de granules ou de sphères. Ce type d'empilement engendre des pertes de charges importantes, limitant de ce fait les débits et donc la productivité. La réaction d'oxydation du H_2S en soufre étant fortement exothermique ($\Delta H = -222 kJ.mol^{-1}$), le refroidissement continu du support de catalyseur peut être nécessaire. Or, dans les catalyseurs à base de β -SiC selon l'état de la

technique, l'évacuation de la chaleur de réaction se fait essentiellement par un échange thermique avec les gaz réactionnels car le contact inter-granulaire n'intervient que faiblement dans le transfert thermique.

- 5 L'oxydation sélective du H₂S en soufre est catalysée également par un catalyseur comportant des nanotubes de SiC comme support et du nickel comme phase active, comme cela est brièvement décrit dans l'article « Silicon Carbide, a novel catalyst support for heterogeneous catalysis » par M. Ledoux et C. Pham-Huu, paru dans la revue *Cat Tech*, vol. 5, p. 226 - 246 (2001). Ce procédé est conduit à une température de 333 K,
10 c'est-à-dire au-dessous du point de fusion du soufre.

Le problème que la présente invention cherche à résoudre est de proposer un nouveau procédé d'oxydation du H₂S en soufre qui utilise un support de catalyseur qui présente une faible perte de charge et qui résiste notamment aux conditions qui se présentent lors
15 de l'oxydation sélective du H₂S en soufre, c'est-à-dire un support de catalyseur présentant une bonne conductivité thermique ainsi qu'une bonne stabilité chimique à haute température.

Objets de l'invention

- 20 Selon l'invention, ce problème est résolu par l'utilisation d'un support de catalyseur sous la forme d'une mousse poreuse de SiC d'une surface spécifique BET supérieure à 1 m²/g, et préférentiellement supérieure à 5 m²/g, et présentant une densité comprise entre 0,1 g/cm³ et 0,4 g/cm³. La mousse peut être garnie de nanotubes ou nanofibres. Une mousse alvéolaire en β-SiC est particulièrement préférée. La mousse comporte une phase active,
25 déposée sur la mousse et / ou les nanotubes ou nanofibres, si présents. La phase active comporte au moins un élément de métal de transition.

Un objet de l'invention est donc un procédé de traitement d'un gaz contenant du H₂S en soufre, dans lequel ledit gaz est mis en contact avec un catalyseur, ledit procédé étant caractérisé en ce que ledit catalyseur comporte un support de catalyseur en mousse
30 poreuse.

Description des figures

La figure 1 montre le résultat d'un essai catalytique effectué sur un catalyseur comportant une mousse alvéolaire de β -SiC selon l'exemple 1, qui représente l'invention.

- 5 La figure 2 montre le résultat d'un essai catalytique effectué sur un catalyseur sous forme d'extrudés, selon l'exemple 2, qui représente l'état de la technique..

La figure 3 compare la perte de charge dans une mousse alvéolaire de β -SiC (courbe 1) avec celle dans des extrudés de β -SiC (courbe 2) pour différentes vitesses du gaz..

10 Description

Le procédé selon l'invention utilise un catalyseur pour la réaction d'oxydation sélective de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire ; ce catalyseur est composé d'une phase active et d'un support. La phase active comporte au moins un métal. Le support est
15 constitué d'une mousse. On préfère une mousse en carbure de silicium ou en carbone. Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, on utilise une mousse alvéolaire. Dans le cadre de la présente invention, il est avantageux de minimiser la microporosité du support de catalyseur. En effet, l'accès des gaz réactionnels aux micropores se fait typiquement par un mécanisme de diffusion, ce qui ralentit les réactions, et ce qui peut,
20 dans certains cas, favoriser des réactions parasites ; on observe souvent une baisse de la sélectivité lorsqu'un mécanisme de diffusion intervient. Pour cette raison, les mousses, et en particulier les mousses de carbone, présentant une forte microporosité ne conviennent pas particulièrement bien pour la réalisation de la présente invention.

Dans le cadre de la présente invention, on préfère plus particulièrement une mousse
25 alvéolaire en β -SiC. Sa structure macroscopique est générée directement lors de la synthèse du matériau, sans besoin d'aucune mise en forme supplémentaire comme c'est généralement le cas avec des supports à base de α -SiC où une mise en forme post-synthèse est nécessaire pour donner la structure macroscopique finale. Des supports en α -SiC peuvent cependant être utilisés dans le cadre de la présente invention, même s'ils ne
30 sont pas préférés. Les mousses métalliques ne conviennent pas dans le cadre de la présente invention.

Dans le cadre de la présente invention, le terme « surface spécifique » signifie la surface spécifique déterminée selon la méthode bien connue de Brunauer, Emmet et Teller (méthode BET).

La porosité d'un matériau est habituellement définie par référence à trois catégories de pores qui se distinguent par leur taille : la microporosité (diamètre inférieur à environ 2 nm), la mésoporosité (diamètre compris entre environ 2 et environ 50 nm) et la macroporosité (diamètre supérieur à environ 50 nm).

Dans certains modes de réalisation de la présente invention, on préfère une mousse de β -SiC qui se présente comme une mousse alvéolaire à porosité ouverte. Nous entendons ici par « mousse alvéolaire » une mousse qui présente à la fois une très faible densité et un grand volume poreux. La mousse alvéolaire en β -SiC utilisée dans le cadre de la présente invention a une densité volumique comprise entre $0,05 \text{ g/cm}^3$ et $0,5 \text{ g/cm}^3$. D'une manière générale, pour son application comme support de catalyseur ou catalyseur, en dessous d'une densité de $0,05 \text{ g/cm}^3$, on rencontre des problèmes de tenue mécanique de la mousse, alors qu'au-dessus de $0,5 \text{ g/cm}^3$, le volume poreux alvéolaire va être réduit et la perte de charge va augmenter sans procurer un avantage fonctionnel. Avantageusement, la densité est comprise entre $0,1$ et $0,4 \text{ g/cm}^3$.

Dans une variante de la présente invention, la mousse poreuse est garnie de nanotubes ou nanofibres. Ces nanotubes ou nanofibres peuvent être en carbone ou en carbure de silicium.

Dans un mode de réalisation préféré, on utilise une mousse en SiC, avantageusement une mousse alvéolaire en β -SiC, garnie de nanotubes ou nanofibres en carbone.

Dans un autre mode de réalisation préféré, on utilise une mousse en SiC, avantageusement une mousse alvéolaire en β -SiC, garnie de nanotubes ou nanofibres en SiC.

On obtient ainsi, par rapport aux supports de l'art antérieur, un support particulièrement adapté à la réaction exothermique de la réaction d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre élémentaire. Ce support offre de nombreux avantages, notamment en termes de paramètres opératoires.

Le β -SiC est connu dans l'état de la technique sous différentes formes, et des mousses de β -SiC sont commercialement disponibles, par exemple chez la société ERG Materials and Aerospace Corporation, Oakland, USA. Un support de β -SiC utilisable dans le cadre de la présente invention est préparé par une réaction gaz/solide entre du SiO sous forme
5 vapeur généré in situ et du carbone solide intimement mélangés, comme décrit dans les documents de brevet EP 0 313 480, EP 0 440 569, US 5,217,930, EP 0 511 919, EP 0 543 751, US 5,449,654, US 6,251,819 et EP 0 543 752. Par rapport à la forme α -SiC, qui est généralement obtenue sous forme de poudre nécessitant ainsi la présence de liants pour une mise en forme macroscopique finale, le β -SiC synthétisé par le procédé décrit
10 ci-dessus est obtenu sous diverses formes macroscopiques directement après synthèse sans qu'il y ait besoin d'ajouter de liants. Les liants pourraient modifier d'une manière significative la conductivité thermique du matériau mais aussi sa microstructure, ce qui serait néfaste pour le procédé catalytique envisagé. Le liant pourrait également avoir des interactions avec la phase active et altérer ses propriétés catalytiques.

15 La mousse de α -SiC, bien que n'étant pas préférée, pourrait être également utilisée. Ce produit peut être obtenu par exemple à partir d'une poudre de α -SiC, dont une suspension est infiltrée dans une mousse de polyuréthane qui est ensuite soumise à un frittage à haute température. Sa surface spécifique est assez faible.

En tout état de cause, une mousse, pour être utilisable dans le cadre de la présente
20 invention, doit posséder une surface spécifique d'au moins $1 \text{ m}^2/\text{g}$, mais on préfère les mousses présentant une surface spécifique d'au moins $5 \text{ m}^2/\text{g}$ et encore plus préférentiellement d'au moins $10 \text{ m}^2/\text{g}$. On préfère également les mousses poreuses dont la porosité est essentiellement constituée par des méso- et macropores, et dans lesquelles moins de 5% en volume de la porosité est due aux micropores qui peuvent engendrer des
25 problèmes de diffusion des réactifs et des produits, néfastes pour la sélectivité dans le procédé visé.

En ce qui concerne la mousse de α -SiC, moins préférée que la mousse de carbone ou la mousse de β -SiC, sa plus forte densité en fait un produit plus lourd, ce qui doit être pris en
30 compte lors de la conception du réacteur, et sa surface spécifique est assez faible et l'absence de mésopores diminue l'activité catalytique. Cependant, sa conductivité thermique peut être, même en présence d'un liant, plus élevée que celle de la mousse de β -SiC.

D'une manière générale, c'est-à-dire avec ou sans nanotubes ou nanofibres, on préfère utiliser dans le cadre de la présente invention une mousse de β -SiC avec une surface spécifique qui se situe entre environ 5 m²/g et environ 40 m²/g et de préférence entre 10 m²/g et 25 m²/g; ces valeurs ne prennent pas en compte la surface spécifique additionnelle des nanofibres ou nanotubes éventuellement présents. Les mousses selon 5 l'état de la technique dont la surface spécifique se situe au-dessus de 40 m²/g ont tendance à avoir une microporosité importante. Une mousse particulièrement préférée est une mousse alvéolaire en β -SiC, qui présente des ouvertures de pores variables, comprises entre 800 et 5000 μ m, avantageusement entre 1000 et 4000 μ m. La porosité (macroporosité) ouverte de cette mousse de SiC peut varier de 30 à 90%, notamment de 10 50 à 85%.

Après le dépôt des nanofibres ou nanotubes, la surface spécifique peut atteindre ou même dépasser 100 m²/g. La surface spécifique additionnelle due à ces nanofibres ou nanotubes correspond essentiellement à leur surface externe, à l'exclusion de micropores, ce qui 15 présente des avantages importants pour la sélectivité des réactions chimiques catalysées.

Nous décrivons ici un procédé pour préparer une mousse alvéolaire de β -SiC.

Dans une première étape, on approvisionne une poudre de silicium, que l'on mélange 20 avec une résine thermodurcissable. La résine thermodurcissable peut être pure ou diluée dans un solvant approprié, tel que l'éthanol, l'acétone, ou un autre solvant organique adéquate. Cela permet de diminuer sa viscosité, ce qui favorise un bon mélange avec la poudre de la phase active, et éventuellement l'infiltration à l'étape suivante dudit procédé. Comme résine thermodurcissable, on peut utiliser avantageusement les résines 25 phénoliques ou furfuryliques.

Dans une deuxième étape, on infiltre le mélange ainsi obtenu sur une mousse de polymère, et on sèche la mousse infiltrée. Comme mousse de polymère, on utilise 30 avantageusement une mousse alvéolaire de polyuréthane, caractérisée en ce qu'elle possède une structure macroscopique ouverte due à sa structure alvéolaire dont le diamètre moyen peut être sélectionné entre 600 et 4500 μ m. Lorsque l'on prépare à l'aide du procédé selon l'invention des mousses pour une application catalytique, on préfère les

mousses ayant une taille d'alvéoles comprise entre 900 et 3000 μm , et de préférence entre 2000 et 3000 μm ; une valeur typique est d'environ 2500 μm .

Après infiltration, de façon particulièrement avantageuse, la mousse résultante est mise à sécher à l'air ambiant, par exemple pendant 12 heures. Cette période peut être réduite en
5 augmentant la température du milieu où le séchage a lieu.

Ensuite on chauffe l'ensemble à une première température, suffisante pour provoquer la polymérisation de la résine, et puis on chauffe l'ensemble à une seconde température, supérieure à la première, et suffisante pour provoquer la carbonisation de la résine et de
10 la mousse infiltrée. En général la température de polymérisation se situe entre 130°C et 200°C et la température de carbonisation se situe entre 500°C et 800°C. Si l'on utilise une résine qui peut être durcie avec un agent durcissant, la température de polymérisation peut être plus basse.

De manière particulièrement avantageuse, la polymérisation de la résine phénolique est
15 effectuée à une température comprise entre environ 130°C et environ 170°C, typiquement à environ 150°C, pendant environ deux heures sous air.

Le solide ainsi obtenu est carbonisé en le chauffant à une température suffisante pour carboniser la résine et, s'ils sont présents, la mousse de polymère et les précurseurs carbonés en poudre. Cette température de carbonisation se situe entre 500°C et 800°C, de
20 préférence entre 600°C et 700°C, et encore plus préférentiellement entre 630°C et 680°C.

En choisissant une vitesse de chauffe adaptée, les étapes de polymérisation et de carbonisation, qui correspondent à deux types de réactions chimiques distinctes, peuvent être réalisées de manière continue, sans qu'il n'y ait besoin d'un plateau de température à l'étape de carbonisation. A titre d'exemple, cela peut être réalisé en chauffant sous flux
25 d'hélium (par exemple 100 mL min⁻¹) de la température ambiante jusqu'à environ 650°C pendant environ 6 heures avec une vitesse de chauffe régulière de 2°C min⁻¹.

Le solide après carbonisation doit être ensuite soumis à une carburation afin de former la structure du support à base de $\beta\text{-SiC}$. On peut effectuer la carburation à une température
30 comprise entre 1200°C et 1450°C. A titre d'exemples, sous pression atmosphérique, la carburation nécessite une température comprise entre 1300°C et 1400°C, et

préférentiellement entre 1350°C et 1400°C, alors que sous vide, une température légèrement inférieure, par exemple de 1200°C peut convenir.

Dans un autre mode de réalisation, sous flux d'argon, on peut carburer typiquement à une température comprise entre 1250°C et 1450°C.

5

Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, cette mousse de β -SiC est utilisée comme substrat pour le dépôt de nanotubes ou nanofibres.

10 L'avantage d'une mousse alvéolaire en β -SiC est que sa structure ouverte permet d'utiliser un débit beaucoup plus élevé sans souffrir d'une perte de charge significative au travers du lit catalytique. Cela est connu de l'état de la technique (voir l'article « Pressure drop measurements and modeling on SiC foams » par M. Lacroix et al., paru dans Chemical Engineering Science (2007), doi 10.1016/j.ces.2007.03.027). Cet effet est montré sur la figure 3 qui compare une mousse alvéolaire de β -SiC avec des extrudés de

15 β -SiC ; le volume des deux matériaux a été choisi pour une même valeur de VSH (vitesse spatiale horaire, appelée aussi vitesse volumique horaire, VVH). La perte de charge a été calculée selon le modèle décrit dans la publication de M. Lacroix et al. Or, une perte de charge faible est avantageuse car elle permet de réduire la compression des gaz réactionnels, ainsi que le recyclage des effluents gazeux dans le procédé.

20 Un autre avantageuse de la mousse de SiC, en particulier la mousse de β -SiC, est qu'elle permet d'atteindre un temps de diffusion des réactifs qui est très faible, notamment inférieur à la seconde. La mousse alvéolaire de β -SiC permet donc d'obtenir des productivités très élevées, notamment à vitesse spatiale élevée.

25 Par ailleurs, le β -SiC a des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes. On peut fabriquer des blocs monolithiques, ou sous des formes plus divisées (granules, bâtonnets, etc.) qui peuvent être utilisés comme support de catalyseur dans des procédés catalytiques en mode lit fixe ou « slurry fixe ». Sa très bonne conductivité thermique, en général très supérieure à celle des oxydes métalliques, permet de limiter les points chauds à la surface

30 du catalyseur, qui sont généralement à l'origine des réactions secondaires indésirables. On améliore ainsi la sélectivité vers les produits utiles visés.

La demanderesse a trouvé que la conductivité thermique reste très bonne même pour les mousses alvéolaires synthétisées selon les procédés décrits auparavant. En effet, cette mousse est interconnectée dans toute la structure du matériau, ce qui favorise ainsi le transfert de chaleur dans l'ensemble du matériau grâce à l'absence des zones isolantes
5 comme ce pourrait être le cas dans une structure mise en forme en présence de liant inorganique à faible conductivité thermique ou dans un lit constitué par un empilement de grains ou d'extrudés. L'absence de liants permet ainsi de conserver la conductibilité thermique intrinsèque en tous points du support.

Dans le cadre de la présente invention, le support de catalyseur, s'il est en SiC, n'a pas besoin d'être en SiC pur. Il peut contenir des impuretés (par exemple un excès de carbone, ou des oxydes métalliques) ou des additifs (par exemple des éléments métalliques ayant un effet catalytique, pouvant être présents par exemple sous la forme métallique, ou sous la forme d'un oxyde ou oxycarbure), tant que cela ne nuit pas au fonctionnement du procédé. Un support de catalyseur en mousse de β -SiC peut aussi
10 contenir une faible proportion de α -SiC en tant qu'additif, par exemple pour accroître la conductivité thermique du matériau. D'une manière générale, une mousse en β -SiC utilisable dans le cadre de la présente invention doit contenir plus de 50% en poids de carbure de silicium sous forme beta. Selon un mode de réalisation préféré, le support du catalyseur contient de 50% (et préférentiellement de 70%) à sensiblement 100% en poids
15 de mousse de carbure de silicium beta, et de préférence sensiblement 100% dudit carbure de silicium, le reste pouvant être constitué d'impuretés d'origine très diverse : du fer, de l'aluminium, des inclusions diverses contenues dans les matières premières, du carbone résiduel lié à l'excès de carbone utilisé lors de la synthèse, du SiO_2 provenant notamment de l'oxyde de surface du silicium et du SiC ainsi que de la combustion sous air de l'excès
20 de carbone utilisé lors de la synthèse, etc.

En tant que phase active, on peut utiliser de façon classique les métaux du groupe VIII ou leurs composés, par exemple le fer ou le nickel, le fer étant préféré. La teneur en phase active (notamment dans le cas du fer) se situe en général entre 1 et 10% du poids final du catalyseur, avantageusement entre 2 et 5%, et plus avantageusement entre 3 et 4 %. On
30 préfère utiliser le fer, notamment sous forme d'oxyde, pour un procédé d'oxydation conduit à haute température (c'est-à-dire typiquement supérieur à 190°C, et

préférentiellement à une température comprise entre 230°C et 250°C), et le nickel pour un procédé d'oxydation conduit à basse température (c'est-à-dire typiquement comprise entre 20°C et 120°C). Avec le nickel, on observe au-dessus de 120°C la formation, indésirable, de SO₂. On préfère une température comprise entre 40°C et 80°C ; à 60°C on obtient de très bon résultats.

Le dépôt de la phase active peut se faire par les techniques connues en tant que telles. Par exemple on peut utiliser la méthode de l'imprégnation du volume poreux par un sel du métal, par exemple du nitrate de fer, le solvant d'imprégnation pouvant être de l'eau ou un mélange eau/éthanol ou de l'éthanol. Il peut être avantageux d'ajouter un agent augmentant la viscosité de la solution, miscible à la solution d'imprégnation, du glycérol notamment. Cet additif permettra de contrôler la vitesse d'évaporation et de contrôler la taille des particules de précurseur. On peut aussi utiliser la dite méthode d'imprégnation bi-phasique, qui est décrite dans le document EP 0 208 635, où le volume poreux, essentiellement les mésopores hydrophiles, du support est dans un premier temps saturé par de l'eau, et puis on dépose le précurseur de la phase active (par exemple un sel de fer en tant qu'acétylacétonate de fer) à l'aide d'un solvant non miscible à l'eau (benzène ou toluène). Dans une autre variante de la méthode d'imprégnation, on immerge complètement le support à base de mousse de SiC dans une solution contenant le sel précurseur de la phase active désirée, puis on retire la mousse imprégnée de la solution, et on la sèche à l'air. On peut ajouter une étape optionnelle de calcination pour transformer le sel précurseur en espèce insoluble dans la solution d'imprégnation. L'opération d'imprégnation peut être répétée plusieurs fois jusqu'à épuisement de la solution contenant le sel de la phase active. Le support ainsi imprégné est séché ensuite.

Les mélanges binaires de ces phases actives citées ci-dessus pourraient également être employés. L'activité catalytique pourrait également être améliorée ou stabilisée en ajoutant d'autres promoteurs permettant de mieux répartir les particules de la phase active sur l'ensemble de la surface du support.

Dans un mode de réalisation particulier, les supports imprégnés par les diverses méthodes décrites ci-dessus sont ensuite traités de la manière suivante : séchage sous air à une température comprise entre 90 et 120°C (par exemple environ 100°C) pendant une durée

comprise entre 0,5 et 6 heures (par exemple environ 2 heures), puis calcination sous air à une température comprise entre 250 et 450°C pendant une durée comprise entre 0,5 et 4 heures (par exemple environ 2 heures à environ 350°C) afin de transformer le sel en son oxyde correspondant. Avec le catalyseur selon l'invention, la réaction d'oxydation sélective de l'H₂S en soufre élémentaire est en général réalisée dans les conditions opératoires suivantes : la pression est avantageusement la pression atmosphérique, la température de réaction est comprise entre 180°C et 300°C (de préférence entre 230°C et 270°C), le rapport O₂ / H₂S est compris entre 1 et 10 (de préférence entre 1 et 5), la concentration de H₂S dans la phase gazeuse se situe entre 0,1 et 10% en volume (et plus particulièrement entre 0,5 et 3% en volume), la concentration en vapeur d'eau est avantageusement comprise entre 10% et 50% en volume, et avantageusement celle que l'on rencontre typiquement en sortie d'une unité Claus (c'est à dire typiquement de l'ordre de 30% en volume), la vitesse spatiale horaire (NTP) se situe typiquement entre 700 h⁻¹ et 5000 h⁻¹ (de préférence entre 1200 h⁻¹ et 4000 h⁻¹).

Le catalyseur selon l'invention permet d'obtenir des rendements en soufre (exprimés en % d'hydrogène sulfuré converti en soufre (extrêmement élevés. Il en va de même pour la sélectivité (rapport entre une quantité d'espèce formée sur la quantité de réactif transformé) qui reste élevée, et surtout à haute température.

Typiquement, un catalyseur selon l'invention permet d'atteindre des rendements en soufre compris entre 80% et 99%, particulièrement entre 90% et 95%. De telles performances peuvent être obtenues selon l'invention notamment grâce à la structure macroscopique des mousses alvéolaires poreuses en β-SiC offrant une grande surface d'échange et grâce à sa porosité (més-) spécialement adaptée au procédé. Dans ce mode de réalisation très préféré, la sélectivité quant à elle est comprise entre 80% et 99%, plus particulièrement entre 91% et 97%. Cette excellente sélectivité est attribuée d'une part à l'absence de micropores dans le matériau à base de carbure de silicium, ce qui limite les phénomènes de diffusion, favorisant ainsi une meilleure évacuation du produit de réaction, en l'occurrence le soufre, hors de la zone catalytique, et d'autre part à la conductivité thermique intrinsèque du SiC, cette dernière permet une meilleure homogénéisation de la température dans le lit catalytique évitant ainsi la formation des points chauds néfastes à la sélectivité. Cette tendance est d'autant plus affirmée dans le cas d'une structure connexe de type mousse présentant une continuité de matière.

Pour la réaction d'oxydation du H₂S, cela présente un avantage très significatif. En effet, la réaction d'oxydation de l'H₂S est une réaction fortement exothermique ($\Delta H = -222 \text{ kJ/mole}$). On peut estimer la chaleur dégagée lorsque l'on convertit 1% d' H₂S dans un flux typique à traiter à l'aide de l'équation (3); cette chaleur dégagée est proche des
5 60°C dans un réacteur parfaitement adiabatique.

$$\Delta T_{ad} = \frac{\omega_0}{MC_{PG}} (-\Delta H) \quad (\text{équation 3})$$

Dans cette équation, M représente la masse moléculaire, C_{PG} la capacité calorifique du H₂S, ΔH l'enthalpie réactionnelle, ω_0 la fraction massique de H₂S dans le flux gazeux entrant.

10 Or, la formation de dioxyde de soufre est favorisée par une élévation de température. Un des avantages du support de catalyseur selon l'invention est que la chaleur dégagée par la réaction est rapidement dissipée dans le matériau dû à l'excellente conductivité thermique intrinsèque du SiC. Cette conduction est d'autant plus favorisée par la structure connexe des mousses alvéolaires de SiC. On obtient ainsi une bonne dispersion axiale et radiale de
15 la chaleur, ce qui est moins le cas pour un lit catalytique constitué d'un empilement de particules (sphères, extrudés...) où les contacts inter-grains constituent autant de barrières thermiques.

Dans d'autres modes de réalisation, par exemple en utilisant un support de mousse de carbone, on obtient également de bonnes performances en termes de rendement de
20 conversion et de sélectivité.

Le support de catalyseur selon l'invention conduit donc à une meilleure homogénéité de la température sur l'ensemble du catalyseur. Ainsi on évite les points chauds et les emballements thermiques.

Il est également important de souligner que la réaction d'oxydation sélective du H₂S est
25 normalement réalisée en mode adiabatique et que la chaleur formée est évacuée exclusivement par les échanges gaz-solide et non par des échanges solide-solide (catalyseur-paroi). Les conséquences de cette propriété physique sont multiples :

Elle ouvre la possibilité de travailler à de plus hautes vitesses spatiales, ce qui conduit à l'augmentation du nombre de moles converties par unité de temps et, par voie de
30 conséquence, à un plus fort dégagement de chaleur. Elle ouvre la possibilité de convertir

des concentrations d' H₂S plus élevées, ce qui conduit à un dégagement supplémentaire de chaleur.

Elle conduit à l'allongement de la durée de vie du catalyseur, notamment par la limitation du frittage.

- 5 Les supports de catalyseur selon l'état de la technique, notamment l'alumine et la silice, ne permettent normalement pas de travailler au-delà de 1,5% de H₂S en volume, sinon on risque de rencontrer une rapide désactivation du catalyseur, ainsi que la formation de points chauds néfastes à la sélectivité.

- 10 Comme indiqué ci-dessus, dans une variante préférée de la présente invention, la mousse est garnie de nanotubes ou nanofibres. Des nanotubes ou nanofibres de carbone peuvent être déposés par toute technique connue. Nous décrivons ici un procédé qui convient :

Dans une première étape, on incorpore un catalyseur de croissance de nanotubes ou
15 nanofibres dans le support poreux de SiC. Ce catalyseur est destiné à favoriser la croissance des nanotubes ou nanofibres de carbone. Avantageusement, du nickel est utilisé, notamment pour fabriquer des nanofibres de carbone, ou du fer, du cobalt ou un mélange de fer et de cobalt pour fabriquer des nanotubes en carbone. Peut également être utilisé tout autre mélange binaire ou ternaire de ces trois éléments.
- 20 Nous décrivons ici un mode de réalisation typique pour cette étape. Le support poreux de SiC est imprégné avec une solution d'un précurseur de phase active. Une solution aqueuse ou alcoolique convient. Le précurseur peut être un sel d'un métal de transition, par exemple du Ni(NO₃)₂. La charge en métal est avantageusement comprise entre 0,4% massique et 3% massique, et de préférence entre 0,5% et 2%. Après l'imprégnation, on
25 sèche à l'étuve, de préférence à une température comprise entre 80°C et 120°C pendant 1 à 10 heures, puis on calcine sous air ou sous atmosphère inerte à une température comprise entre 250°C et 500°C. Le précurseur de phase active est alors transformé en phase active, préférentiellement par une réduction sous gaz réducteur à une température appropriée, par exemple comprise entre 250°C et 500°C sous hydrogène. La durée de
30 cette réduction se situe typiquement entre 0,2 heures et 3 heures.

Dans une deuxième étape, on fait croître des nanotubes ou nanofibres de carbone à partir d'un mélange comprenant au moins un hydrocarbure et de l'hydrogène. La température de la réaction doit être comprise entre 300°C et 1000°C, et se situe préférentiellement entre 600°C et 800°C. L'hydrocarbure est avantageusement un hydrocarbure en C1 à C10
5 aliphatique, oléfinique, acétylénique ou aromatique. Les hydrocarbures aliphatiques, oléfiniques ou acétyléniques peuvent être linéaires ou branchés. On préfère les hydrocarbures aliphatiques ou oléfiniques en C1 à C4, et notamment ceux en C2 ou C3. L'acétylène convient également. Parmi les hydrocarbures aromatiques qui peuvent être utilisés figure le toluène qui, mélangé à du ferrocène, conduit, selon les constatations des
10 présents inventeurs, à la formation de nanotubes en carbone alignés.

Ainsi on obtient des nanofibres ou nanotubes de carbone. Pour obtenir des nanofibres de SiC, une troisième étape est nécessaire.

15 Dans cette troisième étape, optionnelle, on transforme les nanotubes ou nanofibres en carbone en nanotubes et nanofibres de SiC, en les faisant réagir avec une vapeur de SiO dans une enceinte de traitement thermique. La vapeur de SiO peut être produite dans l'enceinte de traitement thermique, au plus près des structures carbonées à convertir en SiC. Dans un mode de réalisation, la génération de SiO peut être assurée par chauffage
20 d'un mélange de Si et de SiO₂ placé à proximité des nanotubes ou nanofibres en carbone. Dans un autre mode de réalisation, les nanotubes ou nanofibres de carbone peuvent être noyés dans une matrice de précurseur de SiC (ce terme est expliqué ci-dessous) contenant par exemple un mélange de Si et de résine phénolique.

Pour obtenir du β -SiC, la température de réaction se situe avantageusement entre 1000°C
25 et 1500°C, préférentiellement entre 1050°C et 1400°C, et encore plus préférentiellement entre 1150°C et 1350°C.

En fonction de la durée de la réaction, une conversion partielle ou complète des nanotubes ou nanofibres de carbone en nanofibres de SiC, et notamment du β -SiC, peut être obtenue. La longueur de ces nanotubes ou nanofibres peut atteindre environ 1 μm ou
30 plus.

L'avantage de ce type de structure alvéolaire garnie de nanofibres/nanotubes de SiC est d'une part de garder les avantages d'une mousse alvéolaire de SiC c'est-à-dire :

- Contrôle total de la forme/taille macroscopique ;
- Contrôle de la taille des alvéoles (de 500 μm à 5000 μm) ;
- faible perte de charge ;
- structure connexe favorisant le transfert thermique dans le lit catalytique.

5 A ces avantages s'ajoutent ceux des structures fibreuses nanoscopiques (du nanomètre au micromètre) à savoir la grande surface géométrique d'échange (de dix m^2/g à plusieurs centaines de m^2/g) ainsi que les propriétés de surface de ces fibres qui permettent de faciliter le contrôle de la taille des particules lors du dépôt de la phase active.

Au final, on obtient une structure alvéolaire en carbure de silicium qui présente une faible
10 perte de charge et qui développe une grande surface spécifique comprise entre 10 m^2/g et 100 m^2/g , préférentiellement entre 20 m^2/g et 60 m^2/g .

Le catalyseur est préparé de la même manière que celle décrite pour les mousses de SiC nues. Un tel support permet donc de contrôler parfaitement la taille des particules de phase active et évite leur coalescence (frittage) sous flux réactionnel au cours du temps.

15 On obtient ainsi un catalyseur plus actif et plus stable en fonction du temps, sans dégradation notable de la sélectivité.

Un tel catalyseur est opérationnel dans les mêmes conditions de procédé que celles écrites pour les mousses de SiC nues.

Tout comme pour un catalyseur préparé à partir de mousse de SiC nues, un catalyseur
20 préparé à partir de mousse de SiC garnies de nanofibres/tubes de SiC permet de travailler à de très hautes vitesses spatiales horaires (plus de 4000 h^{-1}). Sachant que les flux de sortie d'une unité Claus ont une vitesse spatiale horaire de l'ordre de 1000 à 1500 h^{-1} , un tel catalyseur préparé selon l'invention permettrait de diminuer d'une manière significative le volume du réacteur.

25

Les exemples qui suivent représentent différents modes de réalisation de la présente invention et illustrent ainsi l'invention, mais ils ne la limitent pas. Dans ces exemples, on fait référence aux paramètres VSH (vitesse spatiale horaire) et WHSV (vitesse spatiale horaire par masse de catalyseur), qui sont connus de l'homme du métier et définis

30 comme suit :

$$VSH (h^{-1}) = \frac{\text{flux passant sur le catalyseur par heure (mL/h)}}{\text{Volume apparent du catalyseur (mL)}}$$

$$WHSV (h^{-1}) = \frac{\text{quantité d'H}_2\text{S par unité de temps (g/h)}}{\text{masse du catalyseur (g)}}$$

Exemples

Exemple 1 :

5 Dans cet exemple selon l'invention, un support à base de β -SiC, sous forme de mousse monolithe avec une taille moyenne d'ouverture de cellule ou pore d'environ 1100 μm et une surface spécifique de 11 m^2/g , a été imprégné par la méthode du volume poreux avec une solution aqueuse de glycérol dans laquelle était dissout du nitrate de fer. La masse du sel précurseur a été calculée pour avoir une charge de fer de 3% en poids par rapport au support. Le produit imprégné a été séché ensuite sous air à 100 °C pendant 2 h puis calciné sous air à 350 °C pendant 2 h afin de transformer le sel précurseur en son oxyde correspondant.

La réaction d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre élémentaire a été réalisée dans les conditions suivantes : pression atmosphérique, température de réaction 230 et 250°C, 15 volume apparent du catalyseur 3 cm^3 , masse du catalyseur (support + phase active) 1 g, débit de H_2S de 12 à 48,5 cm^3/min dilué à 4% dans de l'hélium, débit de O_2 de 6,2 à 24,7 cm^3/min dilué à 20% dans de l'hélium, débit du diluant hélium de 31,2 à 124,2 cm^3/min , vitesse spatiale horaire VSH de 1000 à 4000 h^{-1} , vitesse spatiale horaire WHSV de 0,042 à 0,168 h^{-1} .

20 Le tableau 1 illustre les résultats du test catalytique à 230°C.

Tableau 1

VSH [h^{-1}]	WHSV [h^{-1}]	Conversion [%]	Sélectivité [%]	Rendement [%]
1000	0,042	100	86,3	86,3
2000	0,084	100	93	93
3000	0,126	96,9	96,7	93,7
4000	0,168	86,2	96,7	83,4

Le tableau 2 illustre les résultats du catalytique à 250°C.

Tableau 2

VSH	WHSV	Conversion	Sélectivité	Rendement
[h ⁻¹]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]
4000	0,168	97,9	95,2	93,2

5

Afin de tester la stabilité du catalyseur, le test a été conduit sur plus de 265 heures et aucune désactivation n'a été observée. La figure 1 résume le test catalytique dans toutes les différentes conditions.

10 **Exemple 2 :**

En comparaison, la figure 2 représente un test catalytique effectué sur des extrudés de carbure de silicium selon l'état de la technique imprégnés de la même manière que dans l'exemple 1 avec la même charge en fer.

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- 15 - pression atmosphérique ;
 - température de réaction : 230 et 250°C ;
 - volume apparent du catalyseur : 2,5cc ;
 - masse du catalyseur (support + phase active) : 1,7g ;
 - de 30,7 à 40,9 cc/min d' H₂S dilué à 4% dans de l'hélium ;
 20 - de 15,6 à 28,3 cc/min d'O₂ dilué à 20% dans de l'hélium ;
 - 78,7 à 104,9 cc/min d'hélium (diluant) ;
 - VSH variant de 3000 à 4000 h⁻¹ ;
 - WHSV variant de 0,067 à 0,09 h⁻¹ ;

25 A 250°C on trouve :

VSH [h ⁻¹]	WHSV [h ⁻¹]	Conversion [%]	Sélectivité [%]	Rendement [%]
3000	0,067h ⁻¹	98,7	95,2	94

4000	0,09h ⁻¹	98,8	93,4	92,3
------	---------------------	------	------	------

A masse égale de catalyseur, le catalyseur de structure mousse fabriqué selon l'exemple 1 permet de travailler à des débits plus élevés, soit pratiquement le double par rapport à des extrudés et avec une perte de charge plus faible.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'un gaz contenant du H₂S en soufre, dans lequel ledit gaz est mis en contact avec un catalyseur, ledit procédé étant caractérisé en ce que ledit catalyseur comporte un support en mousse alvéolaire poreuse en SiC présentant une surface spécifique BET supérieure à 1 m²/g, et préférentiellement supérieure à 5 m²/g, et une densité comprise entre 0,1 g/cm³ et 0,4 g/cm³, et une phase active comportant au moins un élément de métal de transition.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite mousse en SiC est une mousse alvéolaire en β-SiC.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans lequel ledit support a une surface spécifique BET comprise entre 5 m²/g et 40 m²/g, et préférentiellement entre 10 m²/g et 25 m²/g.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel moins de 5% en volume de la surface spécifique dudit support est due à des micropores.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel ladite mousse est garnie de nanotubes ou nanofibres.
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel lesdits nanotubes ou nanofibres sont en carbone ou en SiC.
7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, dans lequel la surface spécifique dudit support est supérieure à 100 m²/g.
8. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la phase active est le nickel, si le procédé est conduit à une température ne dépassant pas 120°C, et de préférence à une température comprise entre 40°C et 80°C.

9. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la température de réaction est comprise entre 180°C et 300°C et de préférence entre 230°C et 270°C.
- 5 10. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le rapport O_2 / H_2S est compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 5.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la concentration de H_2S dans la phase gazeuse se situe entre 0,1 et 10% en volume, et
10 préférentiellement entre 0,5 et 3% en volume.
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la vitesse spatiale horaire (VSH) se situe entre $700 h^{-1}$ et $5000 h^{-1}$, et de préférence entre $1200 h^{-1}$ et $4000 h^{-1}$.

Figure 1

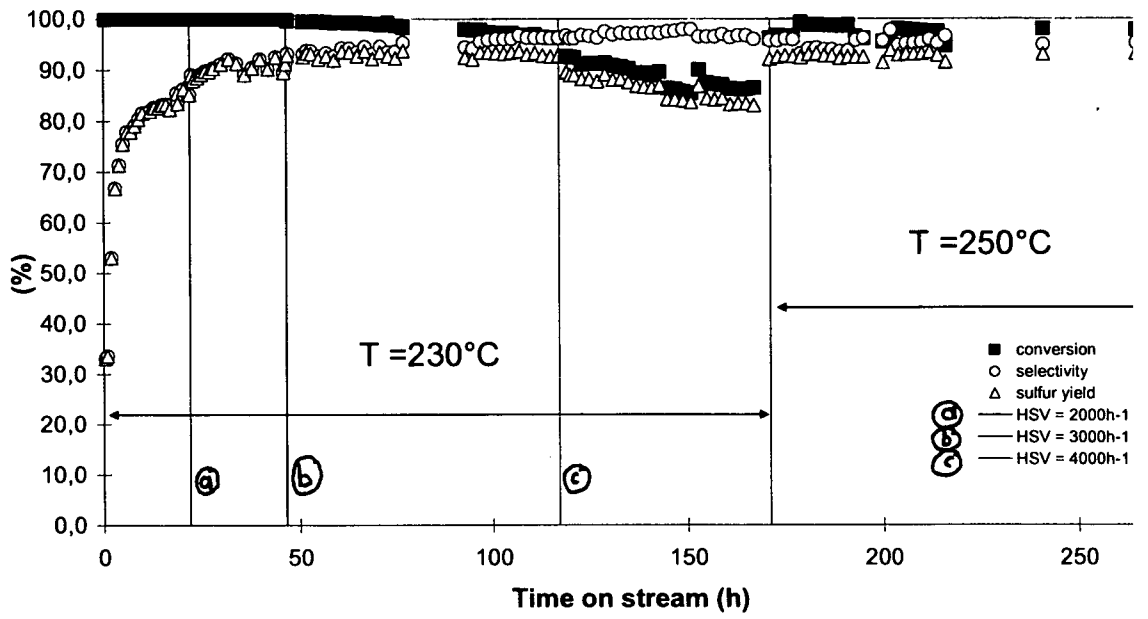


Figure 2

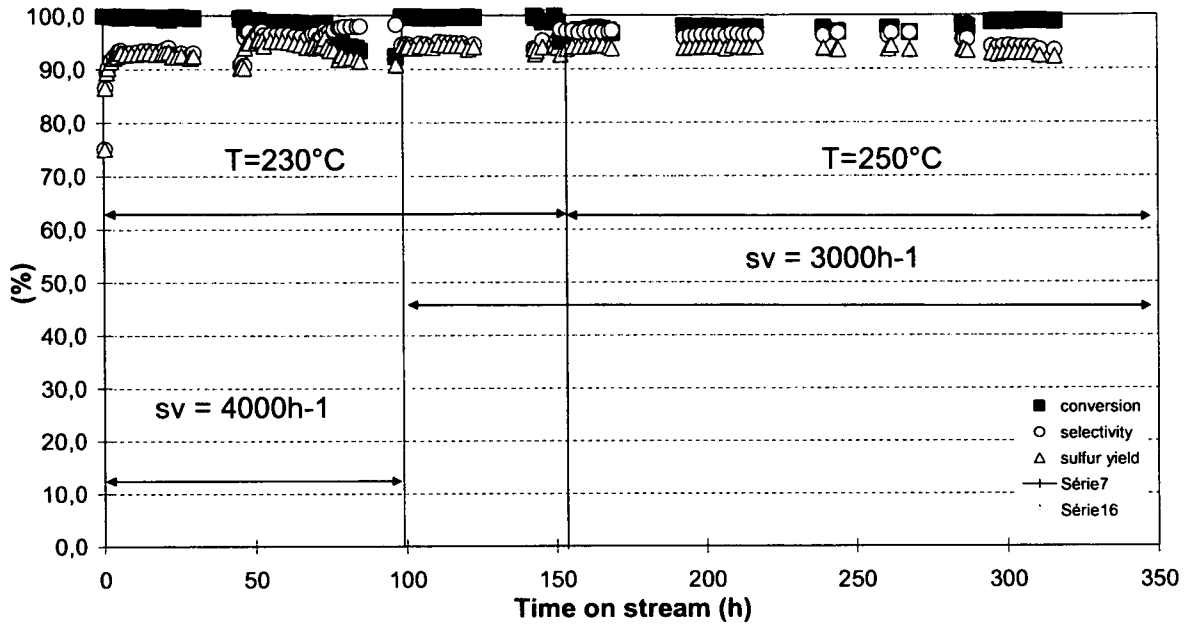


Figure 3

