Université Pierre et Marie Curie

ED 397 : Chimie-Physique des matériaux

LRS : Laboratoire de Réactivité de Surface

Etude de l'adsorption du COS sur des oxydes métalliques : Influence des propriétés acido-basiques de surface et des compétitions d'adsorption COS-CO_2-H_2S

Par Taha Hlayhel

Thèse de doctorat de chimie

Dirigée par Dr. Guylène Costentin

Soutenance publique prévue le 10 Octobre 2014

Devant un jury composé de :

Françoise Maugé :	Directrice de Recherche CNRS, LCS, Caen	Rapporteur
Guy De Weireld :	Professeur, Université de Mons, Belgique	Rapporteur
Xavier Carrier :	Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris	
Kai Hortmann :	Ingénieur de Recherche, Total Research & Technology Feluy, Belgique	
Guylène Costentin :	Chargée de Recherche CNRS, LRS, Paris	Directrice de thèse
Karin Barthelet :	Ingénieur de Recherche, IFPEN	Encadrante de thèse
David Chiche :	Ingénieur de Recherche, IFPEN	Encadrant de thèse

Sommaire

Introduction générale _____ *1*

Chapitre I. Etat de l'art et objectifs _____ *9*

1. Généralités _____ *12*

1.1 Propriétés physico-chimiques du COS _____ **12**

1.2 Procédés industriels d'élimination du COS par solvant _____ **13**

1.2.1 Procédés de lavage par des solvants chimiques _____ 13

1.2.2 Procédés de lavage par des solvants physiques _____ 14

1.2.3 Limites des procédés de lavage _____ 15

2. Hydrolyse du COS _____ *16*

2.1 Hydrolyse du COS sur alumine _____ **17**

2.1.1 Mécanisme réactionnel _____ 17

2.1.2 Cinétique _____ 18

2.1.3 Influence de l'eau _____ 19

2.1.4 Influence de la température _____ 21

2.1.5 Régénération _____ 21

2.1.6 Rôle des promoteurs _____ 22

2.2 Hydrolyse sur les autres oxydes _____ **24**

2.2.1 Oxyde simples et dopés _____ 24

2.2.2 Oxydes mixtes _____ 25

3. Adsorption du COS _____ *26*

3.1 Adsorption sur les oxydes _____ **27**

3.1.1 Étude par thermogravimétrie _____ 27

3.1.2 Étude de l'adsorption de COS par spectroscopie infrarouge _____ 29

3.2 Autres adsorbants _____ **31**

4. Nature des sites d'adsorption du COS sur les oxydes _____ *32*

5. Conclusions _____ *36*

6. Objectifs et méthodologie d'étude proposée _____ *37*

7. Références _____ *38*

Chapitre II. Synthèse et caractérisation des matériaux de l'étude _____45

1. Synthèse et caractérisation structurale des solides _____ 47

1.1 Synthèse et caractérisation des supports _____48

1.2 Synthèse et caractérisation des solides dopés _____51

2. Etude des sites de surface _____ 56

2.1 Caractérisation des supports _____57

2.1.1 Étude des groupements hydroxyles de surface _____57

2.1.2 Étude des sites acides de Lewis _____59

2.1.3 Autres fonctions _____62

2.2 Evolution des propriétés de surface après dopage _____63

2.2.1 Impact du dopage _____63

2.2.2 Influence de la nature du cation _____69

3. Conclusions _____ 72

4. Références _____ 73

Chapitre III. Adsorption de COS sur des supports oxydes non dopés_____75

1. Evaluation des capacités d'adsorption _____ 77

1.1 Technique expérimentale _____77

1.1.1 Description de l'outil _____77

1.1.2 Mise en œuvre d'un test _____78

1.1.3 Exploitation des résultats _____79

1.2 Courbes d'adsorption de COS _____80

2. Caractérisation des espèces adsorbées _____ 85

2.1 Technique expérimentale _____85

2.1.1 Mise en œuvre _____85

2.1.2 Exploitation _____85

2.2 Résultats 87

2.2.1 Attribution des bandes d'adsorption 87

2.2.2 Suivi de l'évolution des espèces formées 92

2.2.3 Zone caractéristique de la vibration ν_{OH} des groupements hydroxyles 95

2.2.4 Détermination des capacités d'adsorption 98

3. Conclusions 99

4. Références 100

Chapitre IV. Etude de l'adsorption de COS en lit traversé et des compétitions d'adsorption 103

1. Technique expérimentale 105

1.1 Dispositif et mise en œuvre 105

1.2 Traitement des données 109

1.2.1 Correction des signaux mesurés par spectrométrie de masse 110

1.2.2 Teneurs en CO_2 mesurées à partir des signaux des rapports m/z 44 et 60 112

1.2.3 Quantification des gaz détectés 113

1.2.4 Décomposition des signaux de CO_2 et H_2S lors de l'étape de désorption 115

2. Comparaison des capacités d'adsorption mesurées sur banc de perçage et par thermogravimétrie 117

3. Suivi de l'adsorption de COS en lit traversé 118

3.1 Espèces observées lors de l'étape d'adsorption de COS 119

3.2 Espèces observées lors de l'étape de désorption en température 121

4. Etude des compétitions d'adsorption 125

4.1 Influence de la présence d'H_2S sur l'adsorption de COS 126

4.2 Influence de la présence de CO_2 sur l'adsorption de COS 132

5. Conclusions 137

6. Références 137

Chapitre V. Influence du dopage sur les propriétés de surface et sur l'adsorption de COS _____ *139*

1. Effet du dopage sur l'adsorption de COS _____ *141*

1.1 Influence du taux de dopage sur la capacité d'adsorption _____ **141**

1.2 Adsorption du COS sur les solides faiblement dopés _____ **144**

2. Influence du dopage sur la formation et l'adsorption des composés CO_2, H_2S et H_2O 147

2.1 Détermination des quantités de COS adsorbé _____ **147**

2.2 Composés formés lors de l'adsorption de COS et de la désorption _____ **148**

2.2.1 Phase d'adsorption _____ 148

2.2.2 Phase de désorption en température _____ 150

3. Identification des sites d'adsorption _____ *157*

4. Discussion : quel impact des dopants sur les sites de surface ? _____ *160*

5. Conclusions _____ *163*

6. Références _____ *164*

Chapitre VI. Etude du vieillissement des solides _____ *165*

1. Évolution du comportement des solides au cours des cycles _____ *167*

1.1 Variation de la capacité d'adsorption _____ **167**

1.2 Effet du cyclage sur l'hydrolyse partielle du COS _____ **169**

1.3 Bilan _____ **172**

2. Suivi des cycles d'adsorption-désorption par spectroscopie infrarouge _____ *172*

2.1 Etude de la phase d'adsorption en fonction du cyclage _____ **173**

2.2 Etude des espèces adsorbées résiduelles après régénération _____ **174**

3. Caractérisations des adsorbants usagés ____ *181*

3.1 Technique expérimentale ____ **181**

3.1.1 Extraction du soufre élémentaire ____ 181

3.1.2 Dosage du soufre élémentaire ____ 182

3.1.3 Préparation des solutions étalons ____ 182

3.2 Identification et dosage du soufre élémentaire ____ **183**

3.3 Origine de la formation de soufre ____ **186**

3.4 Sites impliqués dans la formation du soufre ____ **189**

3.5 Mécanisme de formation du soufre ____ **194**

3.6 Influence de la formation de soufre sur la capacité d'adsorption ____ **195**

4. Conclusions ____ *196*

5. Références ____ *198*

Conclusion générale ____ *201*

Annexes ____ *207*

1. Diffraction des rayons X ____ *209*

2. Mesure de la surface spécifique par adsorption-désorption d'azote (BET) ____ *209*

3. Préparation des solutions d'imprégnation ____ *210*

4. Dispositif de caractérisation par spectroscopie infrarouge ____ *211*

4.1 Principe ____ **211**

4.2 Mise en œuvre ____ **211**

4.3 Adsorption de CO ____ **212**

5. Principe du système de mesure de la thermobalance Rubotherm ____ *214*

6. Etalonnage des composés COS, CO_2 et H_2S ____ *215*

7. Etude de l'adsorption de COS par thermogravimétrie : Influence du taux de dopage216

8. Etude de l'adsorption de COS par thermogravimétrie : Solides non dopés et faiblement dopés_____ 218

9. Courbes d'adsorption du COS obtenus sur banc de perçage : Influence du dopage _ 221

10. Courbes d'adsorption du COS obtenus sur banc de perçage : Influence du cyclage222

11. Courbes de désorption de chacun des composé COS, CO_2, H_2S et H_2O en fonction de la nature du solide : Effet du cyclage_____ 225

12. Tableau de décomposition des pics de CO_2 et H_2S _____ 233

13. Variation de la zone des groupements hydroxyles du ZrO_2 et du TiO_2 faiblement dopés par du sodium : Spectres des solides activés après des cycles d'adsorption/désorption du COS_____ 234

Introduction générale

Les molécules soufrées sont considérées comme des contaminants néfastes à plusieurs points de vue dans la majorité des procédés industriels de raffinage ou de production d'énergie. Leur toxicité, l'empoisonnement des catalyseurs et la corrosion des installations industrielles sont les principaux problèmes causés par ces molécules.

Afin d'augmenter la durée de vie des catalyseurs et d'atteindre les spécifications de plus en plus sévères, il est nécessaire d'avoir des charges ultrapures. Ceci peut être atteint par l'élimination des faibles quantités d'impuretés soufrées présentes en plus de l'H_2S, et parmi lesquelles le COS est le plus abondant.

En effet, le sulfure de carbonyle COS est une des impuretés présentes dans le gaz naturel, les gaz de synthèse et de combustion, et certaines coupes hydrocarbures liquides issues du pétrole.[1,2] Il est principalement formé lors des processus de conversion thermique ou catalytique du gaz naturel, du pétrole ou encore de la biomasse, par réaction soit de l'H_2S avec le CO_2, soit du CH_4 avec le SO_2. Comme d'autres molécules soufrées, sa présence, même en faible quantité, peut induire une désactivation permanente des catalyseurs Fischer-Tropsch[3] et une corrosion des installations dans les centrales de cogénération d'électricité par cycle combiné à gazéification intégrée (*Integrated Gasification Combined Cycle* – IGCC – selon la terminologie anglo-saxonne).[4] Dans la raffinerie, du COS peut également être présent dans les coupes hydrocarbures légères de type propane-propylène ; le COS est dans ce cas susceptible d'empoisonner par la suite les catalyseurs de polymérisation du propylène.[5] Par ailleurs, le COS est toxique et peut en présence d'eau se transformer en H_2S également toxique et corrosif. Enfin, dès lors qu'il est rejeté dans l'atmosphère *via* les effluents gazeux des procédés de raffinage et de pétrochimie, il peut être transporté dans la stratosphère où il va altérer la concentration d'ozone *via* son effet promoteur des réactions photochimiques et entraîner la formation de SO_2. Il va donc simultanément contribuer au réchauffement climatique et amplifier les pluies acides.[6] Il est donc impératif d'éliminer le COS des coupes hydrocarbures.

Les procédés de désulfuration actuels (masses de captation,[7] lavage par les solvants[8,9]) sont souvent dédiés à l'élimination d'H_2S qui représente généralement l'impureté soufrée majeure. Or, le COS étant moins réactif que l'H_2S, ces procédés sont peu, voire non efficaces pour l'élimination du COS.[4] Par exemple, le ZnO (masse de captation de l'H_2S) ne réagit pas avec le COS,[10] les cinétiques d'élimination de COS à l'aide de solvants chimiques tels que

des amines ne sont pas favorables (environ 100 fois inférieures à celles de CO_2), [8,9] et l'élimination du COS par les solvants physiques n'est efficace qu'à très basse température (autour de -40°C pour les lavages par des solvants à base de méthanol) ce qui rendrait ce procédé très coûteux pour une utilisation dans le seul objectif d'éliminer le COS.[11]

Les principaux procédés d'élimination du COS mis en œuvre à l'échelle industrielle sont :

- les procédés d'adsorption du COS,
- les procédés d'hydrolyse catalytique, visant à convertir le COS en H_2S selon la réaction suivante :

$$COS + H_2O \leftrightarrow H_2S + CO_2 \quad (1)$$

Dans les deux cas, l'adsorbant ou le catalyseur sont en général constitués d'un solide basique.[12] Les matériaux les plus utilisés sont des oxydes métalliques simples, mixtes et/ou dopés. Les zéolithes[13] et les charbons actifs[14,15] sont parfois utilisés dans les procédés d'adsorption du COS. Les oxydes métalliques peuvent ainsi être utilisés au niveau industriel à la fois dans des procédés d'hydrolyse catalytique (cas des alumines, oxydes de titane et oxydes de zirconium)[16], et dans les procédés d'adsorption (alumines principalement).[17]

D'après la littérature, l'adsorption du COS sur les oxydes se produit *via* des interactions avec les groupements hydroxyles (OH) de surface, et est plutôt favorisée à basse température ($T < 100°C$) et en milieu anhydre.[18,19] L'hydrolyse du COS, thermodynamiquement favorisée, a lieu si de l'eau est introduite dans le milieu, et la cinétique de la réaction est plutôt favorisée à haute température ($T > 100°C$).[4] Industriellement, le choix entre un procédé d'adsorption ou d'hydrolyse dépend ainsi des conditions opératoires imposées en pratique. L'interaction du COS avec les oxydes basiques, tel que l'alumine, a déjà été étudiée dans la littérature pour des conditions opératoires très variables. Néanmoins, un certain nombre de points ne sont pas décrits dans la littérature et les données publiées se font rares, notamment concernant les mécanismes d'interactions possibles du COS avec les surfaces d'oxydes, et les compétitions d'adsorption avec les espèces également impliquées dans la réaction d'hydrolyse (soit CO_2, H_2S et H_2O).

Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse ont ainsi porté sur l'étude de l'adsorption du COS sur les trois oxydes métalliques Al_2O_3, ZrO_2 et TiO_2 simples ou dopés par des métaux alcalins et alcalino-terreux, matériaux susceptibles d'être employés au niveau industriel en fonction des conditions opératoires autant comme catalyseurs d'hydrolyse du COS que comme adsorbants.

Nous nous sommes donc proposés dans ce travail d'approfondir l'étude de l'interaction du COS avec la surface de ces oxydes simples ou dopés de manière à pouvoir corréler leur propriétés acido-basiques à leur propriétés d'adsorption de COS. L'influence de compétiteurs d'adsorption du COS susceptibles d'intervenir dans la réaction d'hydrolyse et/ou d'être présents dans les charges traitées (CO_2, H_2S, H_2O), l'influence du vieillissement des adsorbants (lors des cycles d'adsorption de COS/désorption en température) sont des aspects qui ont également été traités dans ce travail.

Dans un premier chapitre, un état de l'art des travaux existants sur les réactions d'hydrolyse et d'adsorption du COS, ainsi que les objectifs de ce travail et la méthodologie adoptée seront exposés. Le Chapitre II est consacré à la présentation des méthodes de synthèse et de caractérisation des matériaux de l'étude. Une attention particulière sera apportée à la caractérisation des espèces de surface et à l'influence du dopage sur ces espèces. L'interaction du COS avec les supports non dopés ainsi que les compétitions d'adsorption en présence de CO_2 ou H_2S seront ensuite étudiées dans les Chapitres III et IV, où différentes méthodes d'évaluation des capacités d'adsorption, de caractérisation des espèces adsorbées et des composés formés seront mises en œuvre (thermogravimétrie, spectroscopie infrarouge, chromatographie inverse). L'influence du dopage sur les différentes aspects de l'adsorption du COS sera abordée dans le Chapitre V. Enfin, le vieillissement des solides sera traité dans le Chapitre VI.

Références

(1) Brandin, J.; Liliedahl, T. Unit Operations for Production of Clean Hydrogen-Rich Synthesis Gas From Gasified Biomass. *Biomass & Bioenergy* **2011,** *35,* 8-15.

(2) Aasberg-Petersen, K. Natural Gas to Synthesis Gas. *journal of natural gas science and engineering* **2011,** *3,* 423-459.

(3) Xu, D.; Tree, D. R.; Lewis, R. S. The Effects of Syngas Impurities on Syngas Fermentation to Liquid Fuels. *Biomass and Bioenergy* **2011,** *35,* 2690-2696.

(4) Rhodes, C.; Riddel, S. A.; West, J.; Willams, B. P.; Hutchings, G. J. The Low-Temperature Hydrolysis of Carbonyl Sulfide and Carbon Disulfide: a Review. *Catalysis Today* **2000,** *59,* 443-464.

(5) Duval, C. Polypropylène (PP). *Techniques de l'ingénieur* **2004,** *AM3320*.

(6) He, H.; Liu, J. F.; Mu, Y. J.; Yu, Y. B.; Chen, M. X. Heterogeneous Oxidation of Carbonyl Sulfide on Atmospheric Particles and Alumina. *Environmental Science and Technology* **2005,** *39,* 9637-9642.

(7) Yang, H. Y.; Sothen, R.; Cahela, D. R.; Tatarchuk, B. J. Breakthrough Characteristics of Reformate Desulfurization Using ZnO Sorbents for Logistic Fuel Cell Power Systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2008,** *47,* 10064-10070.

(8) Lee, S. C.; Snodgrass, M. J.; Park, M. K.; Sandall, O. C. Kinetics of Removal of Carbonyl Sulfide by Aqueous Monoethanolamine. *Environmental Science and Technology* **2001,** *35,* 2352-2357.

(9) Vaidya, P. D.; Kenig, E. Y. Kinetics of Carbonyl Sulfide Reaction With Alkanolamines: A Review. *Chemical Engineering Journal* **2009,** *148,* 207-211.

(10) Aboulayt, A.; Mauge, F.; Hoggan, P. E.; Lavalley, J. C. Combined FTIR, Reactivity and Quantum Chemistry Investigation of COS Hydrolysis at Metal Oxide Surfaces Used to Compare Hydroxyl Group Basicity. *Catalysis Letters* **1996,** *39,* 213-218.

(11) Kohl, A. L.; Nielsen, R. B. Gas Purification. Gulf Professional Publishing . 1997. Gulf Professional Publishing.

(12) Bulushev, D. A.; Ross, J. R. H. Catalysis for Conversion of Biomass to Fuels Via Pyrolysis and Gasification: A Review. *Catalysis Today* **2011,** *171,* 1-13.

(13) Ryzhikov, A.; Hulea, V.; Tichit, D.; Leroi, C.; Anglerot, D.; Coq, B.; Trens, P. Methyl Mercaptan and Carbonyl Sulfide Traces Removal Through Adsorption and Catalysis on Zeolites and Layered Double Hydroxides. *Applied Catalysis A-General* **2011,** *397,* 218-224.

(14) Sakanishi, K.; Wu, Z. H.; Matsumura, A.; Saito, I.; Hanaoka, T.; Minowa, T.; Tada, M.; Iwasaki, T. Simultaneous Removal of H2S and COS Using Activated Carbons and Their Supported Catalysts. *Catalysis Today* **2005,** *104,* 94-100.

(15) Sattler, M. L.; Rosenberk, R. S. Removal of Carbonyl Sulfide Using Activated Carbon Adsorption. *Journal of the Air & Waste Management Association* **2006,** *56,* 219-224.

(16) Bachelier, J.; Aboulayt, A.; Lavalley, J. C.; Legendre, O.; Luck, F. Activity of Different Metal-Oxides Towards COS Hydrolysis - Effect of SO2 and Sulfation. *Catalysis Today* **1993,** *17,* 55-62.

(17) Mink, G.; Bertoti, I.; Németh, L.; Gati, G. Surface Characterization of the Deactivation of Alumina Used for COS Synthesis. *surface and interface analysis* **1988,** *12,* 262-268.

(18) Parfitt, G. D. Surface Chemistry of Oxides. *Pure and Applied Chemistry* **1976,** *48,* 415-418.

(19) Tsyganenko, A. A.; Mardilovich, P. P. Structure of Alumina Surfaces. *Journal of the Chemical Society, Fraday Transactions* **1996,** *92,* 4843-4852.

Chapitre I

Etat de l’art et objectifs

Le sulfure de carbonyle (COS) est un contaminant présent dans le gaz naturel, les gaz de synthèse et de combustion, ainsi que dans des coupes hydrocarbures liquides issues du pétrole. Bien qu'il puisse y être présent initialement, sa présence dans le gaz ou le pétrole est principalement due au fait qu'il se forme lors des processus de conversion thermique ou catalytique du gaz naturel,[1,2] du pétrole ou encore de la biomasse par réaction soit de l'H_2S avec le CO_2, soit du CH_4 avec le SO_2.

Or, cette molécule est néfaste à plusieurs points de vue. Tout d'abord, le COS contribue à la présence de soufre dans les produits gaziers et pétroliers et peut donc conduire à les rendre hors spécification. Par ailleurs, il s'agit d'un poison de nombreux catalyseurs que ce soit ceux de Water Gas Shift (WGS), de Fischer-Tropsch (4 mg de soufre entraînent une baisse de 50% des performances du catalyseur Fe-Cu-K et un changement de ses sélectivités)[3,4], de reformage (besoin d'une teneur en soufre inférieure au ppm)[5] ou encore de polymérisation d'oléfines.[6] Au-delà de quelques dizaines de ppb, il empoisonne également les électrodes utilisées dans les piles à combustible.[7] De par son caractère acide, il accentue les phénomènes de corrosion des réacteurs de raffinage et pétrochimie. Enfin, il entraîne des phénomènes néfastes pour l'environnement et le climat. En effet, dès lors qu'il est relargué dans l'atmosphère *via* les effluents gazeux des procédés de raffinage et de pétrochimie, il peut être transporté dans la stratosphère où il va altérer la concentration d'ozone *via* son effet promoteur des réactions photochimiques et entraîner la formation de SO_2. Il va donc simultanément contribuer au réchauffement climatique et amplifier les pluies acides.[8,9]

Du fait des nombreux problèmes qu'il peut causer, il convient d'éliminer ce COS de tous les effluents gazeux ou liquides où il est présent. Ce chapitre a pour objectif de faire un point bibliographique sur les méthodes d'élimination du COS, et plus particulièrement sur les études portant sur l'hydrolyse catalytique du COS et sur l'adsorption du COS. A partir des conclusions de cette étude de l'état de l'art, une problématique sera exposée et la méthodologie suivie pour la suite des travaux de thèse sera présentée.

1. Généralités

1.1 Propriétés physico-chimiques du COS

Le COS est un gaz toxique, inodore et incolore.[10,11] Sa structure moléculaire est linéaire, et la variation de l'électronégativité entre les atomes d'oxygène et de soufre lui confère une légère polarité, à l'inverse des molécules CO_2, CS_2 et SO_2 symétriques et donc apolaires.[7] C'est une molécule acide en raison de la présence d'une charge partielle positive (δ+) sur l'atome de carbone. Quelques-unes de ses propriétés physico-chimiques sont reportées dans le Tableau 1.[12] Elles y sont comparées à celles de gaz susceptibles d'être présents dans les charges à purifier contenant du COS.

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du COS, du CO_2 et de l'H_2S.[12]

	COS	**CO_2**	**H_2S**
M (g.mol^{-1})	60,08	44,01	34,08
$T_{Ebullition}$ (°C)	-50,2	-56,6	-60,2
T_{Fusion} (°C)	-138,8	-78,48	-85,5
$T_{Critique}$ (°C)	105,8	31,21	100,53
$P_{Critique}$ (bar)	63,5	73,8	89,6
$T_{Autoinflammabilité}$ (°C)	250		260
P_{sat} à 20°C (bar)	11,3		17,8
Moment dipolaire (c.m)	2,37.10^{-30}	0	3,23.10^{-30}
Solubilité dans l'eau à 20°C (g.L^{-1})	1,49	15,1	Soluble dans CS_2, MeOH et acétone
d_{gaz} à 0°C (g.L^{-1})	NA	1,977	1,5392
d_{liq} (g.mL^{-1})	1,274 à -99°C	NA	0,993 à -59°C
S^0_{gaz}, 1 bar(J.K^{-1}.mol^{-1})	231,57		205,77
$S^0_{liquide}$, 1 bar (J.K^{-1}.mol^{-1})	136,31		
$\Delta_f H^0_{gaz}$ (kJ.mol^{-1})	-138,41	-393,52	-20,5
$\Delta_{fus} H^0$ (kJ.mol^{-1})	4,728 à -138,8°C		
$\Delta_{vap} H^0$ (kJ.mol^{-1})	18,506 à -50,2°C		18,67 à -59,55°C
Cp (J.K^{-1}.mol^{-1})	41,48 (gaz, 24,9°C) 71,25 (liq, -53,2°C)		
EI (eV)	11,18	13,773	10,457

1.2 Procédés industriels d'élimination du COS par solvant

Les procédés d'élimination des composés soufrés mettant en jeu des lavages par solvant sont couramment employés pour le traitement de gaz contenant des quantités importantes en impuretés. Un avantage de ces techniques est que le solvant, qui peut la plupart du temps être régénéré, peut traiter – entre autres impuretés éventuellement présentes – de fortes concentrations d'H_2S et de COS, et éliminer le CO_2 éventuellement présent.

Nous faisons un point dans cette partie concernant les techniques de lavage par voie solvant permettant de réduire les teneurs en composés soufrés.

1.2.1 Procédés de lavage par des solvants chimiques

Les solvants tels que les alcanolamines constituent les solvants chimiques les plus couramment utilisés. Les molécules basiques du solvant réagissent avec les constituants acides du gaz à éliminer ou séparer. Ils peuvent donc être utilisés pour éliminer le CO_2, l'H_2S, ainsi que le COS.

La réaction entre l'H_2S et les amines peut être considérée comme instantanée, et comme dépendante du transfert de matière.[13] L'élimination du COS est en revanche plus problématique, dans la mesure où les cinétiques de réaction entre COS et amine sont beaucoup plus lentes. La réaction entre une amine primaire ou secondaire et le COS (similaire à la réaction avec le CO_2) peut s'écrire de la manière suivante :[14]

$$COS + RNH_2 \Leftrightarrow RNH_2^+ COS^- \qquad \text{Réaction (a)}$$

$$RNH_2^+ COS^- + RNH_2 \Leftrightarrow RNHCOS^- + RNH_3^+ \qquad \text{Réaction (b)}$$

Cependant, les cinétiques de réaction du COS avec des amines primaires et secondaires sont environ 100 fois plus lentes qu'avec le CO_2.[13,14] Par conséquent, le choix du solvant doit s'effectuer en fonction de la sélectivité souhaitée pour le procédé, puisqu'un solvant permettant d'enlever le COS permettra également de retirer le CO_2. Par ailleurs, les amines tertiaires (sélectives de l'élimination d'H_2S par rapport au CO_2) ne sont pas efficaces pour l'élimination du COS, les amines primaires et secondaires étant à privilégier.

La monoéthanolamine (MEA) est cependant peu recommandée dans les cas où des quantités importantes de COS sont présentes, puisqu'elle est susceptible de former des produits de dégradation avec le COS. Des amines telles que la diéthanolamine (DEA) ou la diisopropanolamine (DIPA) sont plus recommandées pour cette application.

L'addition de solvants de type alcools, et plus particulièrement les glycols, semble accélérer les cinétiques de réaction (intérêt des solvants mixtes, tels que ceux mis en œuvre dans le procédé Sulfinol® de la société Shell, constitués d'un mélange d'alcanolamines et de sulfolane).

Pour résumer, certains types d'amines peuvent être utilisés qui permettent l'élimination conjointe du COS et de l'H_2S dans les gaz, mais dans ce cas elles ne sont pas sélectives envers le CO_2 avec lequel elles réagissent également.

1.2.2 Procédés de lavage par des solvants physiques

Des procédés de lavage mettant en œuvre des solvants dits physiques ont été développés, pour lesquels les impuretés à éliminer sont séparées des gaz à traiter de par leur solubilité physique plus élevée.

Des solvants de type physique pouvant être utilisés pour l'élimination de COS et d'H_2S, entre autres impuretés, sont listés dans le Tableau 2. L'efficacité des procédés mettant en œuvre ce type de solvant semble être plus importante que celles des procédés à base d'amines (en particulier pour le procédé Rectisol® de la société Linde, si on s'en réfère aux performances annoncées). [15] Dans ce dernier cas, les teneurs en sortie de section de lavage sont plus basses concernant le COS, potentiellement de l'ordre de 0,1 ppmv.

Tableau 2 : Procédés existant basés sur l'utilisation de solvants physiques.[15]

Type de solvant	**Solvant**	**Procédé**	**Teneur en composés soufrés en sortie**
Physique	méthanol	Rectisol® (Linde/Air-Liquide - Lurgi)	Soufre total < 0,1 ppmv
	diméthyléther + polyéthylèneglycol	Selexol® (Union Carbide / UOP)	Soufre total < 1 ppmv
	N-formyl-morpholine + N-acetyl-morpholine	Morphysorb® (Uhde)	[Soufre total] non clairement donnée (*a priori* entre 0,1 et 10 ppmv possible)
	méthanol	Ifpexol® (IFPEN)	-
Mixte	MDEA ou diisopropanolamine (DIPA) + sulfolane	Sulfinol® (Shell)	[H_2S] entre 4 et 160 ppmv [COS] entre 4 et 160 ppmv

1.2.3 Limites des procédés de lavage

Les techniques de lavage par solvant sont adaptées au traitement de gaz naturels et de gaz de synthèse pouvant contenir une variété d'impuretés (CO_2, H_2S, COS, mercaptans, NH_3, HCN, …) dans des teneurs non négligeables (> 100 voire 1000 ppmv en fonction des impuretés, et jusqu'à plusieurs dizaines de pourcents pour le CO_2), et ne sont ainsi généralement pas spécifiquement employées pour l'élimination du COS. Par ailleurs, les teneurs résiduelles en sortie d'unité peuvent parfois être supérieures aux spécifications requises dans les procédés situés en aval. Par exemple dans le cas des procédés de synthèse Fischer-Tropsch à partir des gaz de synthèse (mélange CO et H_2) qui nécessitent des teneurs en COS inférieures à 0,01 ppmv,[16] ou dans le cas des gaz naturels qui requièrent généralement des teneurs en soufre résiduel inférieures à 4 ppmv[17] lorsque des procédés d'élimination sélectif de l'H_2S sont mis en œuvre (alors inefficace pour éliminer le COS).

Par ailleurs, ces procédés de lavage ne sont pas adaptés au traitement de charges liquides, tels que les hydrocarbures légers (coupes propane-propylène) séparés dans les raffineries susceptibles de contenir des teneurs non négligeables en COS (le COS étant un poison pour les catalyseurs de polymérisation des oléfines).[6]

Pour cela, d'autres procédés basés sur l'utilisation de solides ont été développés pour le post-traitement des gaz naturels ou des gaz de synthèse pour l'élimination du COS résiduel, ainsi que pour le traitement des hydrocarbures liquides.

Deux procédés d'élimination du COS mettant en œuvre des solides sont exploités dans l'industrie :

- les procédés d'hydrolyse catalytique, visant à convertir le COS en H_2S selon la réaction suivante :

$$COS + H_2O \Leftrightarrow H_2S + CO_2$$

- les procédés d'adsorption du COS.

L'hydrolyse présente l'intérêt de transformer le COS en H_2S pour lequel les procédés d'élimination sont très efficaces. Pour la réaction d'hydrolyse ou d'adsorption, des solides basiques sont préconisés.[18] Les catalyseurs et adsorbants les plus utilisés sont des oxydes métalliques simples, mixtes, et dopés. Des zéolithes[19] et des charbons actifs[20,21] sont parfois utilisés dans les procédés d'adsorption du COS.

L'adsorption du COS sur les oxydes s'effectue par interaction avec les groupements hydroxyles (OH) de surface des oxydes.[22,23] L'introduction d'eau dans le milieu permet

l'hydrolyse du COS.[7] Les oxydes métalliques peuvent ainsi être utilisés au niveau industriel à la fois dans des procédés d'hydrolyse catalytique (cas des alumines, oxydes de titane et oxydes de zirconium)[24], et dans les procédés d'adsorption (alumines principalement).[25]

Dans la suite de ce chapitre, nous avons cherché à établir une synthèse des études existantes concernant les réactions d'hydrolyse et d'adsorption du COS en présence d'oxydes métalliques.

2. Hydrolyse du COS

La réaction d'hydrolyse du COS s'écrit de la manière suivante :

$$COS + H_2O \Leftrightarrow H_2S + CO_2 \qquad \Delta H = -34{,}3\ kJ.mol^{-1} \text{ à } T = 473\ K$$

Il s'agit d'une réaction exothermique, thermodynamiquement favorable comme le montrent les valeurs d'enthalpies libres de réaction reportées sur la Figure 1.

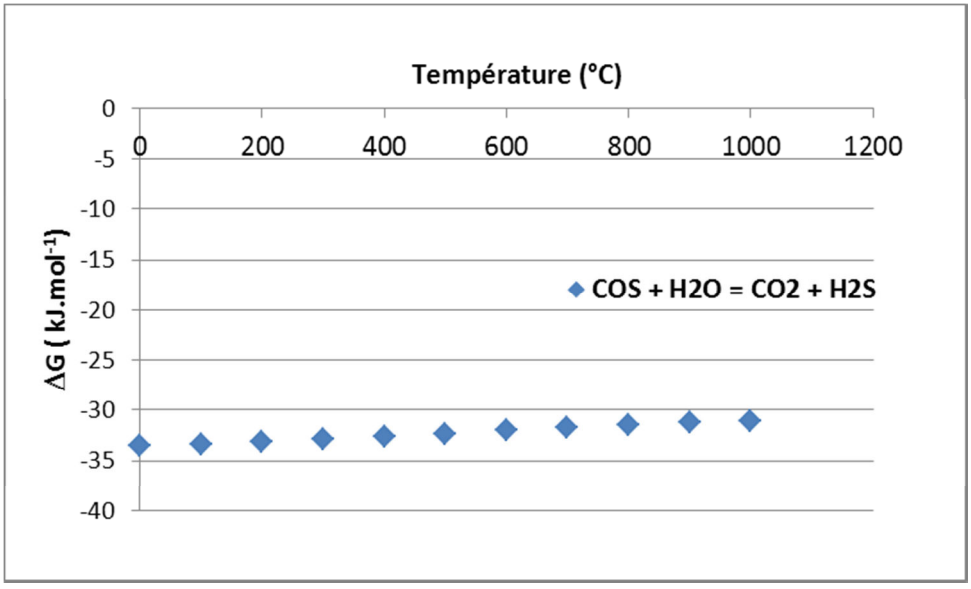


Figure 1 : Variation de l'enthalpie libre de la réaction d'hydrolyse du COS en fonction de la température (données obtenues à partir de la base de données thermodynamiques HSC Chemistry v6.1).[26]

Comme mentionné en fin de Section 1, nous nous limiterons dans le cadre de cette synthèse à l'étude de la réaction d'hydrolyse sur les oxydes métalliques.

Le solide le plus étudié dans la littérature comme catalyseur de la réaction d'hydrolyse est l'alumine. L'influence du dopage et des conditions opératoires sur la réaction d'hydrolyse du COS a été étudiée pour ce solide, un mécanisme réactionnel et des modèles cinétiques ont été proposés. Cette partie commencera par une synthèse des informations recueillies

concernant l'hydrolyse sur alumine et sur les paramètres qui l'influencent. Les études portant sur les autres oxydes seront ensuite détaillées.

2.1 Hydrolyse du COS sur alumine

2.1.1 Mécanisme réactionnel

Le mécanisme proposé dans la littérature est présenté sur la Figure 2 : le COS réagit avec les groupements OH (de type I) de surface pour former l'intermédiaire thiocarbonate d'hydrogène ($HSCO_2^-$). Cet intermédiaire réagit ensuite avec de l'eau sur la surface pour former CO_2 et H_2S.[7]

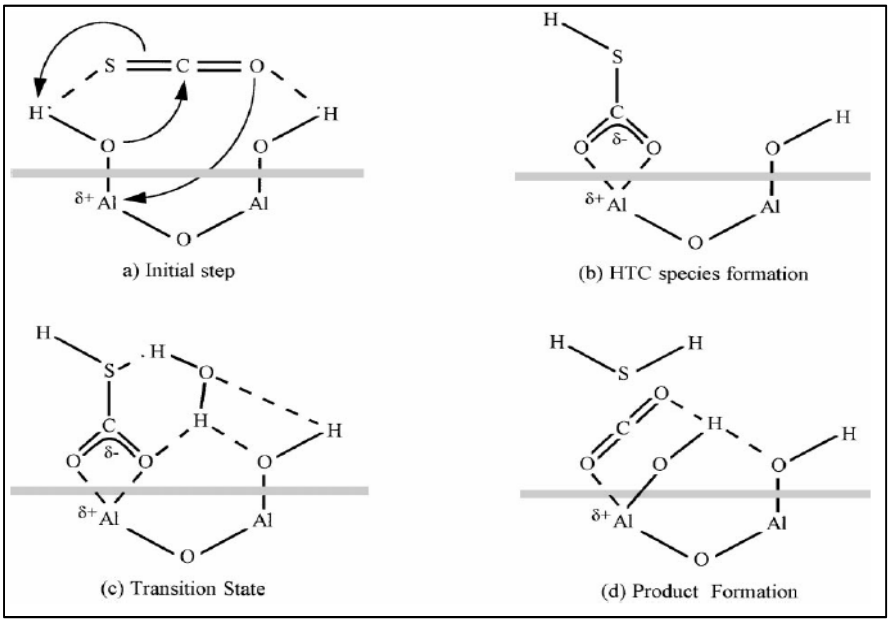


Figure 2 : Mécanisme d'hydrolyse du COS de type Langmuir-Hinshelwood proposé dans la littérature.[7]

L'espèce thiocarbonate d'hydrogène (HTC) a été clairement identifiée par spectroscopie infrarouge (IR).[27] D'après Aboulayt *et al*, il s'agit bien d'une espèce intermédiaire puisque sa durée de vie serait limitée dans le temps dès que l'alimentation en COS est coupée. Cette espèce peut se former dès 50°C mais sa formation est davantage favorisée par des températures plus élevées comme le montre l'augmentation des bandes d'absorption infrarouge correspondantes lorsque la température est comprise entre 50 et 150°C. Au-delà, la vitesse de décomposition du thiocarbonate d'hydrogène devient telle que ces espèces ne sont plus suffisamment stables pour entraîner une augmentation de l'intensité de la bande d'absorption IR. Dans certains cas, ces bandes peuvent même ne plus être mises en évidence.

Comme pour beaucoup de réactions catalytiques, une certaine désactivation[28] a souvent lieu initialement puis la conversion et la vitesse de réaction se stabilisent. Cette désactivation est expliquée par un effet inhibiteur du COS qui s'adsorbe sur les sites d'hydrolyse. Si le système n'est pas alimenté en eau, les groupements hydroxyles nécessaires pour hydrolyser le COS sont éliminés du système au fur et à mesure (le nombre de COS convertis correspond d'ailleurs parfaitement à la teneur en eau mesurée par ATG),[29] d'où l'atteinte d'un taux de conversion quasi nul. A haute température, même sans eau, il est possible que le COS continue à se transformer en se décomposant en CO_2 et CS_2.

Peu d'études discutent du devenir du CO_2 et de l'H_2S. Il n'est pas à exclure que ces espèces puissent s'adsorber de manière associative ou dissociative.

2.1.2 Cinétique

Bien que thermodynamiquement favorable (K >> 1000 à T < 300°C),[7] cette réaction est cinétiquement lente et les conversions atteintes sont généralement inférieures à 100% dans les conditions appliquées notamment lorsque la température est faible (T < 100°C).[30]

Deux modèles cinétiques ont été proposés dans la littérature. Le premier est un modèle de type Langmuir-Hinshelwood proposé surtout quand la réaction est réalisée à basse température.[3] Selon ce mécanisme, le COS et l'eau sont adsorbés et la réaction d'hydrolyse se déroule à la surface de l'oxyde. La vitesse de la réaction suit la loi suivante :

$$r = k[COS_{ads}][H_2O_{ads}] = \frac{kK_{COS}K_{H_2O}P_{COS}P_{H_2O}}{(1 + K_{COS}P_{COS} + K_{H_2O}P_{H_2O})^2}$$

avec K_i la constante d'équilibre pour le composé i, k la constante de vitesse pour la réaction de surface et P_i la pression partielle du composé i. Aucune modélisation cinétique basée sur ce modèle n'a cependant été réalisée.

Un autre modèle de type Eley-Rideal a également été proposé et utilisé comme base de modélisation cinétique afin d'étudier la vitesse de la réaction à haute température.[28] Selon ce modèle, un des deux réactifs s'adsorbe avant de réagir, l'autre réactif restant en phase gazeuse. Ce modèle est un cas limite du modèle précédent. Dans le cas où le composé qui s'adsorbe est l'eau ($K_{COS}.P_{COS} << K_{H2O}.P_{H2O}$), l'expression de la vitesse de réaction devient alors :

$$r = kP_{COS}[H_2O_{ads}] = \frac{kK_{H_2O}P_{COS}P_{H_2O}}{(1 + K_{H_2O}P_{H_2O})}$$

Selon la température, l'étape réactionnelle limitante semble être différente. A haute température, l'étape limitante est la réaction de surface, c'est-à-dire l'hydrolyse de surface du complexe thiocarbonate d'hydrogène. A basse température, deux étapes sont proposées : l'adsorption du COS ou la réaction de surface entre le COS et l'eau.[3] Toutes les études s'accordent pour dire que l'ordre par rapport au COS est de 1,[28,31] c'est à dire que la vitesse augmente proportionnellement avec la concentration en COS dans le gaz.

2.1.3 Influence de l'eau

L'ordre réactionnel par rapport à l'eau varie selon les conditions opératoires (*Cf.* Figure 3).[3] Il est généralement de 0 à haute température si toutefois l'eau est introduite de manière à saturer la surface et en excès suffisant par rapport au COS. Le ratio minimum H_2O/COS serait de 4 afin que la réaction se produise de manière quantitative. Pour les valeurs H_2O/COS inférieures, l'ordre de la réaction par rapport à l'eau est de 1. Si l'hydrolyse est conduite à basse température, l'ordre par rapport à l'eau n'est pas constant et peut être négatif. Cela reflète le fait qu'à basse température, l'eau devienne un compétiteur du COS vis-à-vis de ses sites d'adsorption et inhibe donc la réaction d'hydrolyse si celle-ci est présente en trop grande quantité. Par ailleurs, une inhibition de l'hydrolyse par l'eau *via* une condensation capillaire ne semble pas envisageable vue la taille des pores de l'alumine et les teneurs en eau bien inférieures aux points de rosée dans les conditions opératoires des études rapportées.

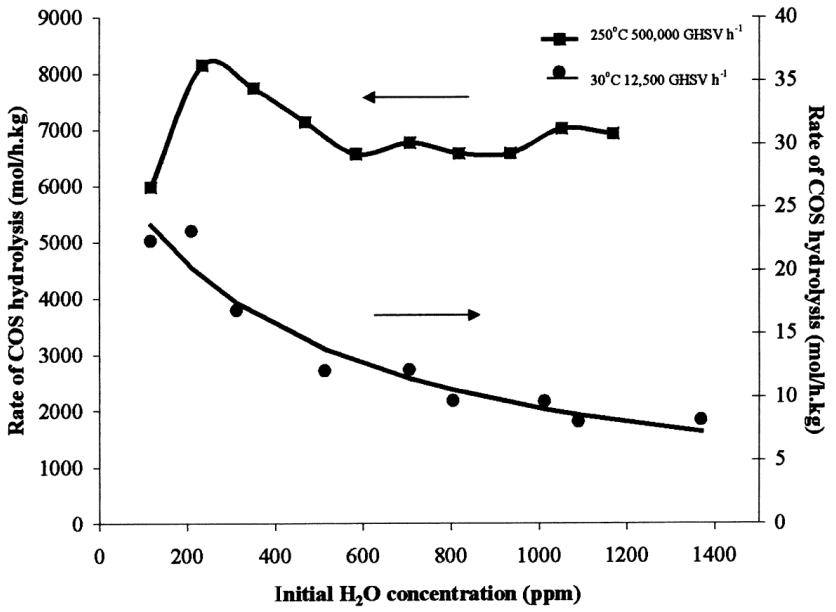
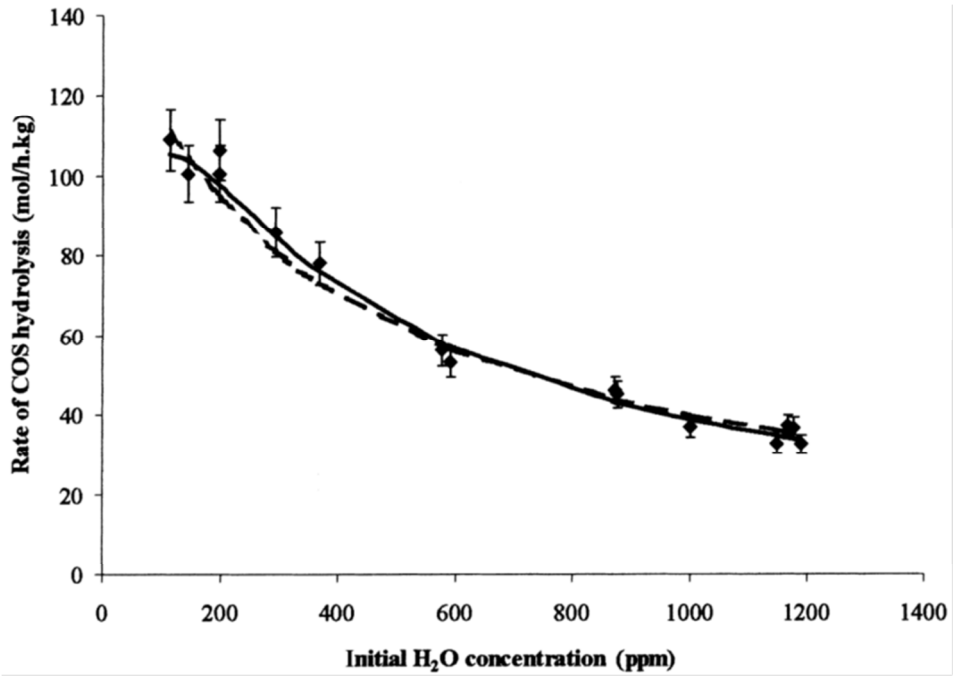
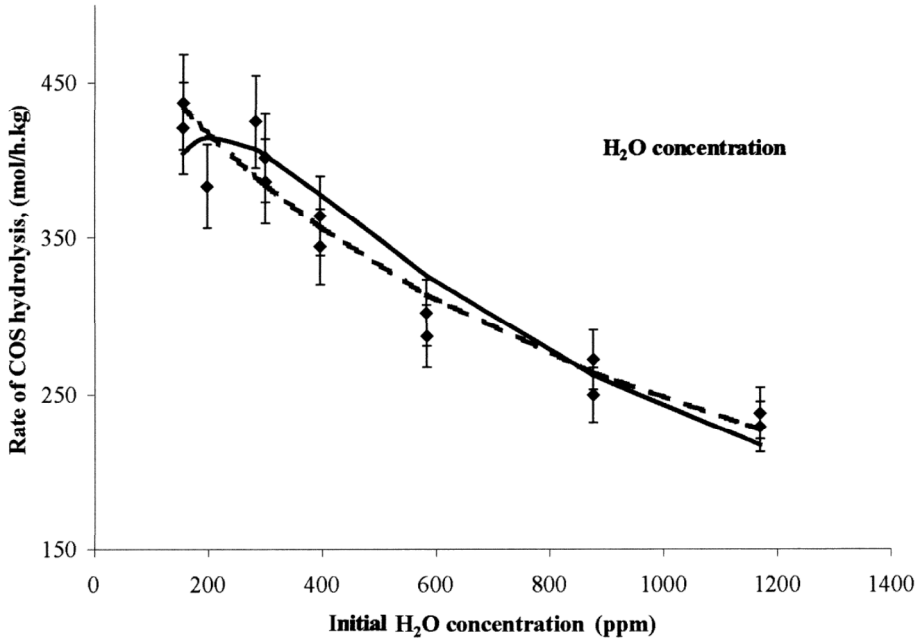


Figure 3 : Variation de la vitesse d'hydrolyse en fonction de la teneur en eau à basse et haute température.[3]

Dans le cas où l'eau a un rôle inhibiteur de réaction, la surface spécifique du catalyseur et donc son nombre de sites d'adsorption sont des paramètres particulièrement importants. Plus la surface augmente et plus l'activité de l'alumine augmente (*Cf.* Figure 4).[3]



Al_2O_3 de 150 $m^2.g^{-1}$; T = 30°C; Vitesse Volumique Horaire (VVH) = 100000 h^{-1}



Al_2O_3 de 300 $m^2.g^{-1}$; T = 60°C; Vitesse Volumique Horaire (VVH) = 500000 h^{-1}

Figure 4 *: Variation de la vitesse d'hydrolyse en fonction de la surface spécifique de l'alumine.*[3]

2.1.4 Influence de la température

La conversion dépend essentiellement de la température à laquelle l'hydrolyse a lieu. A basse température, elle est souvent faible, en tous cas inférieure aux 100% prédits par la thermodynamique à cause de la cinétique limitée de la réaction. A haute température (> 200°C),[29] elle peut atteindre les 100% attendus si la concentration en COS est suffisamment faible. En revanche, la production d'H_2S associée ne correspond pas toujours à 100%, une partie de l'H_2S pouvant se déposer sous forme de soufre sur le catalyseur (résidus solides et liquides jaunes), d'où une possible désactivation de certains sites.

L'exploitation des vitesses de réaction mesurées à différentes températures (tracé de la droite d'Arrhénius) permet de calculer des énergies d'activation. Plus cette énergie est élevée et plus le réaction sera difficile. Un classement des catalyseurs peut donc être réalisé par la comparaison des énergies d'activation. Pour les alumines, les valeurs obtenues dans la littérature sont reportées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Énergies d'activation de la réaction d'hydrolyse sur différentes alumines.

Alumine	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	T (°C)	E_{act} ($kJ.mol^{-1}$)	Références
γ-Al_2O_3	300	10-80	45 ± 10	[32]
γ-Al_2O_3	215	100	37,1	[27]
γ-Al_2O_3	91	196-290	20,08	[28]
γ-Al_2O_3	296	270-330	25,27	[33]

La plupart des études proposent des énergies d'activation globalement du même ordre de grandeur quelle que soit la surface spécifique de l'alumine. Seule les études sur l'hydrolyse de COS à des températures inférieures à 100°C annoncent des énergies d'activation presque deux fois plus élevées. Cette observation est en accord avec la possibilité d'étapes limitantes différentes intervenant en fonction de la température.

2.1.5 Régénération

L'activité des catalyseurs peut dans certains cas décroître en fonction du temps, notamment en raison de l'inhibition de l'activité catalytique en présence d'eau à basse température, ou à un empoisonnement potentiellement lié au dépôt de soufre comme mentionné précédemment.

La régénération des alumines n'a été que peu étudiée. Néanmoins, des travaux ont montré que l'envoi d'un mélange $CO/CO_2/N_2/H_2$ (1:1:2:4) sur une alumine sur laquelle du

soufre élémentaire a été préalablement déposé, à 220°C, conduisait à la production d'H_2S et de COS. De même, l'ajout d'H_2 pour éviter tout dépôt de soufre laisse supposer qu'il améliorerait l'efficacité de la régénération.[29]

2.1.6 Rôle des promoteurs

En général, l'addition de promoteurs a été étudiée afin d'augmenter la basicité du solide, mais elle entraîne généralement une baisse de la surface spécifique de l'alumine.[34] L'augmentation de la basicité par ajout de cations serait due à un double effet de neutralisation des sites acides de Lewis[35] et de créations de sites basiques.[36] Les études comparatives des différents types de cations (alcalins, alcalino-terreux et terres rares) montrent que les plus efficaces sont les éléments alcalins, suivis des alcalino-terreux et enfin des terres rares.[37,38,39] Ceci est dû à la différence d'électronégativité entre ces métaux. En effet, les atomes d'oxygène qui entourent un cation moins électronégatif sont plus basiques (*Cf.* Figure 5).[39]

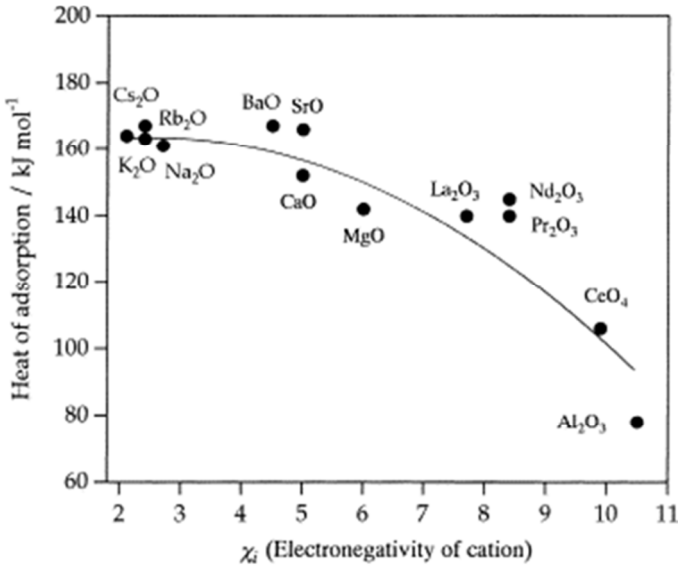


Figure 5 : Variation de l'enthalpie d'adsorption du CO_2 avec l'électronégativité des différents oxydes.[39]

Pour les alcalins et alcalino-terreux[40], à une température supérieure à 55°C, l'alumine présente une activité maximale pour une valeur correspondant à 4% poids de l'oxyde ajouté (en considérant la surface spécifique de l'alumine de l'étude, cela correspond à 3,85 atomes $Na.nm^{-2}$). Au-delà de cette valeur, l'activité intrinsèque (après prise en compte de la surface spécifique) du solide dopé va diminuer à nouveau. Lorsque la température est inférieure à 55°C, l'activité devient très faible, et semble être relativement peu dépendante de la teneur en cation, excepté dans le cas du potassium et du césium (*Cf.* Figure 6).

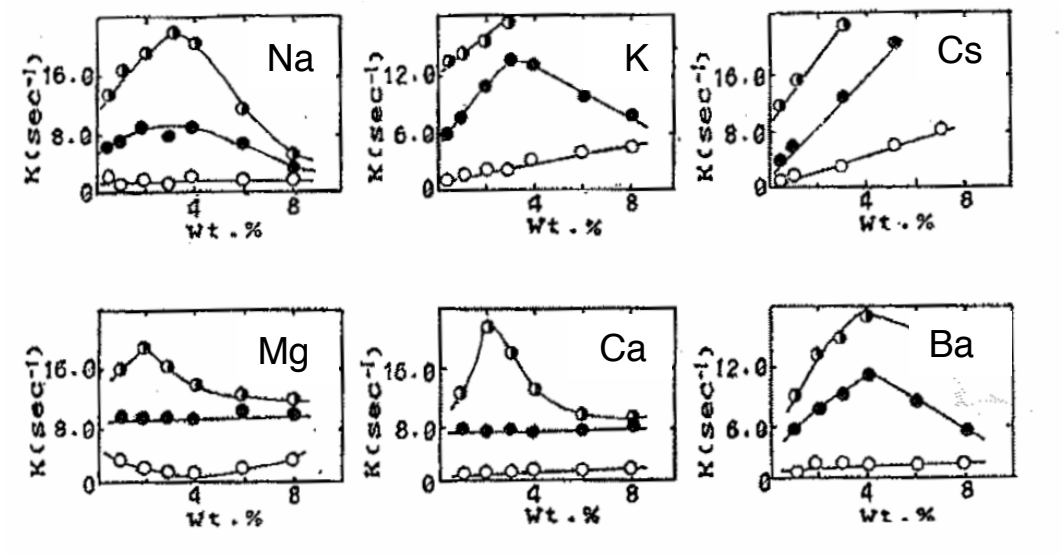


Figure 6 : Évolution de l'activité en hydrolyse du COS d'alumines dopées en fonction de leur teneur en alcalins ou alcalino-terreux (les symboles vides, pleins et demi-pleins correspondent respectivement à des essais réalisés à 55, 70 et 80°C). [40]

L'étude d'alumines dopées avec des terres rares (yttrium, lanthane, néodyme, gadolinium)[41] pour des teneurs comprises entre 2 et 35% poids montre que tous ces éléments permettent d'augmenter légèrement la basicité du solide (nombre et force des sites), et, dans les conditions opératoires des essais expérimentaux reportés, d'augmenter simultanément ses performances en hydrolyse du COS (augmentation de 68 à 71-76% de conversion initiale). Néanmoins, l'augmentation de la conversion initialement observée ne se maintient pas dans le temps pour tous les oxydes dopés. Notamment dans le cas du lanthane, l'oxyde mixte devient moins efficace que l'alumine de départ au bout de 6h. Cette désactivation serait attribuée à une diminution du nombre de sites basiques de surface du fait de leur empoisonnement par adsorption d'H_2S. En effet, bien que l'eau et le CO_2 puissent inhiber l'hydrolyse du COS, ils n'interviendraient pas *a priori* sur la désactivation. Le lanthane étant la terre rare la plus basique, elle est également celle qui se sulfure le plus facilement d'où une désactivation des oxydes La/Al_2O_3 plus rapide et plus prononcée que pour les autres oxydes mixtes. Ceci est en accord avec la baisse de la sélectivité vis-à-vis d'H_2S observée simultanément, et avec l'observation d'une nette chute des performances dans le cas d'un prétraitement du solide avec de l'H_2S, suggérant la formation de sulfure.

Dans le cas des terres rares, il semblerait qu'il faille trouver un compromis entre augmenter la basicité pour améliorer les performances du catalyseur pour l'hydrolyse du COS, mais de manière limitée (ou contrôlée) afin d'éviter que la désactivation ne devienne trop importante.

2.2 Hydrolyse sur les autres oxydes

2.2.1 Oxyde simples et dopés

Les oxydes simples étudiés pour la réaction d'hydrolyse du COS sont l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium et l'oxyde de zinc. Les tests catalytiques sur ces oxydes simples ont montré que l'activité catalytique par unité de surface variait comme suit :[24,27,42]

$$ZrO_2 > TiO_2 > ZnO$$

Comme pour l'alumine, l'augmentation de la température entraîne une augmentation de l'activité du catalyseur (*Cf.* Tableau 4). Par ailleurs, aucune désactivation n'est observée à haute température même après 24h de réaction.[24]

Tableau 4 : Activités catalytiques de différents oxydes métalliques ; (a) Patm, T = 100°C, 1% COS, 2,3% H_2O ; (b) T = 230°C, 1% COS, 2,2% H_2O, 96,8% He. [24,27]

Catalyseur	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	(a) Conversion à 100°C ($\%.m^{-2}$)	(b) Conversion à 230°C ($\%.m^{-2}$)
ZrO_2	70	0,92	0,33
TiO_2	124	0,26	0,07
ZnO	12	-	0

L'imprégnation de potassium sur de l'oxyde de titane[43] montre que l'ajout de potassium a un impact positif sur les performances, celles-ci étant optimales vers 2% poids de potassium. En effet, dès 5% poids, plus aucune bande d'absorption caractéristiques des ν_{OH} n'est visible en spectroscopie infrarouge : toute la surface a été recouverte de carbonates de potassium. Compte tenu des résultats des expériences de désorption en température programmée (TPD) de CO_2 sur le solide à 2% poids, le dépôt de potassium entraînerait la création de sites d'adsorption et l'augmentation de la force de ceux initialement présents sur l'oxyde de titane non promu. De plus, la présence de potassium rendrait l'oxyde plus hydrophile, ce qui aurait une action positive sur l'activité d'hydrolyse du solide *via* soit une accélération de la décomposition des espèces thiocarbonates, soit la régénération des groupements hydroxyles ayant été consommés lors de l'hydrolyse. Cependant, cette amélioration n'est valable que pour le premier cycle ; dès le deuxième cycle, la température nécessaire pour atteindre le même taux de conversion que l'alumine non promue est plus élevée. Cette forte désactivation au cours du temps est attribuée à la formation et au dépôt de composés soufrés sur le catalyseur (K_2S et/ou K_2CO_2S) qui ont lieu dès 150°C. En effet, en sortie, il y a davantage de CO_2 détecté que d'H_2S. Pour éviter ce phénomène, une solution efficace semble être de former un titanate de potassium où les interactions entre le potassium

et le support oxyde sont renforcées et qui devrait donc être plus difficile à sulfurer. Ce solide est moins actif au premier cycle que l'oxyde de titane promu, mais l'est plus en relatif au cours des cycles suivants puisqu'il est stable dans le temps.[43]

2.2.2 Oxydes mixtes

L'étude de la réaction d'hydrolyse sur l'oxyde mixte Zn-Ni-Al[44] (préparé par la méthode de co-précipitation : Zn:Ni = 1:5 et (Zn+Ni):Al = 3:1) montre l'importance de la température de prétraitement sur la performance du catalyseur. En effet, cette étude suggère que la meilleure conversion du COS est obtenue après prétraitement à 350°C (*Cf*. Figure 7). Pour les composés non calcinés et le composé calciné à 500°C, la conversion diminue considérablement avec le temps. Il a été proposé qu'une température de prétraitement de 350°C était nécessaire pour décomposer complètement l'hydrotalcite et former l'oxyde mixte.

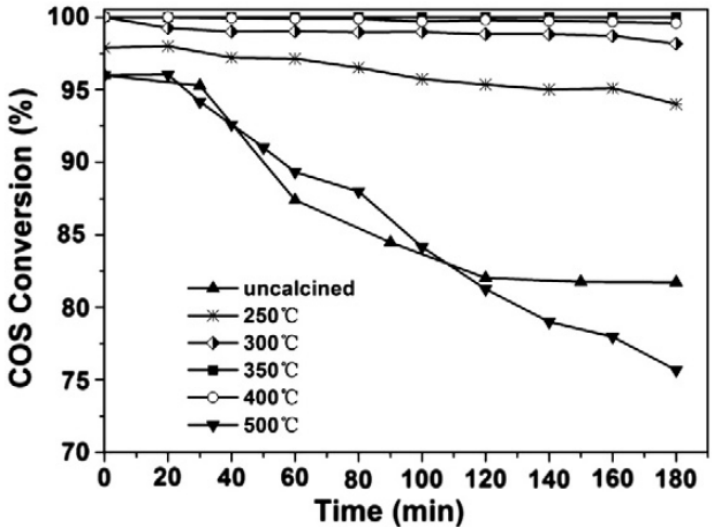


Figure 7 : Conversion du COS en fonction de la température de prétraitement.
T = 50°C ; COS (360 ppm) ; VVH = 5000 h^{-1}.[44]

Cette température de 350°C permet aussi d'avoir la surface spécifique la plus grande. Au-delà de cette température, la surface spécifique diminue à cause du phénomène de frittage ce qui expliquerait l'inefficacité du composé calciné à 500°C. Les composés calcinés à des températures inférieures à 350°C présentent des quantités plus importantes de carbonates sur leur surface. Ces derniers bloquent l'adsorption du COS et entraînent une baisse de l'activité du catalyseur. Les mêmes résultats sont obtenus pour l'hydrotalcite Co-Ni-Al où le prétraitement à 350°C donne les meilleures conversions.[45] Il a été donc suggéré qu'un prétraitement à 350°C est nécessaire pour avoir une activité catalytique maximale.

Deux sites catalytiques basiques ont été proposés pour la fixation du COS : les groupements hydroxyles de surface et les anions (O^{2-}). Compte tenu de l'influence de la température de prétraitement et de l'évolution des spectres infrarouge, il semble que l'augmentation de la réactivité coïncide avec la libération des sites O^{2-} par désorption de CO_2.

Cette réaction a été étudiée dans les mêmes conditions avec solide Zn-Ni-Al dopé avec du cérium (*Cf*. Figure 8).[46]

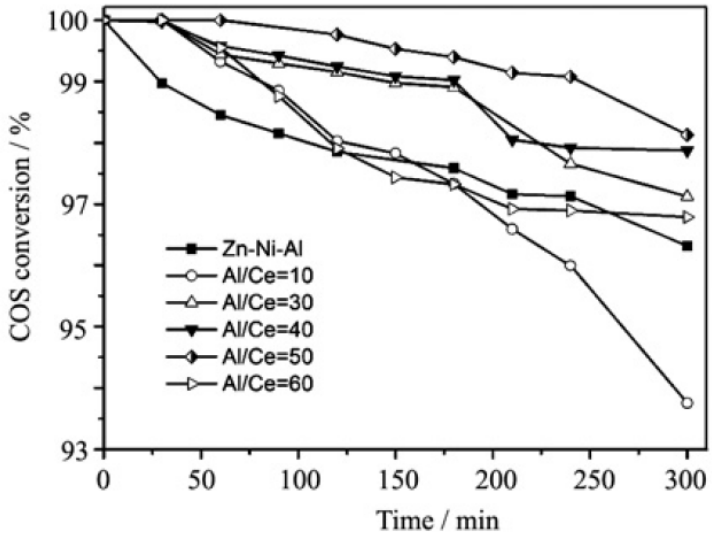


Figure 8 : Conversion du COS en fonction de la quantité de cérium ajouté.
T = 50°C; COS = 1600 mg.m^{-3} ; 0,5% O_2 ; VVH = 5000 h^{-1} ; humidité relative = 3%.[46]

Comme pour l'alumine, l'addition de ce promoteur entraîne une augmentation de l'activité catalytique du solide (Al/Ce = 40 à 60). En revanche, cette activité diminue à nouveau lorsque la quantité ajoutée est élevée (Al/Ce = 10 à 30). Il a été proposé que l'addition d'une faible quantité de cérium modifiait les propriétés structurales du catalyseur en diminuant la taille des cristallites et en augmentant la dispersion, ce qui expliquerait cette meilleure activité. Par contre, l'ajout d'une grande quantité de cérium accélère l'oxydation d'H_2S en sulfates qui se déposent à la surface du catalyseur et conduit à sa désactivation. [46]

3. Adsorption du COS

Les précédentes études décrites concernant l'hydrolyse catalytique du COS apportent un éclairage sur les mécanismes possibles d'interaction du COS avec la surface des oxydes. Des études plus ciblées des interactions intervenant entre le COS et la surface d'oxydes

peuvent apporter un certain nombre d'informations sur les paramètres importants susceptibles d'avoir une influence sur la réaction d'hydrolyse. Au-delà de cela, les études portant sur l'adsorption du COS ont un intérêt afin de mieux comprendre et optimiser les procédés d'élimination du COS par adsorption.

Alors que la réaction d'hydrolyse est cinétiquement favorisée à haute température (T > 200°C), les réactions d'adsorption et notamment celle du COS est favorisée pour les températures inférieures à 100°C.

L'adsorption du COS a été moins étudiée que la réaction d'hydrolyse. Quelques études ont été réalisée sur l'alumine ou sur des oxydes mixtes essentiellement par thermogravimétrie ou par spectrométrie infrarouge. Quelques études d'adsorption du COS sur des charbons actifs et des métaux seront aussi citées.

3.1 Adsorption sur les oxydes

3.1.1 Étude par thermogravimétrie

La thermogravimétrie permet de déterminer la quantité de COS adsorbé pour chaque solide et de comparer les cinétiques d'adsorption entre différents solides. Des étude de l'adsorption du COS par thermogravimétrie ont été réalisées sur l'alumine gamma[25] et sur des hydrotalcites (du type $[(M_zMg_yAl_x(OH)_2](CO_3)_{x/2}.0,5H_2O$ avec M:Ni ou Co et x + y + z = 1).[47] L'étude de l'adsorption sur l'alumine gamma a été réalisée à 250°C (*Cf.* Figure 9).

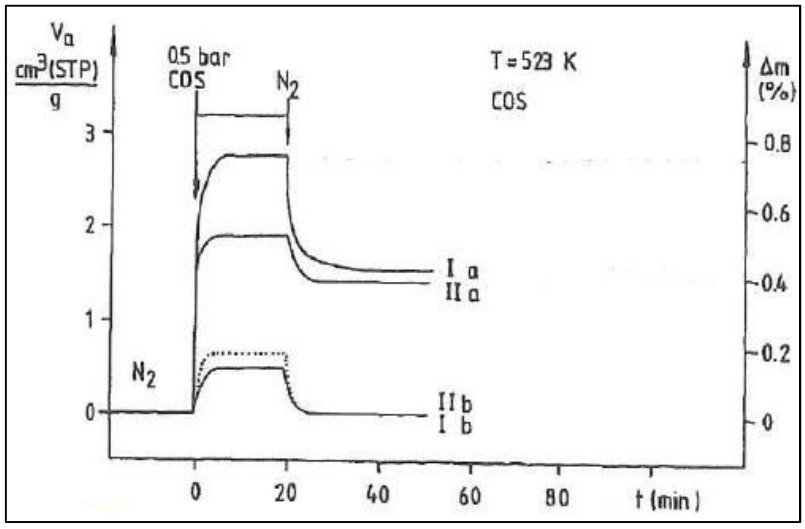


Figure 9 : Adsorption du COS sur une alumine gamma, prétraitée à 300°C (3h, N_2), I : Solide pur, II : Solide commercial ; a : Solide non recyclé, b : Solide utilisé après réaction ($CO_2 + CS_2 \leftrightarrow 2COS$). [25]

Cette étude montre que d'une part, le COS s'adsorbe très rapidement sur le solide avec une quantité maximale adsorbée de 0,7% poids, et d'autre part, qu'une certaine quantité se désorbe lorsque le solide est mis sous flux d'azote.[25] Ces résultats montrent que l'adsorption du COS intervient selon deux types d'interaction : par chimisorption et par physisorption. Cette même interaction a été observée sur les deux oxydes mixtes dérivés des hydrotalcites $Mg_{0,75}Al_{0,25}$ et $Mg_{0,65}Al_{0,35}$ après une adsorption du COS à température ambiante suivie d'un dégazage sous azote pendant une heure. Les quantités de COS adsorbé totales et réversibles ont été étudiées en fonction de la pression de COS introduite. Les résultats sont présentés sur la Figure 10.[48]

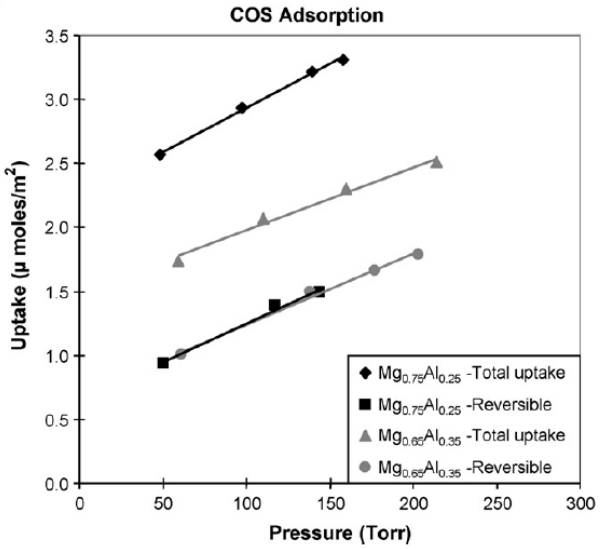


Figure 10 : Variation des quantités totales ou réversibles de COS adsorbé en fonction de la pression partielle en COS. [48]

L'adsorption de COS a aussi été étudiée par thermogravimétrie sur d'autres types d'oxydes mixtes obtenus par calcination d'hydrotalcites.[47] Les quantités maximales de COS adsorbé sont données dans le Tableau 5. Ces résultats montrent que les quantités de COS adsorbé sur les oxydes mixtes (Mg_x +Al_y) varient entre 2,1 et 3,3 μmol.m^{-2} et restent inférieures aux quantités adsorbées sur le MgO seul qui adsorbe 3,9 μmol.m^{-2}. La composition ainsi que la surface spécifique influent sur la capacité d'adsorption des solides. L'oxyde mixte Co/Ni/Al (0,41/0,28/0,31) présente la plus grande capacité d'adsorption surfacique, par contre la quantité totale de COS adsorbé est faible à cause de sa faible surface spécifique (54 m^2.g^{-1}). Ces résultats permettent de comparer les capacités d'adsorption entre différentes hydrotalcites. En revanche, aucune corrélation entre la structure des solides et leur activité vis-à-vis de l'adsorption de COS n'a été proposée.

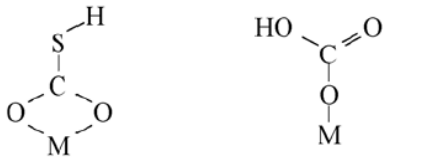
Tableau 5 : Résultats issus de tests d'adsorption du COS (300 ppm) suivie par thermogravimétrie, 1000 min, à température ambiante et pression atmosphérique, prétraitement à 450°C (2h). [47]

Sample composition	Weight gain COS (%) after 1000 min	Normalized COS uptake (μmol m^{-2})
Mg/Al = 0.65/0.35	2.7	3.3
Mg/Al = 0.73/0.27	3.5	2.8
Mg/Al = 0.49/0.51	3.9	2.6
Mg/Al = 0.74/0.26	3.4	2.1
Mg/Al = 0.74/0.26	3.4	3.1
Cu/Mg/Al = 0.33/0.33/0.34	3.2	5.7
Zn/Mg/Al = 0.37/0.31/0.32	3.9	4.8
Co/Mg/Al = 0.34/0.29/0.37	5.5	4.7
Ni/Mg/Al = 0.33/0.33/0.34	5.6	3.6
Cu/Zn/Al = 0.37/0.44/0.19	1.8	4.2
Ni/Mg/Fe = 0.32/0.32/0.36	6.2	6.5
Co/Mg/Fe = 0.35/0.29/0.36	3.2	5.0
Co/Ni/Al = 0.37/0.39/0.24	5.0	6.5
Co/Ni/Al = 0.41/0.28/0.31	5.5	14.8
Zn/Al = 0.77/0.23	1.7	2.5
Co/Fe = 0.75/0.25	2.3	4.9
MgO	4.8	3.9
Calgon Sulfusorb 12	1.5	–
Calgon FCA	4.3	–
Air Products AgLiX	7.3	–

3.1.2 Étude de l'adsorption de COS par spectroscopie infrarouge

L'étude de l'adsorption du COS par spectroscopie infrarouge permet d'identifier et de suivre l'évolution des bandes d'absorption des espèces formées et restant adsorbées au cours de la réaction.[49] Selon la nature du solide et les conditions opératoires utilisées, plusieurs composés ont été identifiés. Les bandes d'absorption associées à ces composés, dont la formation sera discutée par la suite, sont présentées dans le Tableau 6.

Sur les oxydes simples (γ-Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, MgO), il a été proposé que le COS s'adsorbe sur les groupements hydroxyles de surface pour former le thiocarbonate d'hydrogène HTC ($HSCO_2^-$). L'adsorption se fait préférentiellement sur les groupements OH de type I et II.[27,50] De plus, il a été noté que des espèces hydrogénocarbonates étaient aussi présentes sur la surface des oxydes simples (*Cf.* Figure 11).



Thiocarbonate d'hydrogène (HTC) Hydrogénocarbonate (HC)

Figure 11 : Structure du thiocarbonate d'hydrogène et de l'hydrogénocarbonate.

Tableau 6 : Bandes d'absorption infrarouge des composés formés après adsorption de COS.

Groupe fonctionnel	Vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	Références
Thiocarbonate d'hydrogène HTC ($HSCO_2^-$)	ν_{as}(OCO) ν_s(OCO)	1572 1327	27,49,51,52,53,54
Hydrogénocarbonate HC (HCO_3^-)	ν_{as}(OCO) ν_s(OCO) β OH	1647 1412 1222	27,49,52,53,54,55,56,57
HSO_3^-	-	1242	49,54,56
CO_3^{2-}	-	1560-1310	49,54
SO_4^{2-}	ν_{as}(SO) ν_3(SO)	1379 1138	49,53,54,56,57
COS physisorbé	-	1938 1996	27
SO_2 physisorbé	ν_{as}(SO)	1334	54,57
H_2O adsorbé	ν(OH) très large δ(HOH)	3543 1632	57
HS^-	ν_s(SH)	2578	54,57
Monodentate carbonate	ν_{as}(OCO) ν_s(OCO) ν(C-O)	1505 1408 1080	48
Bidentate carbonate	ν(C=O) ν_{as}(OCO) ν_s(OCO)	1600 1260 1000	48
Dithiocarbonate DTC (OCS_2^{2-})	-	1166 1085 1002	48,58
COS_g	-	2071-2052	27,52,53,54,57
CO_{2g}	-	2337-2361	53,53,54,54,56,56,57,57

Comme l'hydrogénocarbonate se forme après interaction du CO_2 avec un groupement OH de surface, il a été proposé qu'une certaine quantité de COS puisse être hydrolysée pour former du CO_2 et de l'H_2S. Deux hypothèses ont été proposées pour expliquer la présence de cette réaction d'hydrolyse :

- Une certaine quantité d'eau reste adsorbée sur les oxydes les plus hydrophiles (comme Al_2O_3) même après prétraitement à haute température et ainsi la réaction d'hydrolyse peut avoir lieu : $COS + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2S$.[52]
- L'hydrolyse s'effectue *via* un groupement OH de type I proche de l'intermédiaire HTC.[57]

La formation des composés HSO_3^-, HCO_3^-, de soufre élémentaire, SO_2 et SO_4^{2-} a été observée lorsque l'adsorption est réalisée sous conditions oxydantes notamment en présence d'oxygène ou d'air.[52,56] Les attributions des bandes d'absorption IR caractéristiques de ces

espèces ont été validées par adsorption de CO_2 et de SO_2 en présence d'oxygène.[56] Les composés HSO_3^-, S_2^- et le soufre élémentaire ont aussi été identifiés par spectroscopie UV-visible.[59] Dans les cas où l'adsorption de COS est réalisée sous conditions inertes, l'apparition de ces composés a été expliquée par la présence de traces d'oxygène dans les gaz utilisés. Un récapitulatif des réactions possibles après formation du thiocarbonate d'hydrogène est donné dans la Figure 12.[60]

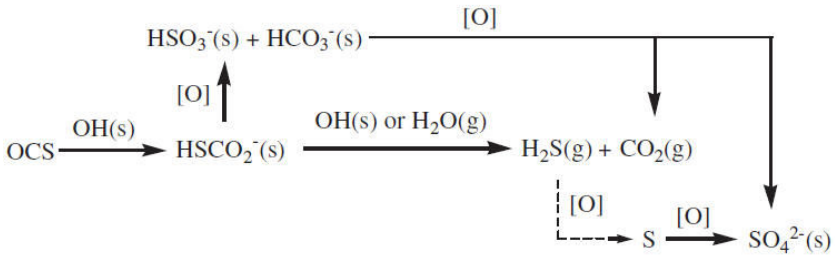


Figure 12 : Adsorption du COS sous conditions oxydantes ; réactions possibles à partir du thiocarbonate d'hydrogène de surface. [60]

L'adsorption du COS sur un oxyde mixte $Mg_{0,75}Al_{0,25}$ a été étudiée et un autre mécanisme d'adsorption a été proposée. Selon ce mécanisme, le COS réagirait avec un atome d'oxygène de surface (O_2^-) pour former du S^{2-} et du CO_2.[48] Les deux composés hydrogénocarbonate et monodentate carbonate ont été observés pour des quantités introduites de COS faibles (225 ppm), et seul l'hydrogénocarbonate a été identifié avec 1%v de COS introduit. Le thiocarbonate d'hydrogène et le dithiocarbonate (DTC) n'ont été observés qu'après 65h de réaction. La formation de thiocarbonate d'hydrogène a été expliquée par une réaction entre l'hydrogénocarbonate et l'espèce S^{2-} de surface. Par contre, aucune explication de la formation du dithiocarbonate (DTC) n'a été donnée dans cette étude. Cependant, la formation de ce composé a été observée après adsorption de CS_2 sur des oxydes simples.[58]

3.2 Autres adsorbants

Des études d'adsorption/désorption de COS proposent l'utilisation de charbons actifs, [21,61] adsorbants classiques de nombreux procédés du fait de leur faible coût. Cependant, leur capacité d'adsorption est, comparativement aux alumines, relativement faible.

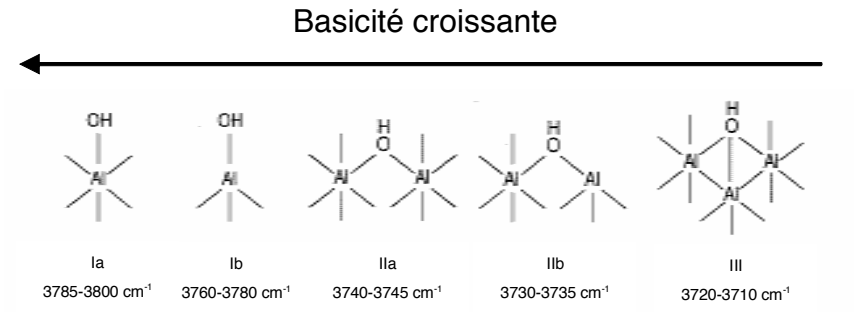
On recense également des études portant sur l'adsorption de COS et de composés soufrés sur des composés métalliques, parfois relativement exotiques (systèmes de films métalliques purs Ni et/ou W[62], Rh déposé sur de la silice[63]).

Comme mentionné précédemment, nous ne traiterons cependant pas dans cette étude ces solides susceptibles d'interagir avec le COS selon des mécanismes bien différents par rapport aux oxydes métalliques auxquels nous nous limiterons.

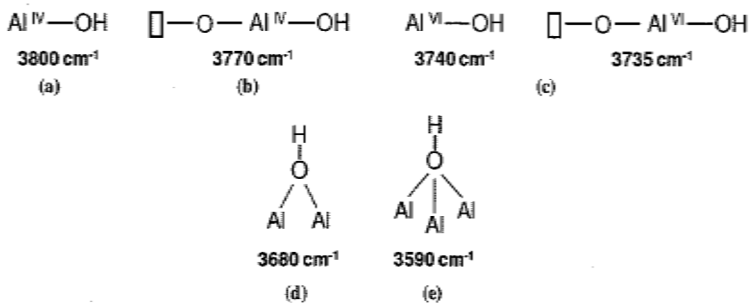
4. Nature des sites d'adsorption du COS sur les oxydes

Dès les premières études,[28,64] il a été montré que l'interaction du COS avec le support oxyde avait probablement lieu sur des sites basiques et/ou des sites réducteurs, définis comme des sites donneurs d'électrons et qui pourraient être des ions hydroxyles non solvatés ou encore des ions O^{2-} exposés et de coordinence insaturée. La particularité des sites réducteurs par rapport aux sites basiques de Lewis serait qu'ils ne céderaient qu'un électron contre deux pour les sites basiques de Lewis, mais leur nature n'est pas plus clairement définie dans la littérature.

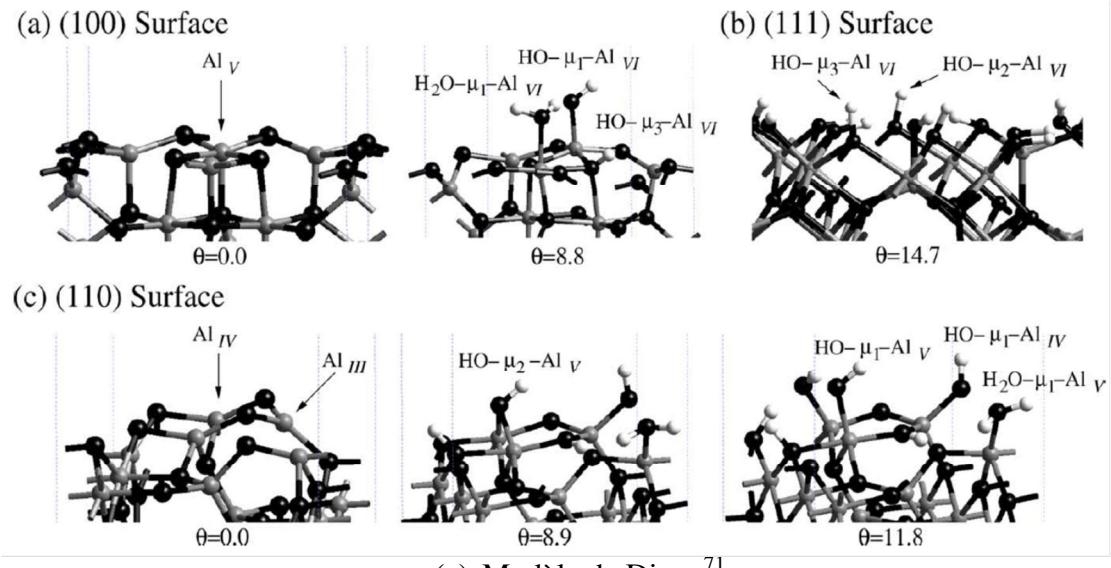
Les groupements hydroxyles basiques de surface des alumines sont ceux dits de type I (*Cf*. Figure 13). En effet, les alumines sont des solides amphotères : les propriétés acido-basiques de leurs groupements hydroxyles dépendent de leur environnement et plus particulièrement du nombre d'atomes d'aluminium auxquels ils sont liés. Les caractérisations des différents types de groupements hydroxyles et de leur caractère acido-basique sont issues de résultats de caractérisations par spectroscopie IR des alumines avec et sans molécules sondes et de modélisation des surfaces des alumines par des calculs DFT. Les premiers modèles de surface des alumines sont dus à Peri[65] puis à Tsyganenko et Filimonov.[66] A suivi celui de Knözinger et Ratsanamy[67] qui ont complété les précédents modèles ; c'est le modèle qui est encore souvent utilisé aujourd'hui comme référence dans de nombreux articles. Enfin, les travaux plus récents[68,69] et en particulier ceux s'appuyant sur des calculs DFT[70,71] ont encore davantage affiné la caractérisation des différents types de groupements hydroxyles. Les propositions des différents auteurs divergent principalement sur la coordinence des atomes d'aluminium et la présence éventuelle d'insaturation sur ces même atomes (*Cf*. Figure 13). Sinon, dans tous les cas, les hydroxyles les plus basiques correspondent à des groupements OH liés à un seul atome d'aluminium, suivent ceux liés à deux atomes d'aluminium et enfin les groupements hydroxyles les plus acides sont ceux possédant trois atomes d'aluminium voisins. En effet, plus le groupement hydroxyle possède de liaisons avec des atomes d'aluminium, et plus la constante de force entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène est faible, d'où une grande labilité de l'atome d'hydrogène, c'est-à-dire une forte acidité du groupement hydroxyle.



(a) Modèle de Knözinger[69]



(b) Modèle de Busca[68]



(c) Modèle de Digne[71]

Figure 13 : Représentation des différents groupements hydroxyles d'une alumine.

Pour résumer, l'ordre de la basicité des sites de surface des alumines est le suivant :

Al-OH > Al-OH-Al > $(Al)_3$-OH.

Pour chaque type de groupement hydroxyle identifié, des fréquences de vibrations expérimentales ou calculées sont données (*Cf.* Tableau 7).

Tableau 7 : Fréquences de vibrations ν_{OH} caractéristiques des groupements OH et leur attribution.

$\nu_{obs.}$ (cm^{-1})	$\nu_{calc.}$ (cm^{-1})	Site			
		Knözinger[67]	**Busca[68]**	**Morterra[69]**	**Digne[71]**
3800-3785	3842	Ib : HO-μ_1-Al(VI)	HO-μ_1-Al(IV)	HO-μ_1-Al(IV)	HO-μ_1-Al(IV) (110)
3780-3760	3777	Ia : HO-μ_1-Al(IV)	HO-μ_1-Al(IV)-O-	HO-μ_1-Al(IV)-O-	HO-μ_1-Al(VI) (100)
3745-3740	3752	IIb : HO-μ_2-(Al(IV), Al(VI))	HO-μ_1-Al(VI)	HO-μ_1-Al(VI)	HO-μ_3-Al(VI) (111)
3735-3730	3736	IIa : HO-μ_2-(Al(VI), Al(IV))	HO-μ_1-Al(VI)-O-	HO-μ_1-Al(VI)-O-	HO-μ_1-Al(V) (110)
	3732				HO-μ_2-Al(V) (111)
	3717				H_2O-μ_1-Al(V) (110)
	3713				HO-μ_1-Al(VI) (111)
3710-3690	3707	III : HO-μ_3-(Al(VI), Al(VI), Al(VI))	HO-μ_2-Al	HO-μ_2-Al	HO-μ_2-Al(VI) (110)
	3690				HO-μ_2-Al(VI) (111)
	3641				HO-μ_2-Al(VI) (111)
	3616				H_2O-μ_1-Al(VI) (100)
3650-3590	3589	liaisons H	HO-μ_3-Al	HO-μ_3-Al	HO-μ_3-Al(VI) (100)

La preuve du rôle des sites basiques dans l'hydrolyse du COS est apportée par l'effet des traitements à la soude, à l'ammoniaque ou à la pyridine des surfaces d'alumine, qui revient à empoisonner les sites acides : ces composés entraînent tous une augmentation de la conversion de COS. A l'inverse, un traitement à l'acide acétique conduit à une baisse de cette même conversion du COS jusqu'à l'atteinte d'une désactivation totale. Ces effets sont réversibles et correspondent donc à des neutralisations de sites acides dans les deux premiers cas et basiques dans le dernier, et non à la création de sites en soit. Cette hypothèse sur la nature des sites actifs mis en jeu est encore renforcée par le fait que d'après la littérature,[67] les sites basiques des alumines sont, en autre, ses groupements hydroxyles de surface. Or, les études de spectroscopie IR[27,52] montrent clairement que l'adsorption de COS, mise en

évidence par la formation d'espèces thiocarbonate d'hydrogène (HTC), s'accompagne de la disparition des bandes de vibration ν_{OH} caractéristiques d'hydroxyles et de façon plus marquée de celles des groupements OH de type I dits les plus basiques.

L'étude de l'impact de CO_2, de SO_2, de sulfates ou encore d'O_2 dans le milieu réactionnel confirme une fois de plus l'implication des groupements hydroxyles basiques de l'alumine dans l'adsorption suivie de l'hydrolyse du COS. Le CO_2 et le SO_2 s'adsorbent, toujours d'après des études de spectroscopie IR,[24] sur les mêmes sites que le COS (formation respectivement de carbonates et d'espèces hydrogéno-sulfites accompagnée dans les deux cas de la disparition des bandes d'absorption dues aux groupements OH de type I), d'où une inhibition de la réaction d'hydrolyse. En effet, le CO_2 et le SO_2 étant plus acides que le COS, ils s'adsorbent préférentiellement par rapport au COS sur les sites basiques de Brönsted en entrainant la formation d'espèces hydrogénosulfites. Néanmoins, pour le SO_2, cet effet est réversible : dès que la charge ne contient plus de SO_2, l'alumine retrouve son activité initiale. Dans le cas du CO_2, cet effet n'est observé qu'à basse température.[72] Imprégner des sulfates sur les oxydes entraîne également une baisse de l'activité, mais cette fois-ci de manière irréversible. Les espèces sulfates ou plutôt hydrogéno-sulfates identifiées par spectroscopie IR sont stables même en présence d'H_2S. La sulfatation de la surface des oxydes bloquent donc définitivement des sites actifs basiques pour l'hydrolyse du COS et créent simultanément des sites acides (déplacement des bandes caractéristiques des groupements hydroxyles vers les plus faibles nombres d'onde). L'ajout d'O_2 dans la charge ou la présence d'air[60] ont des effets similaires à la pré-sulfatation des oxydes dans la mesure où ils entraîneraient l'oxydation de l'H_2S produit par hydrolyse du COS en sulfates (*Cf*. Figure 12). Comparé à l'acide acétique, l'effet de la création de sulfates *via* O_2 ou la sulfatation de la surface met plus de temps à se manifester. Si le temps de réaction est court, il se peut que seule une désactivation partielle soit observée.

A l'inverse, un prétraitement avec H_2S apparaît comme bénéfique. En effet, en s'adsorbant de manière dissociative sur les atomes d'aluminium de surface, il entraînerait la formation d'hydroxyles de surface nécessaires à l'adsorption du COS et à l'apparition d'intermédiaires réactionnels tels que le thiocarbonate d'hydrogéne.[73] Il permettrait même par réaction avec des hydrogénosulfites de régénérer les sites catalytiques préalablement empoisonnés par du SO_2. Le suivi de la vitesse d'hydrolyse[74] montre que celle-ci est abaissée initialement mais qu'elle devient stable dans le temps à une valeur identique à celle d'une alumine non pré-traitée par H_2S d'où le fait que plusieurs études parlent de non influence de l'ajout d'H_2S dans le flux réactionnel.

5. Conclusions

Au niveau industriel, ainsi que dans la littérature, les solutions spécifiques proposées pour éliminer le COS reposent sur l'adsorption du COS ou sur l'hydrolyse catalytique sur des phases oxydes. L'adsorption étant la première étape de l'hydrolyse, le solide à mettre en œuvre est similaire et le choix de l'une ou de l'autre des voies possibles dépend essentiellement des conditions industrielles imposées. L'adsorption du COS est favorisée à basse température et en conditions anhydres afin d'éviter toute hydrolyse parallèle, et dans ce cas la formation d'H_2S. Quant à l'hydrolyse catalytique, bien qu'elle soit favorable thermodynamiquement, il s'agit d'une réaction cinétiquement lente et elle n'est donc efficace qu'à haute température (> 100°C). En fonction des conditions opératoires et notamment de la présence de compétiteurs de l'adsorption de COS, l'activité catalytique varie. Néanmoins, la disparité des cas traités dans la littérature rend la synthèse des résultats complexes et ce d'autant plus que dans la majorité des cas, seule l'activité initiale du catalyseur est donnée et discutée.

Par ailleurs, l'influence de la présence de CO_2, d'H_2S et d'eau sur l'adsorption du COS semble être un point majeur, dont les mécanismes sont cependant relativement peu explicités dans la littérature.

Le COS étant une molécule acide, le catalyseur ou adsorbant doit être un solide basique. Dans la littérature, les solides proposés sont principalement des oxydes basiques et notamment des alumines dopées par des cations alcalins, alcalino-terreux et terres rares. Cependant, un compromis entre l'efficacité du catalyseur et sa basicité doit être trouvé. En effet, les solides très basiques sont susceptibles de se sulfurer et peuvent subir une désactivation. La quantité de dopant est aussi un facteur très important à prendre en considération. En effet, l'ajout d'un excès de dopant peut entraîner une diminution de la surface spécifique des solides, et ainsi de la réactivité.

6. Objectifs et méthodologie d'étude proposée

Nous nous proposons donc dans ce travail d'approfondir l'étude de l'interaction du COS avec la surface d'oxydes simples modèles éventuellement dopés de manière à pouvoir corréler leur propriétés acido-basiques de surface à leur propriétés d'adsorption de COS. Les oxydes traités dans cette étude sont l'alumine γ-Al_2O_3, la zircone ZrO_2 et l'anatase TiO_2, choisis pour leurs propriétés acido-basiques variables, et leur intérêt du point de vue des applications visées (adsorbants du COS, et catalyseurs d'hydrolyse). Les dopants basiques seront choisis parmi des composés des métaux alcalins et alcalino-terreux.

L'influence de compétiteurs d'adsorption du COS susceptibles d'intervenir dans la réaction d'hydrolyse et/ou d'être présents dans les charges traitées (CO_2, H_2S, H_2O), l'influence du vieillissement des adsorbants (lors des cycles d'adsorption de COS/désorption en température, investigation des mécanismes de formation de soufre élémentaire) sont des aspects qui seront également traités dans ce travail.

L'adsorption de COS sera étudiée par thermogravimétrie, notamment afin d'évaluer les quantités adsorbées par les différents matériaux de l'étude. Des techniques de caractérisation par spectroscopie infrarouge seront mises en œuvre afin d'identifier la nature des espèces adsorbées, et plus largement les modes d'interaction avec la surface du COS et des autres composés éventuellement présents.

Par la suite, la réactivité des oxydes de l'étude vis-à-vis du COS sera étudiée en conditions dynamiques *via* des expériences de chromatographie inverse (mise en œuvre dans un réacteur en lit traversé), de manière à évaluer l'influence de composés susceptibles de modifier ou empêcher les interactions du COS avec les solides. Par ailleurs, les compétitions d'adsorption éventuelles entre COS et CO_2 ou H_2S seront également étudiées selon cette méthode, ainsi que par spectroscopie infrarouge.

Nous nous intéresserons enfin aux conditions de désorption du COS lors de la régénération thermique des solides saturés en COS, ainsi qu'à l'éventuelle désactivation des sites de surface. Les phénomènes pouvant également entraîner une désactivation des solides seront aussi étudiés.

7. Références

(1) Brandin, J.; Liliedahl, T. Unit Operations for Production of Clean Hydrogen-Rich Synthesis Gas From Gasified Biomass. *Biomass & Bioenergy* **2011,** *35,* 8-15.

(2) Aasberg-Petersen, K. Natural Gas to Synthesis Gas. *journal of natural gas science and engineering* **2011,** *3,* 423-459.

(3) Williams, B. P.; Young, N. C.; West, J.; Rhodes, C.; Hutchings, G. J. Carbonyl Sulphide Hydrolysis Using Alumina Catalysts. *Catalysis Today* **1999,** *49,* 99-104.

(4) Xu, D.; Tree, D. R.; Lewis, R. S. The Effects of Syngas Impurities on Syngas Fermentation to Liquid Fuels. *Biomass and Bioenergy* **2011,** *35,* 2690-2696.

(5) Trane, R.; Dahl, S.; Skjoth-Rasmussen, M. S.; Jensen, A. D. Catalytic Steam Reforming of Bio-Oil. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012,** *37,* 6447-6472.

(6) Duval, C. Polypropylène (PP). *Techniques de l'ingénieur* **2004,** *AM3320*.

(7) Rhodes, C.; Riddel, S. A.; West, J.; Willams, B. P.; Hutchings, G. J. The Low-Temperature Hydrolysis of Carbonyl Sulfide and Carbon Disulfide: a Review. *Catalysis Today* **2000,** *59,* 443-464.

(8) Geng, C.; Mu, Y. Carbonyl Sulfide and Dimethyl Sulfide Exchange Between Trees and the Atmosphere. *Atmospheric Environment* **2006,** *40,* 1373-1383.

(9) Brown, K. A.; Bell, J. N. B. Vegetation – The Missing Sink in the Global Cycle of Carbonyl Sulphide (COS). *Atmospheric Environment (1967)* **1986,** *20,* 537-540.

(10) Bartholomaeus, A. R.; Haritos, V. S. Review of the Toxicology of Carbonyl Sulfide, a New Grain Fumigant. *Food and Chemical Toxicology* **2005,** *43,* 1687-1701.

(11) Ferm, R. J. The Chemistry of Carbonyl Sulfide. *standard oil (indiana)* **1957,** 621-640.

(12) Svoronos, P. D. N.; Bruno, T. J. Carbonyl Sulfide: A Review of Its Chemistry and Properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2002,** *41,* 5321-5336.

(13) Lee, S. C.; Snodgrass, M. J.; Park, M. K.; Sandall, O. C. Kinetics of Removal of Carbonyl Sulfide by Aqueous Monoethanolamine. *Environmental Science and Technology* **2001,** *35,* 2352-2357.

(14) Vaidya, P. D.; Kenig, E. Y. Kinetics of Carbonyl Sulfide Reaction With Alkanolamines: A Review. *Chemical Engineering Journal* **2009,** *148,* 207-211.

(15) Kohl, A. L.; Nielsen, R. B. Gas Purification. Gulf Professional Publishing . 1997. Gulf Professional Publishing.

(16) Chiche, D.; Diverchy, C.; Lucquin, A. C.; Porcheron, F.; Defoort, F. Synthesis Gas Purification. *Oil and Gas Science and Technology - Rev IFP Energies Nouvelles* **2013,** *68,* 707-723.

(17) Fischer, B.; Ferschneider, G. Liquéfaction Du Gaz Naturel. *Technique de l'ingénieur* **2010,** *J3601*.

(18) Bulushev, D. A.; Ross, J. R. H. Catalysis for Conversion of Biomass to Fuels Via Pyrolysis and Gasification: A Review. *Catalysis Today* **2011,** *171,* 1-13.

(19) Ryzhikov, A.; Hulea, V.; Tichit, D.; Leroi, C.; Anglerot, D.; Coq, B.; Trens, P. Methyl Mercaptan and Carbonyl Sulfide Traces Removal Through Adsorption and Catalysis on Zeolites and Layered Double Hydroxides. *Applied Catalysis A-General* **2011,** *397,* 218-224.

(20) Sakanishi, K.; Wu, Z. H.; Matsumura, A.; Saito, I.; Hanaoka, T.; Minowa, T.; Tada, M.; Iwasaki, T. Simultaneous Removal of H2S and COS Using Activated Carbons and Their Supported Catalysts. *Catalysis Today* **2005,** *104,* 94-100.

(21) Sattler, M. L.; Rosenberg, R. S. Removal of Carbonyl Sulfide Usig Activated Carbon Adsorption. *Journal of the Air & Waste Management Association* **2006,** 219-224.

(22) Parfitt, G. D. Surface Chemistry of Oxides. *Pure and Applied Chemistry* **1976,** *48,* 415-418.

(23) Tsyganenko, A. A.; Mardilovich, P. P. Structure of Alumina Surfaces. *Journal of the Chemical Society, Fraday Transactions* **1996,** *92,* 4843-4852.

(24) Bachelier, J.; Aboulayt, A.; Lavalley, J. C.; Legendre, O.; Luck, F. Activity of Different Metal-Oxides Towards COS Hydrolysis - Effect of SO2 and Sulfation. *Catalysis Today* **1993,** *17,* 55-62.

(25) Mink, G.; Bertoti, I.; Németh, L.; Gati, G. Surface Characterization of the Deactivation of Alumina Used for COS Synthesis. *surface and interface analysis* **1988,** *12,* 262-268.

(26) HSC Chemistry [6.1], Outotec research. 2007.

(27) Aboulayt, A.; Mauge, F.; Hoggan, P. E.; Lavalley, J. C. Combined FTIR, Reactivity and Quantum Chemistry Investigation of COS Hydrolysis at Metal Oxide Surfaces Used to Compare Hydroxyl Group Basicity. *Catalysis Letters* **1996,** *39,* 213-218.

(28) Fiedorow, R.; Leaute, R.; Lana, I. G. D. A Study of the Kinetics and Mechanism of COS Hydrolysis Over Alumina. *Journal of Catalysis* **1984,** *85,* 339-348.

(29) Huang, H. M.; Young, N.; Williams, B. P.; Taylor, S. H.; Hutchings, G. High Temperature COS Hydrolysis Catalysed by Gamma-Al2O3. *Catalysis Letters* **2006,** *110,* 243-246.

(30) Thomas, B.; Williams, B. P.; Young, N.; Rhodes, C.; Hutchings, G. J. Ambient Temperature Hydrolysis of Carbonyl Sulfide Using Gamma-Alumina Catalysts: Effect of Calcination Temperature and Alkali Doping. *Catalysis Letters* **2003,** *86,* 201-205.

(31) West, J.; Williams, B. P.; Young, N.; Rhodes, C.; Hutchings, G. J. Low Temperature Hydrolysis of Carbonyl Sulfide Using Gamma-Alumina Catalysts. *Catalysis Letters* **2001,** *74,* 111-114.

(32) Startsev, A. N.; Kruglyakova, O. V.; Chesalov, Y.; Ruzankin, S. Ph.; Kravtsov, E. A.; Larina, T. V.; Paukshtis, E. A. Low Temperature Catalytic Decomposition of Hydrogen Sulfide into Hydrogen and Diatomic Gaseous Sulfur. *Topics in Catalysis* **2013,** *56,* 969-980.

(33) Tong, S.; Dalla Lana, I. G.; Chuang, K. T. Kinetic Modelling of the Hydrolysis of Carbonyl Sulfide Catalyzed by Either Titania or Alumina. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **1993,** *71,* 392-400.

(34) Shen, J.; Cortright, R. D.; Chen, Y.; Dumesic, J. A. Microcalorimetric and Infrared Spectroscopic Studies of .Gamma.-Al2O3 Modified by Basic Metal Oxides. *J. Phys. Chem.* **1994,** *98,* 8067-8073.

(35) Berteau, P.; Kellens, M. A.; Delmon, B. Acid-Base Properties of Modified Aluminas. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1991,** *87,* 1425-1431.

(36) Auroux, A.; Gervasini, A. Microcalorimetric Study of the Acidity and Basicity of Metal Oxide Surfaces. *J. Phys. Chem.* **1990,** *94,* 6371-6379.

(37) George, Z. M. Effect of Catalyst Basicity for COS-SO2 and COS Hydrolysis Reactions. *Journal of Catalysis* **1974,** *35,* 218-224.

(38) Kania, W.; Jurczyk, K. Acid-Base Properties of Modified Gamma-Alumina. *Applied Catalysis* **1987,** *34,* 1-12.

(39) Horiuchi, T.; Hidaka, H.; Fukui, T.; Kubo, Y.; Horio, M.; Suzuki, K.; Mori, T. Effect of Added Basic Metal Oxides on CO2 Adsorption on Alumina at Elevated Temperatures. *Applied Catalysis A: General* **1998,** *167,* 195-202.

(40) Tan, S. S.; Li, C. H.; Liang, S. Z.; Guo, H. X. Compensation Effect in Catalytic Hydrolysis of Carbonyl Sulfide at Lower Temperature Compensation Effect in COS Hydrolysis. *Catalysis Letters* **1991,** *8,* 155-168.

(41) Huang, H.; Young, N.; Williams, B. P.; Taylora, S. H.; Hutchings, G. Purification of Chemical Feedstocks by the Removal of Aerial Carbonyl Sulfide by Hydrolysis Using Rare Earth Promoted Alumina Catalysts. *Green Chemistry* **2008,** *10,* 571-577.

(42) Huisman, H. M.; Vanderberg, P.; Mos, R.; Vandillen, A. J.; Gens, J. W. Hydrolysis of COS on Titania Catalysts - Mechanism and Influence of Oxygen. *Environmental Catalysis* **1994,** *552,* 393-404.

(43) H.M.Huisman. The hydrolysis of carbonyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen cyanide on titania catalysts. *Thèse* 1994.

(44) Yi, H. H.; Zhao, S. Z.; Tang, X. L.; Ning, P.; Wang, H. Y.; He, D. Influence of Calcination Temperature on the Hydrolysis of Carbonyl Sulfide Over Hydrotalcite-Derived Zn-Ni-Al Catalyst. *Catalysis Communications* **2011,** *12,* 1492-1495.

(45) Yi, H.; Wang, H.; Tang, X.; Ning, P.; Yu, L.; He, D.; Zhao, S. Effect of Calcination Temperature on Catalytic Hydrolysis of COS Over CoNiAl Catalysts Derived From Hydrotalcite Precursor. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2011,** *50,* 13273-13279.

(46) Zhao, S. Z.; Yi, H. H.; Tang, X. L.; Ning, P.; Wang, H. Y.; He, D. Effect of Ce-Doping on Catalysts Derived From Hydrotalcite-Like Precursors for COS Hydrolysis. *Journal of Rare Earths* **2010,** *28,* 329-333.

(47) Sparks, D. E.; Morgan, T.; Patterson, P. M.; Tackett, S. A.; Morris, E.; Crocker, M. New Sulfur Adsorbents Derived From Layered Double Hydroxides I: Synthesis and COS Adsorption. *Applied Catalysis B-Environmental* **2008,** *82,* 190-198.

(48) Toops, T. J.; Crocker, M. New Sulfur Adsorbents Derived From Layered II. DRIFTS Study of COS and H2S Double Hydroxides Adsorption. *Applied Catalysis B-Environmental* **2008,** *82,* 199-207.

(49) Liu, Y. C.; Liu, J. F.; He, H.; Yu, Y. B.; Xue, L. Heterogeneous Oxidation of Carbonyl Sulfide on Mineral Oxides. *Chinese Science Bulletin* **2007,** *52,* 2063-2071.

(50) Lavalley, J. C.; Aboulayt, K.; Lion, M.; Hebrard, J. L.; Luck, F. Ftir Study of COS Hydrolysis on Alumina - Reaction Intermediates and Influence of SO2. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1991,** *201,* 32-ETR.

(51) Liu, Y.; He, H. Experimental and Theoretical Study of Hydrogen Thiocarbonate for Heterogeneous Reaction of Carbonyl Sulfide on Magnesium Oxide. *J. Phys. Chem. A* **2009,** *113,* 3387-3394.

(52) Hoggan, P. E.; Aboulayt, A.; Pieplu, A.; Nortier, P.; Lavalley, J. C. Mechanism of COS Hydrolysis on Alumina. *Journal of Catalysis* **1994,** *149,* 300-306.

(53) He, H.; Liu, J. F.; Mu, Y. J.; Yu, Y. B.; Chen, M. X. Heterogeneous Oxidation of Carbonyl Sulfide on Atmospheric Particles and Alumina. *Environmental Science and Technology* **2005,** *39,* 9637-9642.

(54) Liu, Y.; Ma, Q.; He, H. Comparative Study of the Effect of Water on the Heterogeneous Reactions of Carbonyl Sulfide on the Surface of Alpha-Al2O3 and MgO. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2009,** *9,* 6272-6286.

(55) Lahousse, C.; Aboulayt, A.; Maugé, F.; Bachelier, J.; Lavalley, J. C. Acidic and Basic Properties of Zirconia−Alumina and and Zirconia-Titania Mixed Oxides. *Journal of Molecular Catalysis* **1993,** *84,* 283-297.

(56) Liu, J. F.; Yu, Y. B.; Mu, Y. J.; He, H. Mechanism of Heterogeneous Oxidation of Carbonyl Sulfide on Al2O3: An in Situ Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy Investigation. *Journal of Physical Chemistry B* **2006,** *110,* 3225-3230.

(57) Liu, Y. C.; He, H.; Xu, W. Q.; Yu, Y. B. Mechanism of Heterogeneous Reaction of Carbonyl Sulfide on Magnesium Oxide. *Journal of Physical Chemistry A* **2007,** *111,* 4333-4339.

(58) Sahibed-Dine, A.; Aboulayt, A.; Bensitel, M.; Mohammed Saad, A. B.; Daturi, M.; Lavalley, J. C. IR Study of CS2 Adsorption on Metal Oxides: Relation With Their Surface Oxygen Basicity and Mobility. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000,** *162,* 125-134.

(59) Liu, Y.; Ma, J.; He, H. Heterogeneous Reactions of Carbonyl Sulfide on Mineral Oxides: Mechanism and Kinetics Study. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2010,** *10,* 10335-10344.

(60) Liu, Y. C.; He, H.; Mu, Y. J. Heterogeneous Reactivity of Carbonyl Sulfide on Alpha-Al2O3 and Gamma-Al2O3. *Atmospheric Environment* **2008,** *42,* 960-969.

(61) Sakanishi, K.; Wu, Z. H.; Matsumura, A.; Saito, I.; Hanaoka, T.; Minowa, T.; Tada, M.; Iwasaki, T. Simultaneous Removal of H2S and COS Using Activated Carbons and Their Supported Catalysts. *J. Phys. Chem.* **2005,** 94-100.

(62) Saleh, J. M.; Nasser, F. A. K. Adsorption of Carbonyl Sulfide on Nickel and Tungsten Films. *Journal of Physical Chemistry* **1985,** *89,* 3392-3394.

(63) Jackson, S. D.; Winstanley, D. Carbonyl Sulphide Adsorption on Supported Rhodium. *Journal of Catalysis* **1990,** *121,* 312-317.

(64) Akimoto, M.; Dalla Lana, I. G. Role of Reduction Sites in Vapor-Phase Hydrolysis of Carbonyl Sulfide Over Alumina Catalysts. *Journal of Catalysis* **1980,** *62,* 84-93.

(65) Peri, J. A Model for the Surface of Gamma-Alumina. *J. Phys. Chem.* **1984,** *69,* 220-230.

(66) Tsyganenko, A. A.; Filimonov, V. N. Infrared Spectra of Surface Hydroxyl Groups and Crystalline Structure of Oxides. *Spectroscopy letters* **1972,** *5,* 477-487.

(67) Knözinger, H.; Ratsanamy, P. Catalytic Aluminas :Surface Models and Caracterization of Surface Sites. *Catalysis Reviews: Sciecne and Engineering* **1978,** *31.*

(68) Busca, G.; Lorenzelli, V.; Escribano, V. S.; Guidetti, R. FT-IR Study of the Surface Properties of the Spinels NiAlO2 and CoAlO2 in Relation to Those Transitional Aluminas. *Journal of Catalysis* **1991,** *131,* 167-177.

(69) Morterra, C.; Magnacca, G. A Case Study: Surface Chemistry and Surface Structure of Catalytic Aluminas, As Studied by Vibrational Spectroscopy of Adsorbed Species. *Catalysis Today* **1996,** *27,* 497-532.

(70) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. Hydroxyl Groups on Gamma-Alumina Surfaces: A DFT Study. *Journal of Catalysis* **2002,** *211,* 1-5.

(71) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. Use of DFT to Achieve a Rational Understanding of Acid-Basic Properties of Gamma-Alumina Surfaces. *Journal of Catalysis* **2004,** *226,* 54-68.

(72) George, Z. M. Kinetics of Cobalt-Molybdate-Catalyzed Reactions of SO2 With H2S and COS and the Hydrolysis of COS. *Journal of Catalysis* **1974,** *32,* 261-271.

(73) Aboulayt, A. Etude de l'hydrolyse de l'oxysulfure de carbone et de l'hydrogénation du benzoate de méthyle sur des oxydes métalliques; application à la détermination de leurs propriétés supperficielles, *Thèse*, 1994.

(74) Huang, H. M.; Young, N.; Williams, B. P.; Taylor, S. H.; Hutchings, G. COS Hydrolysis Using Zinc-Promoted Alumina Catalysts. *Catalysis Letters* **2005,** *104,* 17-21.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation des matériaux de l'étude

D'après la littérature, l'élimination du COS par les oxydes se fait par chimisorption sur leurs sites superficiels basiques. Ainsi pour optimiser les interactions COS-oxyde, les oxydes doivent d'une part présenter une surface spécifique stable et élevée et d'autre part, leur basicité de surface peut être exaltée par l'ajout de dopants. Cependant, l'influence relative de la nature et de la force du ou des sites d'adsorption du COS sur les performances initiales, sur la stabilité des performances des oxydes au cours des cycles d'adsorption/désorption, et sur leur sensibilité à la présence de compétiteurs n'est pas encore bien connue.

Afin de pouvoir étudier ces différents aspects, trois oxydes de basicité variée ont été sélectionnés : γ-Al_2O_3, ZrO_2 et TiO_2. Ils seront caractérisés tels quels et après dopage par des cations alcalins et alcalino-terreux dont l'objectif est l'exaltation de la basicité.[1,2,3]

Dans ce chapitre, nous présenterons, dans une première partie, la synthèse et la caractérisation structurale des supports puis des solides dopés. Ensuite nous consacrerons une seconde partie à la caractérisation des sites de surface et à l'influence du dopage sur la nature de ces sites.

1. Synthèse et caractérisation structurale des solides

Pour tous les solides, la première étape est la préparation du support oxyde : mise en forme d'hydroxyde ou d'oxyde puis calcination. La seconde étape est le dopage de ces supports par des cations alcalins (Na^+, K^+, Cs^+) ou alcalino-terreux (Mg^{2+}, Ca^{2+}) par imprégnation à sec.

L'ensemble des solides a été caractérisé par diffraction des rayons X (DRX) afin de confirmer la nature des phases présentes pour chaque solide et identifier les éventuelles phases formées après dopage, ainsi que par adsorption d'azote afin d'évaluer leur surface spécifique. Les appareils et méthodes utilisés pour les caractérisations par diffraction des rayons X et physisorption d'azote sont décrits dans les Annexes 1 et 2 respectivement. Les solides dopés ont également été analysés par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) afin de déterminer la teneur réelle en cation introduit lors de l'imprégnation.

1.1 Synthèse et caractérisation des supports

Pour la préparation des oxydes d'intérêt, des précurseurs d'alumine et de zircone ont été obtenus auprès de fournisseurs industriels. Le TiO_2 a quant à lui été obtenu directement sous sa forme oxyde. Les caractéristiques des poudres d'hydroxydes ou d'oxydes utilisées pour préparer les supports poreux sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Origines et surfaces spécifiques des poudres d'hydroxydes ou d'oxydes utilisées pour la préparation des supports.

Solide	**Fournisseur**	**Nom commercial**	**S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)**
γ-AlOOH	Sasol	Pural SB3	250
TiO_2	Crystal Global	TiO_2 G5	365
$Zr(OH)_4$	MEL Chemicals	XZO1501/03	453

Ces poudres d'hydroxydes ou d'oxydes sont mises en forme par malaxage-extrusion en trois étapes. Tout d'abord le solide est mélangé avec une solution acide (HNO_3) dans le malaxeur (*Cf.* Figure 1 A). La solution d'acide permet, dans le cas de la boehmite par exemple, de séparer les feuillets par l'introduction de charges positives. La poudre se transforme ainsi en mousse. La neutralisation de cet acide par une base (NH_4OH) ou même l'introduction d'une quantité supplémentaire d'eau entraîne la formation d'une pâte. Le taux d'acide et le taux de neutralisation par la base sont les facteurs clés qui permettent d'obtenir une pâte avec la viscosité adéquate et une bonne extrusion. Ensuite, la pâte est introduite dans l'extrudeuse où l'application d'une pression élevée permet d'obtenir les extrudés à travers une filière (*Cf.* Figure 1 B). Le diamètre des extrudés est fixé par le diamètre de la filière choisie. Enfin une étape de séchage et de calcination est nécessaire pour obtenir le produit final. Cette dernière étape est effectuée dans un four à moufle alimenté en air (100 $NL.h^{-1}$).

Les conditions de mise en forme appliquées pour les trois supports sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Conditions expérimentales de mise en forme des supports.

Solide	**% HNO_3**	**%NH_4OH**	**Taux de neutralisation**	**Séchage**		**Calcination**	
				T (°C)	Durée (h)	T (°C)	Durée (h)
γ-Al_2O_3	61,65	20,21	40%	100	10	600°C	3
TiO_2	61,54	-	-	100	10	450°C	3
ZrO_2	61,39	-	-	100	10	400°C	3

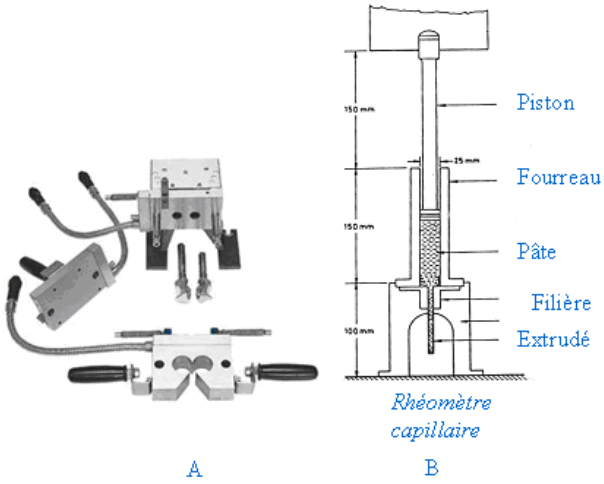


Figure 1: A : Le malaxeur ; B : Principe de l'extrusion par extrudeuse piston.

Pour la température de calcination, une température minimale de traitement de 400°C était requise, elle correspond à la température minimale de prétraitement des solides lors du processus de caractérisation par spectroscopie infrarouge.

Une température de 450°C a ainsi été choisie pour la calcination de l'échantillon d'oxyde de titane, laquelle avait pour but uniquement de solidifier les extrudés (pas de transformation de phase attendue). Le maintien de la phase anatase est vérifié par diffraction des rayons X (*Cf.* Figure 2).

Une température plus élevée de 600°C a été choisie pour la calcination du précurseur γ-AlOOH de l'alumine en se basant sur la littérature.[4] La transformation γ-AlOOH → γ-Al_2O_3 intervient en effet entre 450 et 550°C en fonction des propriétés texturales du solide de départ. Le diffractogramme de l'oxyde obtenu comparé à la fiche JCPDS n° 00-010-0425 confirme l'obtention de la phase γ-Al_2O_3 (*Cf.* Figure 3).

Enfin, pour la zircone, une étude de l'impact de cette température sur la cristallinité de l'oxyde final a été effectuée. Les diffractogrammes de rayons X des solides calcinés (*Cf.* Figure 4) montrent qu'une calcination à 300°C (3h sous flux d'air (100 $NL.h^{-1}$, dans un four tubulaire en quartz) n'est pas suffisante puisque le solide obtenu reste amorphe. Une calcination à 400°C ou 500°C dans les mêmes conditions, permet d'obtenir une phase cristallisée constituée majoritairement de Baddeleyite (ZrO_2 monoclinique, fiche JCPDS n° 04-007-0952). Afin de garder une surface spécifique la plus élevée possible, la température de calcination de 400°C a été retenue.

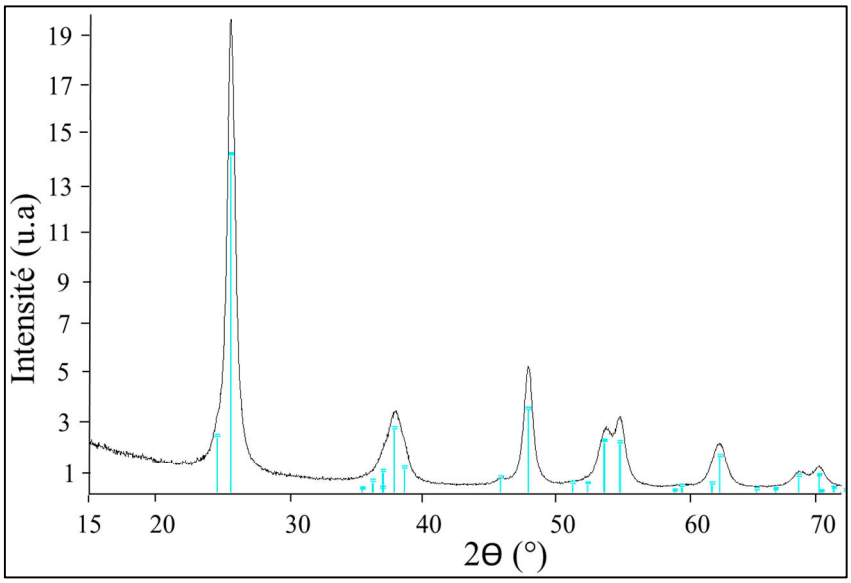


Figure 2 : Diffractogramme de rayons X du TiO_2-anatase après calcination à 450°C (diffractogramme de référence en bleu : fiche JCPDS n° 04-013-5313 – anatase).

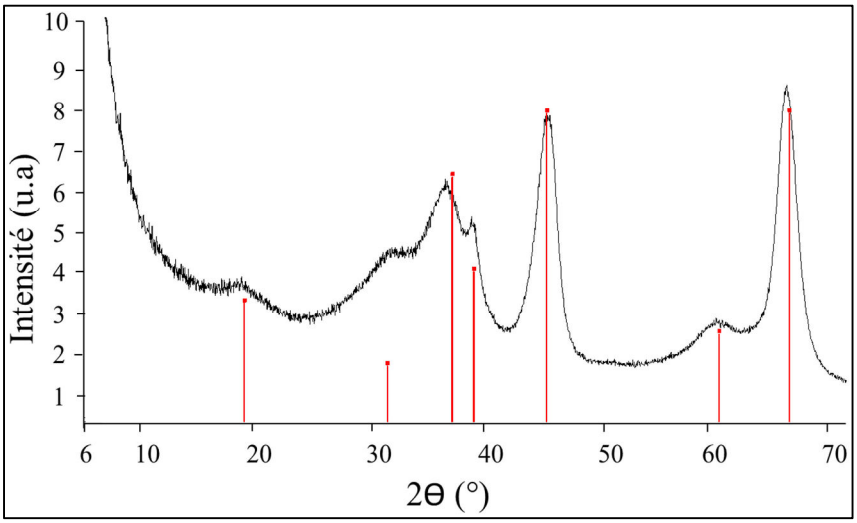


Figure 3 : Diffractogramme de rayons X de l'alumine gamma après calcination à 600°C (diffractogramme de référence en rouge : fiche JCPDS n° 00-010-0425 – alumine gamma).

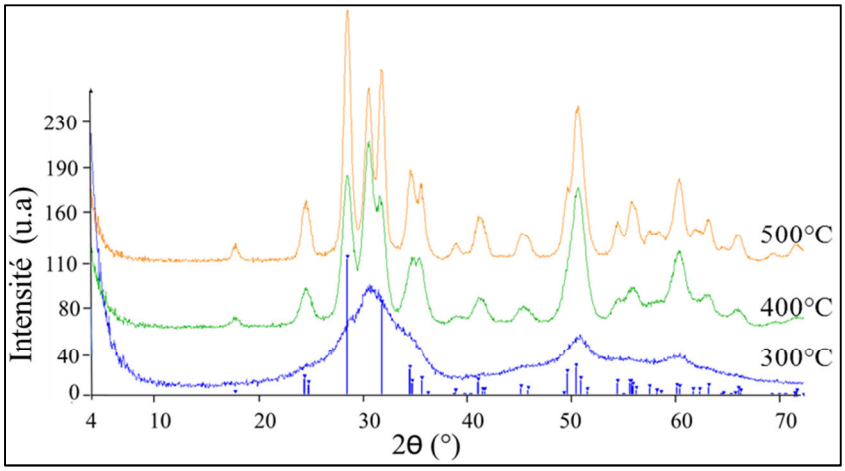


Figure 4 : En bleu, vert et orange, les diffractogrammes des échantillons d'hydroxyde de zirconium respectivement calcinés à 300°C, 400°C et 500°C (référence fiche JCPDS n° 04-007-0952 – ZrO_2 Baddeleyite).

Tous ces supports ont été caractérisés par adsorption d'azote afin de déterminer leur surface spécifique (*Cf.* Tableau 3).

Tableau 3 : Surfaces spécifiques des différents supports oxydes.

Solide	**Température de calcination (°C)**	**S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)**
γ-Al_2O_3	600	241
TiO_2	450	162
ZrO_2	300	264
ZrO_2	400	157
ZrO_2	500	72

1.2 Synthèse et caractérisation des solides dopés

Afin de moduler leurs propriétés acido-basiques, les supports sont dopés par des cations alcalins ou alcalino-terreux. Les teneurs de dopage décrites dans la littérature varient entre 0,4 et 4,8 atomes.nm^{-2}. Elles sont souvent exprimées en pourcentage massique de l'oxyde du cation correspondant (Na_2O, MgO, etc.).

Trois teneurs en Na^+ et K^+ ont été déposées sur l'alumine gamma de façon à disposer de solides faiblement, moyennement et fortement dopés (valeurs nominales de 1,4, 4,5 et 9,3 atomes.nm^{-2}, respectivement). Ensuite, sur la base des résultats obtenus pour ces solides, que nous détaillerons par la suite, seule la faible teneur en cation (environ 1,4 atomes.nm^{-2}) a été retenue pour les imprégnations avec les autres cations.

L'imprégnation à sec est une des méthodes classiquement utilisées pour doper des solides. Elle consiste en l'imprégnation du solide par un volume de solution contenant les cations alcalins ou alcalino-terreux juste nécessaire pour remplir son volume poreux. La concentration de la solution en cation est ajustée pour atteindre la teneur en cation visée sur le solide final. Pour chaque couple solide-cation à déposer, il est donc nécessaire de déterminer le volume de reprise en eau (VRE) du support, correspondant en d'autres termes au volume poreux, et de préparer les solutions d'imprégnation.

Le VRE est déterminé par imprégnation d'une solution de permanganate de potassium : le VRE correspond au volume nécessaire pour obtenir une couleur violet foncé homogène sur l'ensemble de solide (*Cf.* Tableau 4).

Tableau 4 : Volumes de reprise en eau (VRE) des différents supports oxydes.

Solide	**VRE ($mL.g^{-1}$)**
γ-Al_2O_3	0,67
TiO_2	0,42
ZrO_2	0,52

Les quantités de réactifs utilisées pour la préparation des solutions d'imprégnation sont détaillées en Annexe 3. Pour les cations alcalins, le précurseur utilisé est l'hydroxyde correspondant, soit la soude, la potasse et l'hydroxyde de césium. Des précurseurs nitrates ont été utilisés pour les cations alcalino-terreux.

La solution est ensuite ajoutée goutte à goutte sur le solide en mouvement dans un drageoir tournant (*Cf*. Figure 5 A). Après l'imprégnation, une phase de maturation de 3h est mise en œuvre dans un dessiccateur humide afin de permettre à la solution de diffuser dans le solide (*Cf*. Figure 5 B). Enfin les solides sont séchés et calcinés. Le séchage s'effectue à 90°C pendant 3h et la calcination à 350°C pendant 45 minutes. Cette étape de calcination permet l'élimination d'eau, voire la décomposition du précurseur dans le cas des nitrates. Les étapes de séchage et calcination sont réalisées dans un four tubulaire (*Cf*. Figure 5 C) à VVH constante (Vitesse Volumique Horaire) de 5000 h^{-1} pour tous les solides et donc sous débit d'air variable étant donné que les solides ne présentent pas les mêmes DRT (Densité de Remplissage à l'état Tassé).

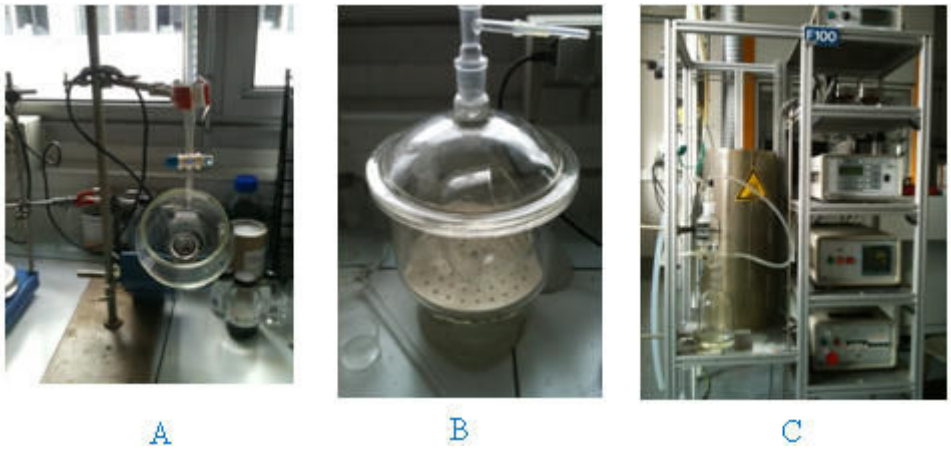


Figure 5 : A :Dispositif de détermination du volume de reprise en eau (VRE) et d'imprégnation ; B : Dispositif de maturation ; C : Dispositif de séchage et calcination.

Pour les solides imprégnés, les teneurs en cations visées et celles mesurées par analyse ICP-AES, ainsi que la surface spécifique de chaque solide sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Teneurs d'imprégnation visées et mesurées pour chaque cation, surfaces spécifiques S_{BET} et phases cristallines de chaque solide.

Solide	**Cation**	**Teneur visée lors de la préparation (atomes.nm^{-2})**	**Teneur mesurée par ICP-AES (atomes.nm^{-2})**	**Ecart imprégnation (%)**	**S_{BET} (m^2.g^{-1})**
γ-Al_2O_3	-	-	-	0	241
γ-Al_2O_3	Na^+	1,5	1,42	5,3	234
γ-Al_2O_3	Na^+	5,28	4,56	13,6	207
γ-Al_2O_3	Na^+	12,76	9,36	26,6	137
γ-Al_2O_3	K^+	1,51	1,39	7,9	230
γ-Al_2O_3	K^+	5,29	4,55	13,9	212
γ-Al_2O_3	K^+	12,74	9,30	27	150
γ-Al_2O_3	Cs^+	1,52	1,39	8,5	220
γ-Al_2O_3	Mg^{2+}	1,50	1,42	5,3	232
γ-Al_2O_3	Ca^{2+}	1,50	1,47	2	237
ZrO_2	-	-	-	0	157
ZrO_2	Na^+	1,51	1,45	3,9	123
ZrO_2	K^+	1,48	1,42	4	125
ZrO_2	Cs^+	1,49	1,48	0,7	121
ZrO_2	Mg^{2+}	1,50	1,44	4	127
ZrO_2	Ca^{2+}	1,51	1,42	5,9	101
TiO_2	-	-	-	0	162
TiO_2	Na^+	1,50	1,45	3,3	151

Les diffractogrammes obtenus pour les alumines dopées sont présentés sur la Figure 6, la Figure 7 et la Figure 8. Les diffractogrammes obtenus pour ZrO_2 et TiO_2 en fonction du dopage sont présentés respectivement sur la Figure 9 et la Figure 10. Ces résultats montrent que le dopage n'impacte pas la nature du support jusqu'à une certaine limite. En effet, au-delà d'une certaine quantité de cations, la formation de nouvelles phases cristallines est observée. Il s'agit probablement de la conséquence d'une dissolution partielle de la surface au contact de la solution d'imprégnation. La plus forte basicité de la potasse par rapport à la soude entraîne également une dissolution du support et la recristallisation d'une autre phase que l'alumine dès des teneurs en dopant plus faibles.[5]

En effet, la phase Na_2CO_3 a été observée sur l'alumine fortement dopée par du sodium (*Cf.* Figure 6) et la phase $KAlCO_4.H_2O$ a été observée sur l'alumine moyennement et fortement dopée par du potassium (*Cf.* Figure 7).

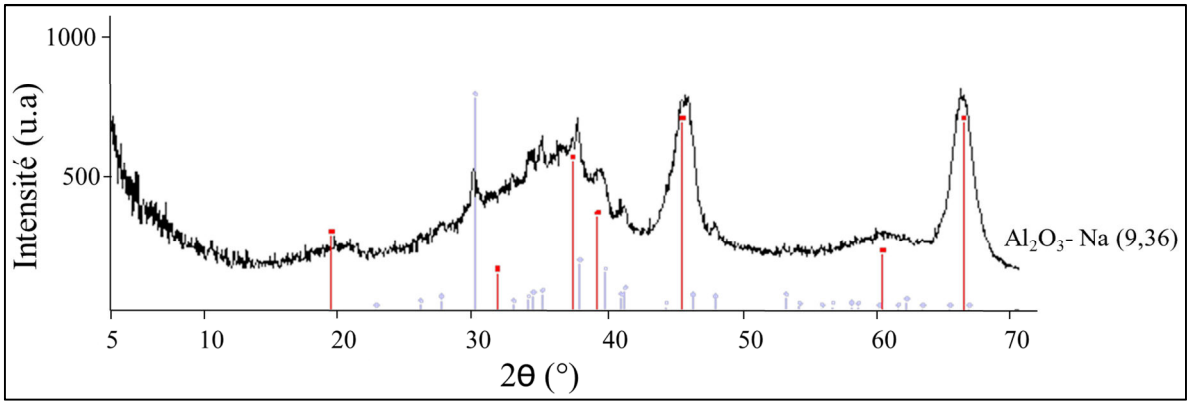


Figure 6 : Diffractogramme de rayons X sur poudre de l'alumine fortement dopée par du sodium. (diffractogramme de référence, en rouge : fiche JCPDS n° 00-010-0425 – alumine gamma ; en bleu clair : fiche JCPDS n° 00-055-0503 – Na_2CO_3).

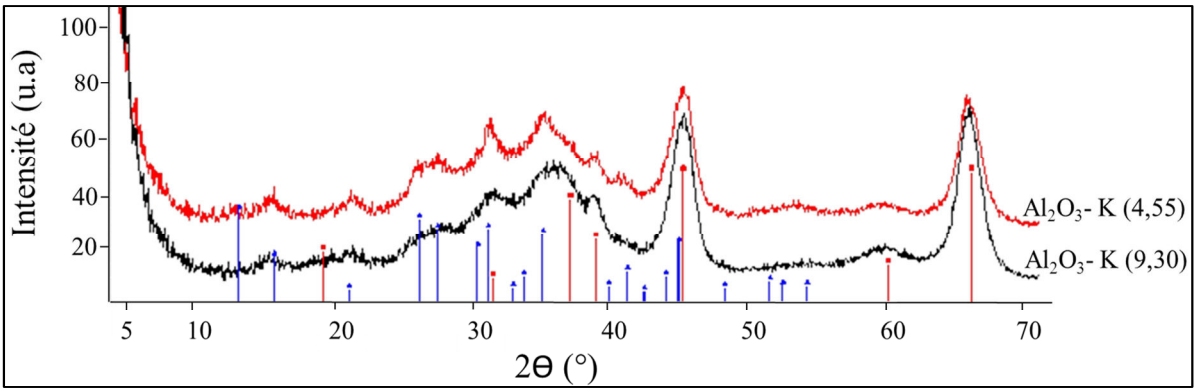


Figure 7 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre des alumines moyennement et fortement dopées par du potassium (teneur en potassium en atomes.nm^{-2}). (diffractogramme de référence, en rouge : fiche JCPDS n° 00-010-0425 – alumine gamma ; en bleu : fiche JCPDS n° 00-022-0791 – $KAlCO_4.H_2O$).

Cet impact est limité pour les solides aux faibles taux de dopage (< 2 atomes.nm^{-2}) pour lesquels la variation de surface spécifique n'est pas significative car contenue dans l'incertitude de mesure (~+/-5%). La DRX sur ces solides montre que seule la phase du support de départ est observée (*Cf.* Figure 8, Figure 9 et Figure 10).

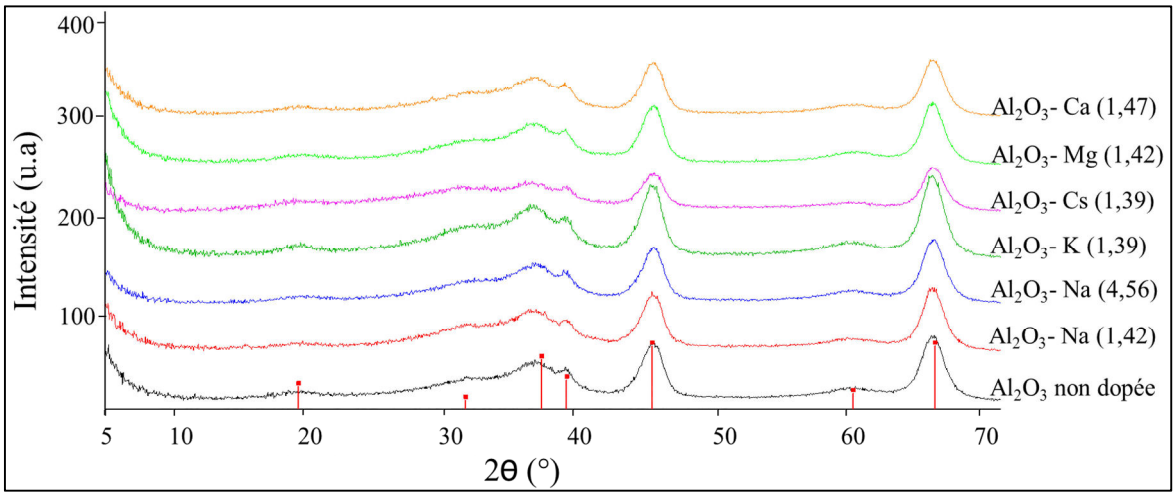


Figure 8 : Diffractogrammes des alumines (teneurs en atomes.nm^{-2}) faiblement dopés et moyennement dopée par du sodium (diffractogramme de référence : fiche JCPDS n° 00-010-0425 – alumine gamma).

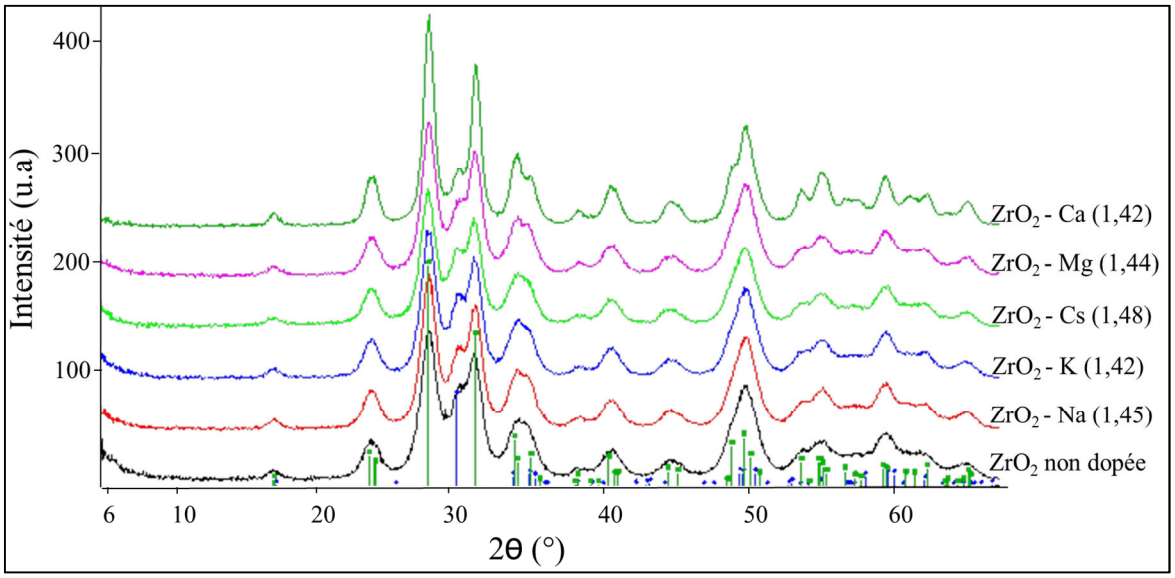


Figure 9 : Diffractogrammes des zircones (teneurs en atomes.nm^{-2}) faiblement dopées. (références, en vert : fiche JCPDS n° 00-037-1484 – ZrO_2 monoclinique ; en bleu : fiche JCPDS n° 04-007-0952 - ZrO_2 tetragonale).

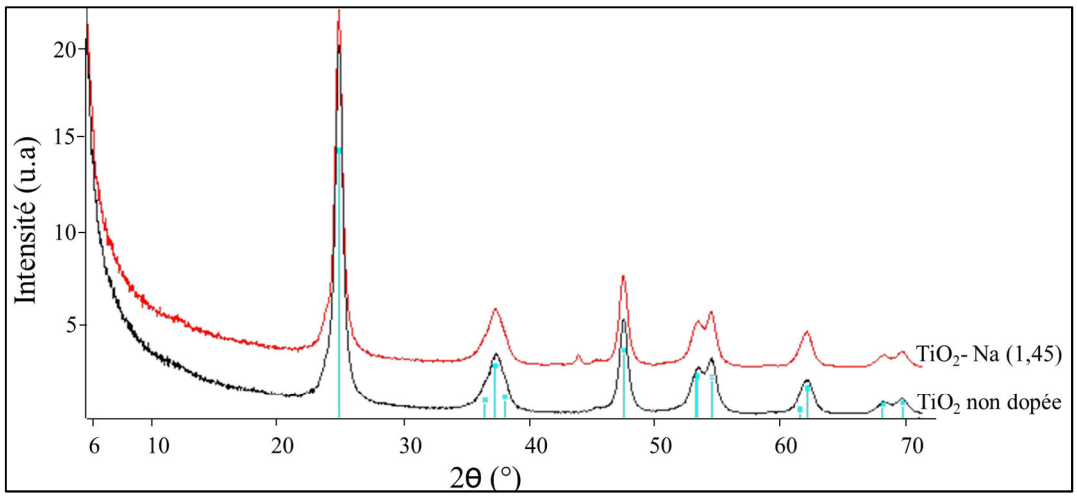


Figure 10 : Diffractogrammes du TiO_2 non dopé et du TiO_2 faiblement dopé par du sodium. (diffractogramme de référence, en bleu : fiche JCPDS n° 04-013-5313 – anatase).

Par ailleurs, ces imprégnations entrainent une diminution de la surface spécifique des supports, qui s'accentue fortement pour les plus fortes teneurs en cations (cas des alumines dopées par Na^+ et K^+, *Cf.* Figure 11).

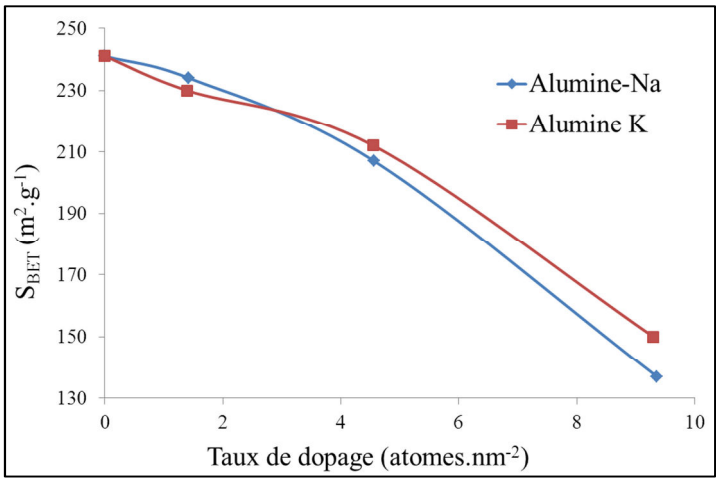


Figure 11 : Variation de la surface spécifique des alumines en fonction du taux de dopage en Na^+ et K^+.

La diminution de la surface spécifique observée à taux de dopage croissant, est également vraisemblablement liée à la dissolution partielle des phases oxydes et/ou à l'apparition de nouvelles phases cristallines observées par DRX.

2. Etude des sites de surface

Afin de préciser le mode d'interaction de la molécule de COS avec les surfaces d'oxydes modifiées ou non, nous avons cherché dans un premier temps à caractériser la surface des matériaux, à déterminer la nature des espèces présentes à la surface des solides et à étudier leur caractère acido-basique. Plusieurs types de groupements sont attendus à la surface des oxydes :

- Les groupements hydroxyles (OH) qui peuvent être de type I, II ou III selon le nombre d'atomes du métal qui se lient à l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle. Ces groupements peuvent être caractérisés par spectroscopie infrarouge (IR).
- Les sites acides de Lewis (LAS) que sont les atomes du métal superficiels présentant des orbitales vacantes dans leur structure électronique. Selon les oxydes, trois types de sites peuvent être présents : les LAS faibles, moyens et forts.

Ces sites peuvent être caractérisés par spectroscopie infrarouge après adsorption de molécules sondes basiques comme le monoxyde de carbone (CO) à basse température[6] ou la pyridine.[7]

- Les atomes d'oxygène exposés à la surface pour lesquels il n'existe pas de méthode de caractérisation simple.

Les solides ont donc été caractérisés par spectroscopie infrarouge (en transmission). Les échantillons sont préparés sous forme de pastilles auto supportées. Préalablement à l'enregistrement des spectres IR, et le cas échéant à l'adsorption des molécules sondes, les solides sont prétraités *in situ* à une température suffisamment élevée (sans excéder la température du changement de phase d'un solide ni celle du prétraitement initial afin de préserver la surface spécifique) afin d'éliminer l'eau et les carbonates résiduels. L'alumine gamma et le l'anatase sont prétraités à 450°C (400°C pour le ZrO_2) sous vide secondaire pendant 10 h. Les intensités des spectres présentés par la suite ont été systématiquement corrigées de la masse et de la surface spécifique des échantillons. Le dispositif infrarouge mis en œuvre est présenté en détail en Annexe 4.

2.1 Caractérisation des supports

2.1.1 Étude des groupements hydroxyles de surface

La Figure 12 représente les spectres IR des trois oxydes non dopés dans la zone de vibration ν_{OH} des groupements hydroxyles.

Les massifs sont multi-composants. La position des différentes bandes et leur attribution à partir de la littérature, déjà présentées dans le chapitre précédent,[8,9,10] sont rappelées dans le Tableau 6.

Comme précisé dans le chapitre précédent, le caractère basique des groupements OH de surface est lié à la disponibilité des deux doublets non liants de l'oxygène : ainsi un groupement μ_1-OH est plus basique qu'un groupement μ_2-OH, alors que les groupements μ_3-OH sont considérés comme les plus acides (acidité au sens de Brönsted). En effet, dans ce dernier type de site de surface, les liaisons entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène sont affaiblies par les trois liaisons entre l'atome d'oxygène et les trois centres métalliques. Cette différence de force de liaison entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène des groupements OH explique la différence en terme de valeur des nombres d'onde des bandes d'absorption correspondantes, représentatives de la force de la liaison O-H.[11]

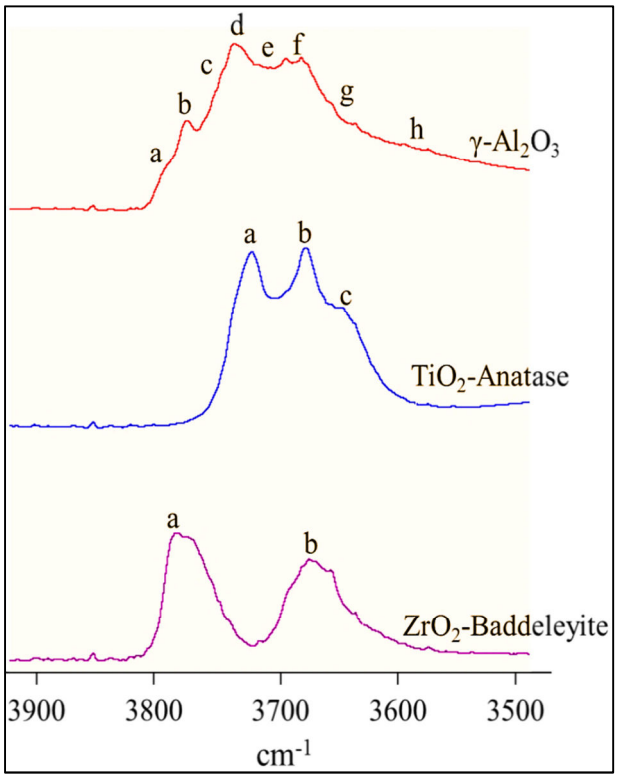


Figure 12 : Spectres infrarouge des solides prétraités en température dans la région des ν_{OH} et indexation des différentes composantes des groupements hydroxyles.

Tableau 6 : Attribution des groupements hydroxyles de surface indexés sur la Figure 12.[8,9,10]

Solide		Position des bandes	Attribution
γ-Al_2O_3	a	3793 cm^{-1}	μ_1-OH Al_{IV} (110)
	b	3776 cm^{-1}	μ_1-OH Al_{VI} (100)
	c	3747 cm^{-1}	μ_2-OH Al_{VI} (111)
	d	3732 cm^{-1}	μ_1-OH Al_V (110) ou μ_2-OH Al_V (111)
	e	3702 cm^{-1}	μ_1-OH Al_{VI} (111)
	f	3682 cm^{-1}	μ_2-OH Al_{VI} (110)
	g et h	3651 et 3590 cm^{-1}	μ_3-OH Al_{VI} (100)
TiO_2 Anatase	a	3724 cm^{-1}	μ_1-Ti_V-OH (001)
	b	3672 cm^{-1}	μ_1-Ti_V-OH (110)
	c	3645 cm^{-1}	μ_2-Ti_{VI}-OH (100)
ZrO_2 baddeleyite	a	3784 cm^{-1}	μ_1-OH
	b	3668 cm^{-1}	μ_2-OH

En effet, dans les conditions opératoires mises en œuvre où on limite les liaisons hydrogène, les nombres d'onde varient dans le sens :

$$\mu_1\text{-OH} > \mu_2\text{-OH} > \mu_3\text{-OH}$$

Les trois oxydes possèdent des contributions de type μ_1-OH et μ_2-OH tandis que l'alumine est le seul oxyde à présenter des μ_3-OH. Ce serait donc le solide le plus acide ou du moins le plus amphotère.

2.1.2 Étude des sites acides de Lewis

Les sites acides de surface des solides non dopés ont été caractérisés par adsorption de CO à 77 K. Les zones de vibration de la liaison C-O des spectres soustraits des oxydes après adsorption de plusieurs pulses de CO sont présentées sur la Figure 13.

Ces différents massifs ont été déconvolués afin d'estimer les proportions relatives des différents sites pour chaque oxyde considéré. Pour les trois solides, nous observons des bandes d'absorption relatives à l'adsorption de CO sur des sites acides de Lewis et des sites de Brönsted. La position de la bande d'absorption du CO en interaction avec les sites de Brönsted donne une indication sur la basicité des groupements OH.[12] En effet, un groupement OH plus basique possède un atome d'hydrogène ayant une charge partielle positive (δ+) plus importante. Par conséquence, l'interaction de cet atome d'hydrogène avec une molécule de CO sera plus importante, induisant une augmentation de la force de liaison C-O du carbonyle. Cette augmentation est due au renforcement de la liaison C-O par des électrons qui se trouvent sur des orbitales anti-liantes.[6] Les positions des bandes d'absorption relatives aux sites de Brönsted sont 2157, 2167 et 2173 cm^{-1} pour l'alumine, le TiO_2 et le ZrO_2 respectivement. Ceci signifierait que les oxydes se classent en termes de basicité selon l'ordre suivant : γ-Al_2O_3 < TiO_2 < ZrO_2. Ceci est en adéquation avec l'observation de groupements hydroxyles les plus acides (μ_3-OH) sur l'alumine et la tendance observée dans la littérature qui propose une basicité de surface plus élevée du ZrO_2 par rapport aux deux autres supports.[13]

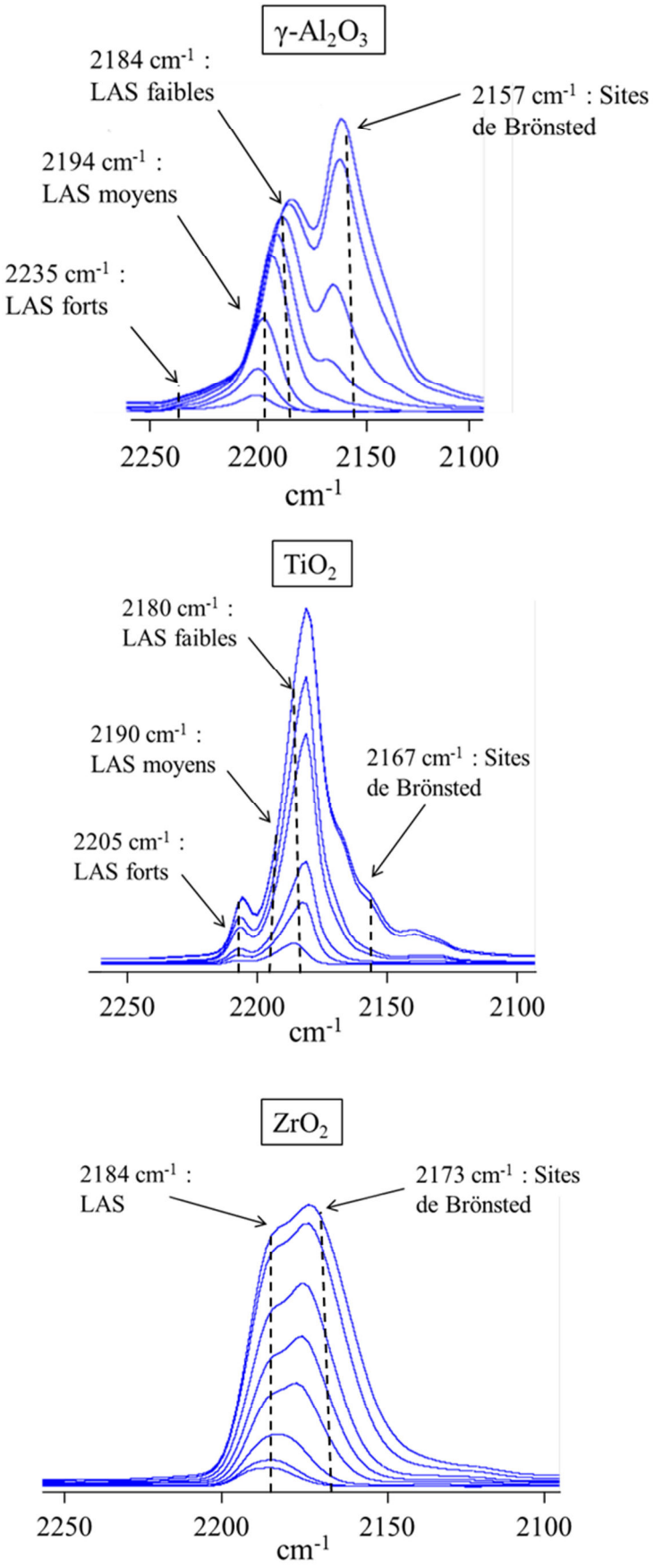


Figure 13 : Spectres infrarouge, soustraits du spectre de l'échantillon activé, montrant l'évolution du signal IR en fonction de l'adsorption croissante du CO sur les supports non dopés. Le dernier spectre représente le spectre à saturation (bandes d'absorption les plus intenses).

Pour le ou les sites acides de Lewis, la position de la ou des bandes d'absorption est également le reflet de la force du site. La dernière orbitale occupée du CO étant une orbitale anti-liante, toute interaction qui attire des électrons de la molécule CO va entraîner un dépeuplement de l'orbitale anti-liante et donc un renforcement de la liaison C-O. La bande se décalera vers les plus hauts nombres d'onde. De fait, la bande située aux plus faibles nombres d'onde correspond à celle du CO phase gaz, suivi de celle du CO physisorbé.[6]

L'attribution des différentes contributions aux bandes d'absorption des sites de Lewis réalisée en se basant sur les données de la littérature pour les différents oxydes est rassemblée dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Attribution des bandes d'absorption IR relatives aux molécules de CO adsorbées sur les sites acides de Lewis pour les trois oxydes considérés.

Solide	**Site**	**Bande d'absorption (cm^{-1})**	**Attribution**	**Références**
γ-Al_2O_3	LAS forts	2235	Al^{3+} tri-coordinés	6,10,14,15,16,17,18
	LAS moyens	2194	Al^{3+} tetra-coordinés	
	LAS faibles	2184	Al^{3+} penta-coordinés	
TiO_2	LAS forts	2205	Ti^{4+} tetra-coordinés	6,18,19
	LAS moyens	2190	Ti^{4+} penta-coordinés	
	LAS faibles	2180	Ti^{4+} penta-coordinés	
ZrO_2	LAS	2184	Zr^{4+} tetra-coordinés	6,8,12,18,19,20

Contrairement à la contribution unique des sites acides de Brönsted en interaction avec les molécules de CO observée sur les trois oxydes, selon les oxydes, il est possible de distinguer plusieurs contributions de type acide de Lewis : trois pour Al_2O_3 et pour TiO_2.

Le plus faible nombre de bandes pour ZrO_2 comparativement à γ-Al_2O_3 et TiO_2 pourrait s'expliquer par un recouvrement des bandes. Ceci a été déjà observé dans la littérature sur cet oxyde pour des températures de prétraitement proche de 450°C.[6] Ce recouvrement pourrait être attribué au moins en partie à l'effet de la rétrodonation. En fait, le zirconium est un atome ayant dans sa structure électronique des orbitales d partiellement remplies (ce qui n'est pas le cas de l'aluminium). Il est donc possible pour ces atomes, une fois une molécule de CO coordinée, de retransmettre une partie de la densité électronique vers le CO entraînant ainsi une diminution de la force de la liaison C-O. Par conséquence, les bandes d'absorption du CO seront affaiblies et pourront se chevaucher sans que cela signifie forcément que tous les sites ont la même force. Cette rétrodonation dépend de la densité

électronique de l'atome du métal, elle est donc plus importante pour le ZrO_2 puisqu'il possède une couche électronique supplémentaire par rapport au TiO_2 expliquant ainsi l'élargissement de la bande d'absorption des sites acides de Lewis sur le ZrO_2. Une autre explication serait de considérer que le ZrO_2 ne présente que des sites acides de Lewis moyens et faibles et aucun site acide de Lewis fort. Ceci serait cohérent avec le fait que le ZrO_2 a été traité à une température plus faible (400°C) que l'alumine et le TiO_2 (450°C), ce qui serait susceptible de défavoriser la formation de sites acides de Lewis et notamment des sites les plus forts.

2.1.3 Autres fonctions

A part les hydroxyles de surface, les spectres infrarouge des solides activés ne présentent aucune autre bande dans la région de 1200 à 2800 cm^{-1} sauf celui du TiO_2 pour lequel deux bandes à 1366 et 2354 cm^{-1} ont été observées (*Cf.* Figure 14).

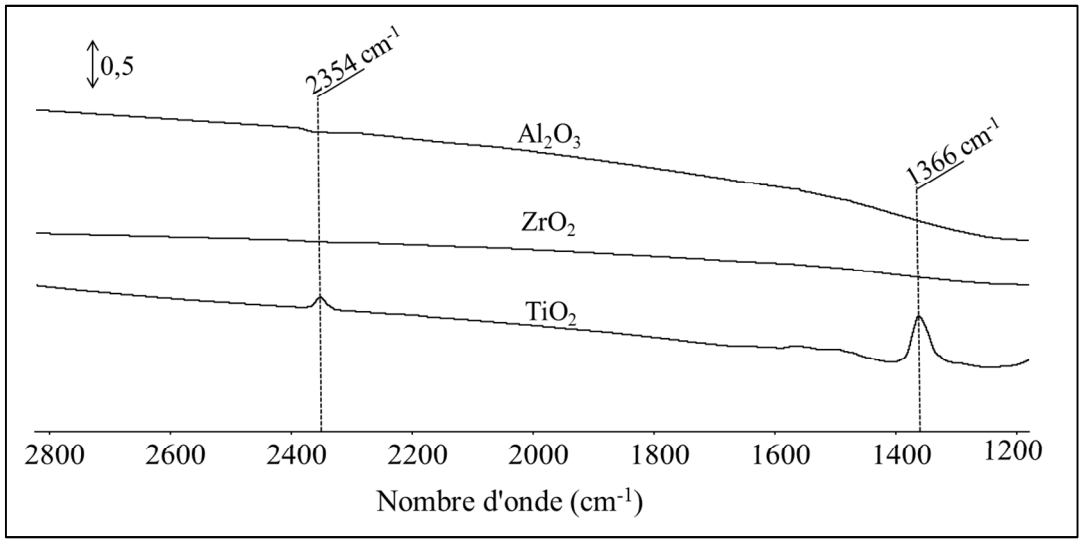


Figure 14 : Spectres infrarouge des solides activés, dans la région 1200-2800 cm^{-1}.

Ce solide présente du SO_3 comme impureté (0,6%). Or, la présence d'une bande à 1370 cm^{-1}, similaire à celle observée dans le spectre du TiO_2, est effectivement rapportée dans un étude de la littérature, apparaissant après ajout de $(NH_4)_2SO_4$ sur un échantillon de TiO_2 suivi d'une calcination à 450°C. La bande observée dans notre cas à 1366 cm^{-1} pourrait donc être attribuée à une espèce formée à partir de SO_3. La bande d'absorption à 2354 cm^{-1} pourrait être attribuée à une interaction du Ti^{3+} avec le CO formé à partir du CO_2 lors du prétraitement.[21]

2.2 Evolution des propriétés de surface après dopage

L'ajout de cations alcalins ou alcalino-terreux à la surface des oxydes a pour but d'exalter leur basicité. Cet effet devrait dépendre de la quantité ainsi que de la nature du cation ajouté. Les modifications des propriétés acido-basiques de la surface sont induites par les interactions du dopant avec les sites superficiels de l'oxyde.

Afin de préciser ces interactions, il convient dans un premier temps d'étudier l'influence de la teneur en cation sur les sites de surface. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux modifications induites suite au changement de nature du cation déposé (alcalin ou alcalino-terreux) pour un même taux de dopage.

2.2.1 Impact du dopage

L'effet de la quantité de cation ajoutée a été étudié sur l'alumine dopée pour trois teneurs différentes en sodium ou en potassium. Pour les deux autres supports (ZrO_2 et TiO_2), seule la faible teneur en sodium a été appliquée. Les spectres infrarouge des alumines activées dans la région des ν_{OH} sont présentés sur la Figure 15.

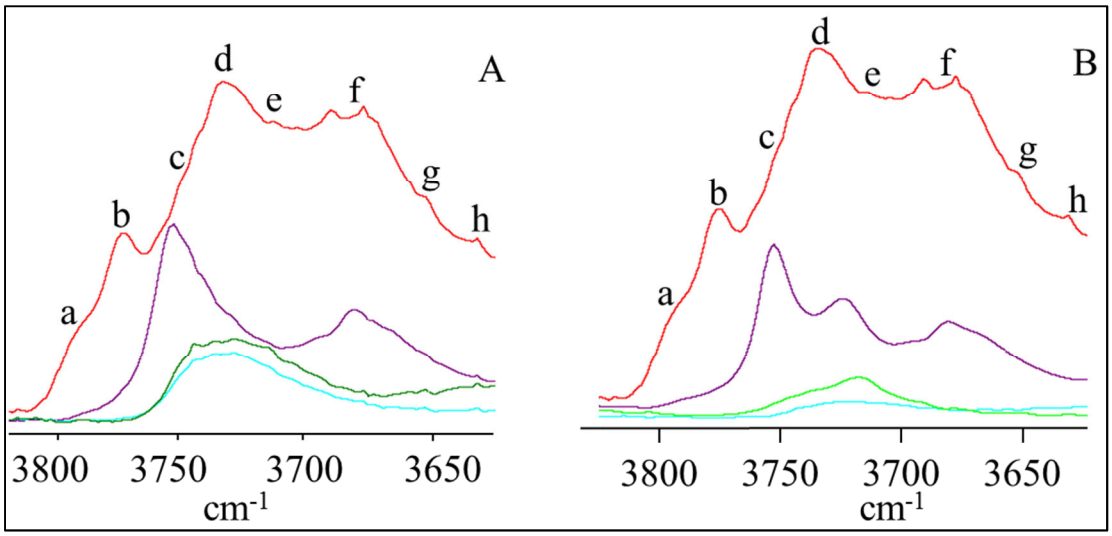


Figure 15 : Spectres infrarouge montrant l'influence du dopage par le sodium (A) et le potassium (B) sur les groupements hydroxyles de surface des alumines. --- : alumine non dopée ; --- : dopage par 1,4 atomes.nm^{-2} ; --- : dopage par 4,5 atomes.nm^{-2} ; --- : dopage par 9,3 atomes.nm^{-2}.

Le dopage entraîne une forte baisse de la quantité totale de groupements OH et ce quelle que soit leur nature. Ceci est attribué à la réaction acido-basique entre les ions HO^- en solution et les atomes d'hydrogène des groupements hydroxyles de surface au moment de l'imprégnation :

$$Al\text{-}OH + M^+,HO^- \rightarrow Al\text{-}O^-,M^+ + H_2O \ (M : Na, K)$$

La densité électronique autour du doublet des atomes d'oxygène sera donc renforcée suite à l'interaction avec les cations Na^+ ou K^+, plus électropositifs que l'hydrogène, ce qui rend les atomes d'oxygène adjacents et les groupements hydroxyles voisins plus basiques.

Il est difficile d'interpréter séparément la variation des intensités des différents types de groupements OH (μ_1, μ_2 et μ_3) dans la mesure où on ne connaît pas leur coefficient d'extinction molaire. Par ailleurs, dans le cas des groupements μ_1-OH, la littérature propose que leurs bandes à 3793 et/ou à 3776 cm^{-1} avant de disparaître se déplaceraient à 3752 cm^{-1}.[2] Enfin, selon leur accessibilité, les atomes d'hydrogène de surface pourraient être plus ou moins facilement neutralisés. En effet, les μ_1-OH sont plus exposés que les μ_3-OH qui se trouvent dans des zones à caractère concave, ce qui favoriserait leur neutralisation même pour un faible taux de dopage bien qu'ils soient plus basiques et donc *a priori* moins réactifs que les μ_3-OH (*Cf.* Figure 16).[22,23]

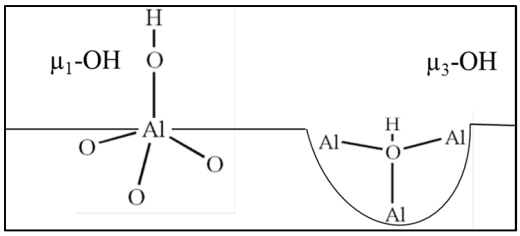


Figure 16 : Exposition des hydrogènes de surface sur des μ_1-OH et des μ_3-OH.

Pour les deux autres supports, les spectres infrarouge dans la région ν_{OH} obtenus pour ZrO_2 non dopé et dopé par du sodium sont présentés sur la Figure 17 et ceux du TiO_2 non dopé et du TiO_2 dopé par du sodium sur la Figure 18.

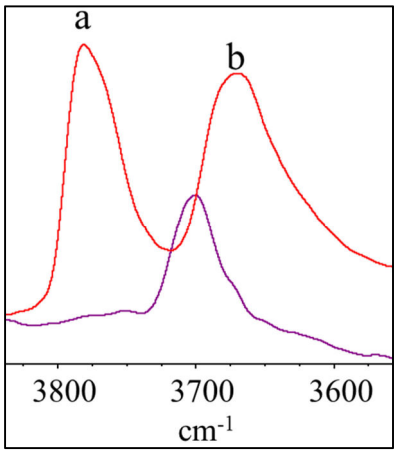


Figure 17 : Spectres infrarouge montrant l'influence du dopage par le sodium sur les groupements hydroxyles de surface du ZrO_2. --- : ZrO_2 non dopée ; --- : dopage par 1,4 atomes.nm^{-2}.

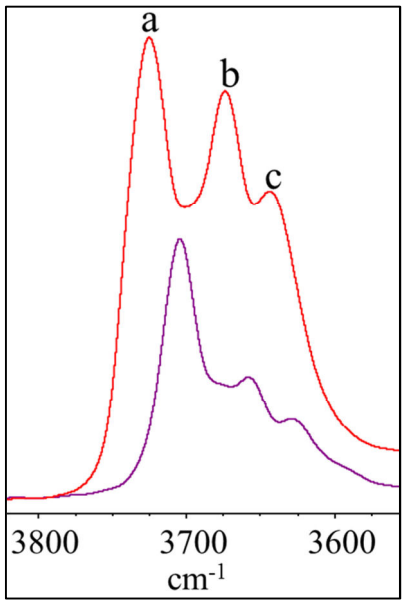


Figure 18 : Spectres infrarouge montrant l'influence du dopage par le sodium sur les groupements hydroxyles de surface du TiO_2. --- : TiO_2 non dopée ; --- : dopage par 1,4 atomes.nm^{-2}.

Comme pour l'alumine, les groupements hydroxyles des deux supports sont aussi perturbés suite au dopage par du sodium (1,4 atomes.nm^{-2}) et leur quantité est réduite. Pour le ZrO_2 nous remarquons la disparition de deux bandes d'absorption à 3784 cm^{-1} (a) attribuée aux groupements μ_1-OH et celle à 3668 cm^{-1} (b) attribuée aux groupements μ_2-OH. Ces deux types de groupement hydroxyle semblent réagir avec le dopant et la bande d'absorption à 3701 cm^{-1} pourrait être attribuée à une nouvelle interaction des OH avec le cation expliquant ainsi son décalage. Dans le cas du TiO_2, nous observons la disparition de la bande d'absorption à 3724 cm^{-1} (a) attribuée aux groupements μ_1-OH et la diminution de l'intensité des bandes d'absorption à 3672 cm^{-1} (b) et 3645 cm^{-1} (c) attribuées aux groupements μ_1-OH et μ_2-OH respectivement.

Par ailleurs, le spectre infrarouge de l'échantillon activé du TiO_2 dopé par du sodium montre la disparition des bandes d'absorption à 1366 et 2354 cm^{-1} observées sur le solide non dopé. Les spectres infrarouge dans la région 1200-2800 cm^{-1} des deux échantillons activés sont reportés sur la Figure 19.

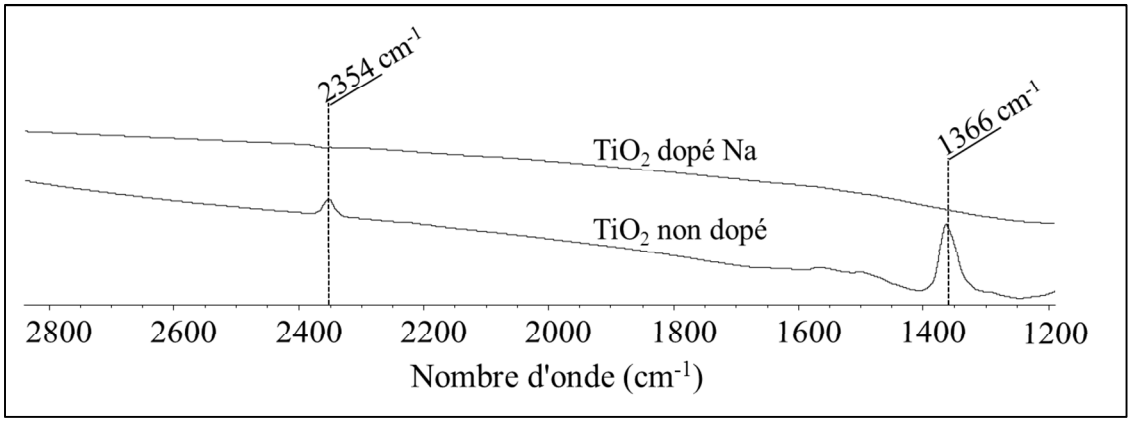


Figure 19 : Spectres infrarouge des échantillons activés du TiO_2 non dopé et du TiO_2 dopé par du sodium (1,4 atomes.nm^{-2}).

L'espèce formée à partir du SO_3 et responsable de l'apparition de la bande d'absorption à 1366 cm^{-1} a probablement été dissoute suite à la mise en solution de l'échantillon lors de l'imprégnation. Le dopage pourrait aussi empêcher la formation des espèces Ti^{3+}, d'où la disparition de la bande d'absorption à 2354 cm^{-1}.

Les spectres après adsorption de CO soustraits du spectre de référence de l'échantillon après activation thermique, caractéristique des bandes de vibration ν_{CO} sont présentés sur la Figure 20 pour les alumines non dopée et dopées par Na^+. Des résultats similaires sont obtenus après adsorption du CO sur les alumines dopées par le potassium et sur les autres supports dopés par du sodium.

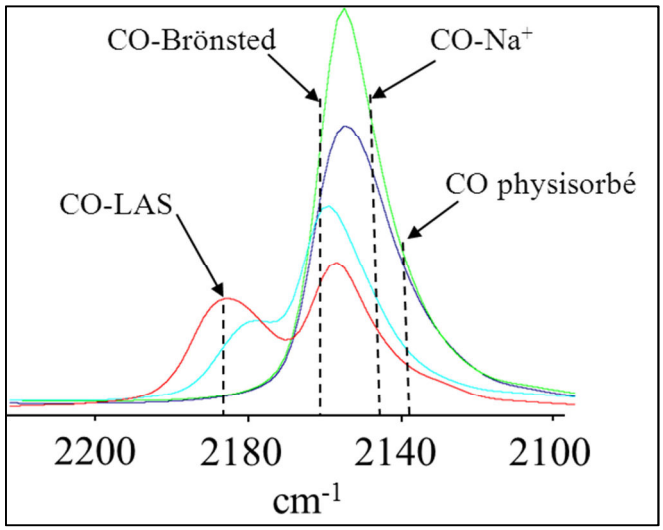


Figure 20 : Spectres infrarouge soustraits (du spectre de l'échantillon activé) à saturation. Zone d'interaction du CO avec les LAS et les sites de Brönsted. --- : alumine non dopée ; --- : dopage par 1,4 atomes.nm^{-2} ; --- : dopage par 4,5 atomes.nm^{-2} ; --- : dopage par 9,3 atomes.nm^{-2}.

L'introduction de sodium, même à faible teneur, entraîne la disparition des sites acides de Lewis forts et une diminution de l'intensité de la bande d'absorption du CO en interaction avec les sites de Lewis moyens et faibles. La signature de l'interaction du CO avec ces sites disparait complètement pour le solide fortement dopé. Ces résultats montrent clairement que l'addition de cation entraîne l'empoisonnement des sites acides de Lewis de surface, ou du moins empêche leur formation et entraîne ainsi une diminution du caractère acide de l'alumine. En effet, lors de l'imprégnation, la surface du support est dans son état « complètement hydraté ». Il ne peut donc pas exister de site acide de Lewis, l'ensemble des sites de surface étant hydraté. Ces sites se formeraient donc lors de la calcination à 350°C par condensation de groupements hydroxyles voisins. Dans le cas des solides dopés, la présence de cations empêcherait la formation de ces sites probablement par stabilisation des groupements OH. Ce point sera de nouveau abordé dans le Chapitre V Section 4 dédié à l'étude de l'adsorption de COS sur les solides dopés.

L'effet du dopage sur les sites de Brönsted ne peut pas être évalué directement sur les spectres mesurés à saturation. En effet, le monoxyde de carbone interagit également avec le sodium cationique (ν_{CO} = 2151 cm^{-1}) générant l'apparition d'une bande d'absorption IR très proche de celle associée au CO en interaction avec les sites de Brönsted (contribution à 2157 cm^{-1} sur l'alumine non dopée), ce qui explique que l'intensité de la bande à 2150 cm^{-1} croît avec la teneur en sodium. Afin de suivre l'évolution de ces bandes séparément, une décomposition des bandes des spectres mesurés à saturation a été appliquée avec le logiciel OMNIC.[24] Le modèle de décomposition appliqué prend en compte la présence de bandes

d'absorption générées par l'interaction du CO avec les sites acides de Lewis, les sites de Brönsted, le sodium et celle attribuée aux molécules de CO physisorbé. Un exemple de décomposition des bandes d'absorption de l'alumine faiblement dopée en sodium est donné sur la Figure 21.

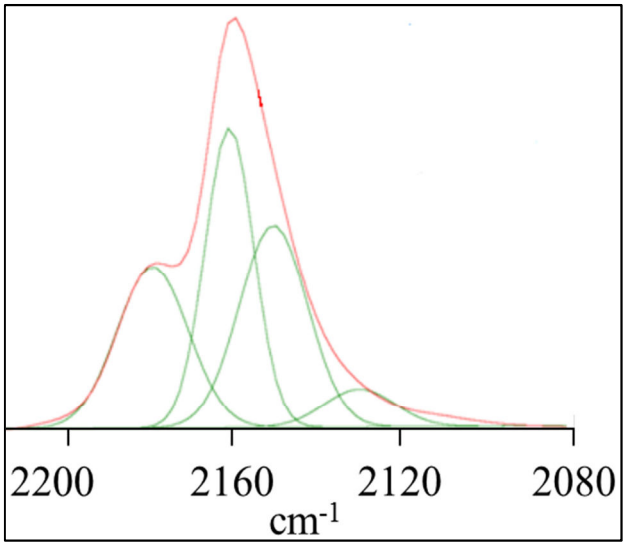


Figure 21 : Modèle de décomposition des bandes d'absorption du spectre de l'alumine dopée par 1,42 atomes Na.m^{-2}.

Les aires des bandes d'absorption obtenues selon ce modèle pour les alumines non dopée et dopée au sodium ou potassium sont présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Aires des bandes issues de la décomposition des spectres (en ua.cm^{-1}.m^{-2}).

Alcalin	**Nombre de cations alcalins (cations.nm^{-2})**	**LAS forts**	**LAS moyens et faibles**	**Sites de Brönsted**	**Interaction CO-Na**	**CO physisorbé**
-	-	10	67	84	0	12
Na	1,42	0	35	72	44	14
Na	4,56	0	14	54	59	10
Na	9,36	0	3	41	72	8
K	1,39	0	42	70	38	18
K	4,55	0	19	51	61	13
K	9,30	0	5	39	80	9

D'après ces résultats, les sites acides de Lewis forts semblent être les premiers sites empoisonnés par l'ajout des cations suivis par les sites de Lewis moyens et faibles, et les sites de Brönsted (*Cf.* Figure 22).

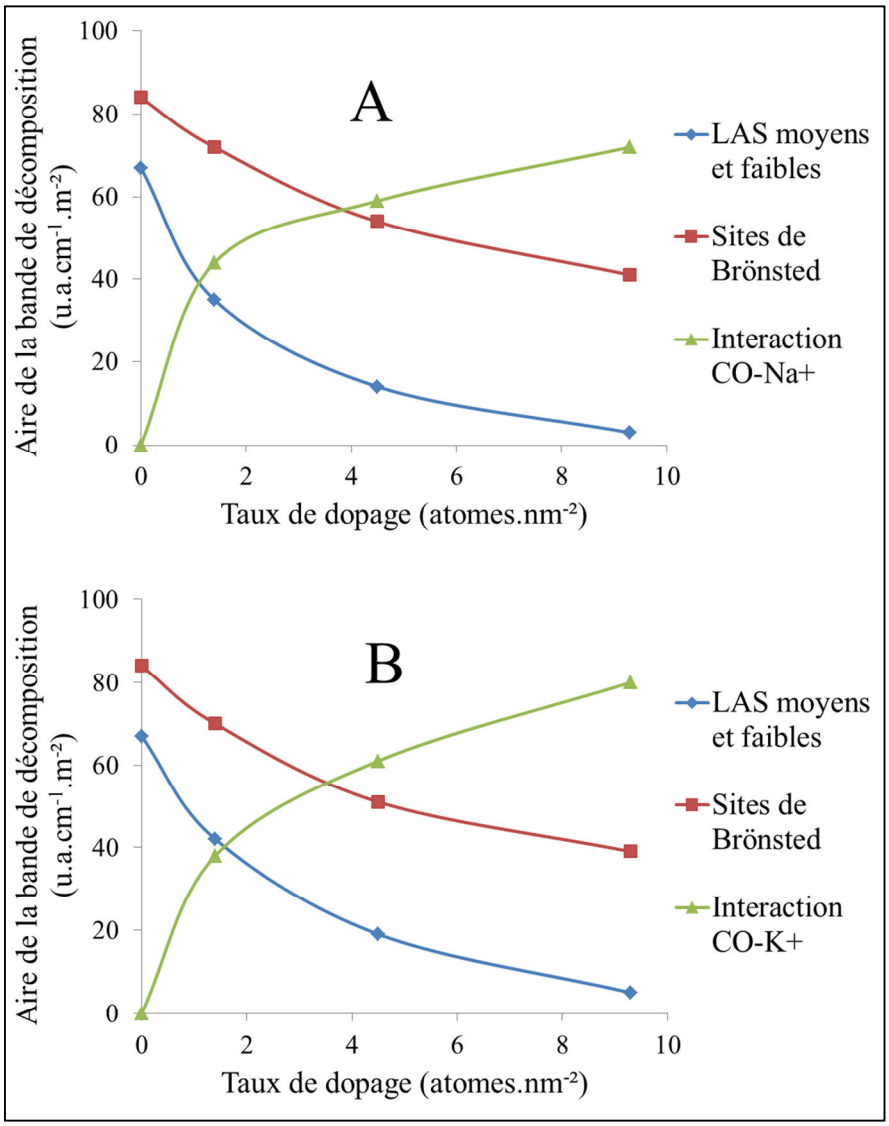


Figure 22 : Evolution des aires des bandes de décomposition sur l'alumine dopée pour trois teneurs en sodium (A) et en potassium (B).

La diminution du nombre des sites de Brönsted est en accord avec les résultats observés au niveau des groupements hydroxyles de surface. En effet, une quantité plus faible de groupements hydroxyles est observée pour les solides dopés. A l'inverse, la quantité de sodium détectée en surface par le CO augmente avec le taux de dopage.

2.2.2 Influence de la nature du cation

La Figure 23 montre les spectres infrarouge à saturation après adsorption du CO sur l'alumine et la zircone dopées pour une même teneur (environ 1,4 atomes.nm^{-2}) en Na^+, K^+, Cs^+, Mg^{2+} et Ca^{2+}. Pour une meilleure visualisation, les spectres des matériaux dopés par des

cations alcalins et ceux des matériaux dopés par des cations alcalino-terreux sont séparés (parties A et B respectivement).

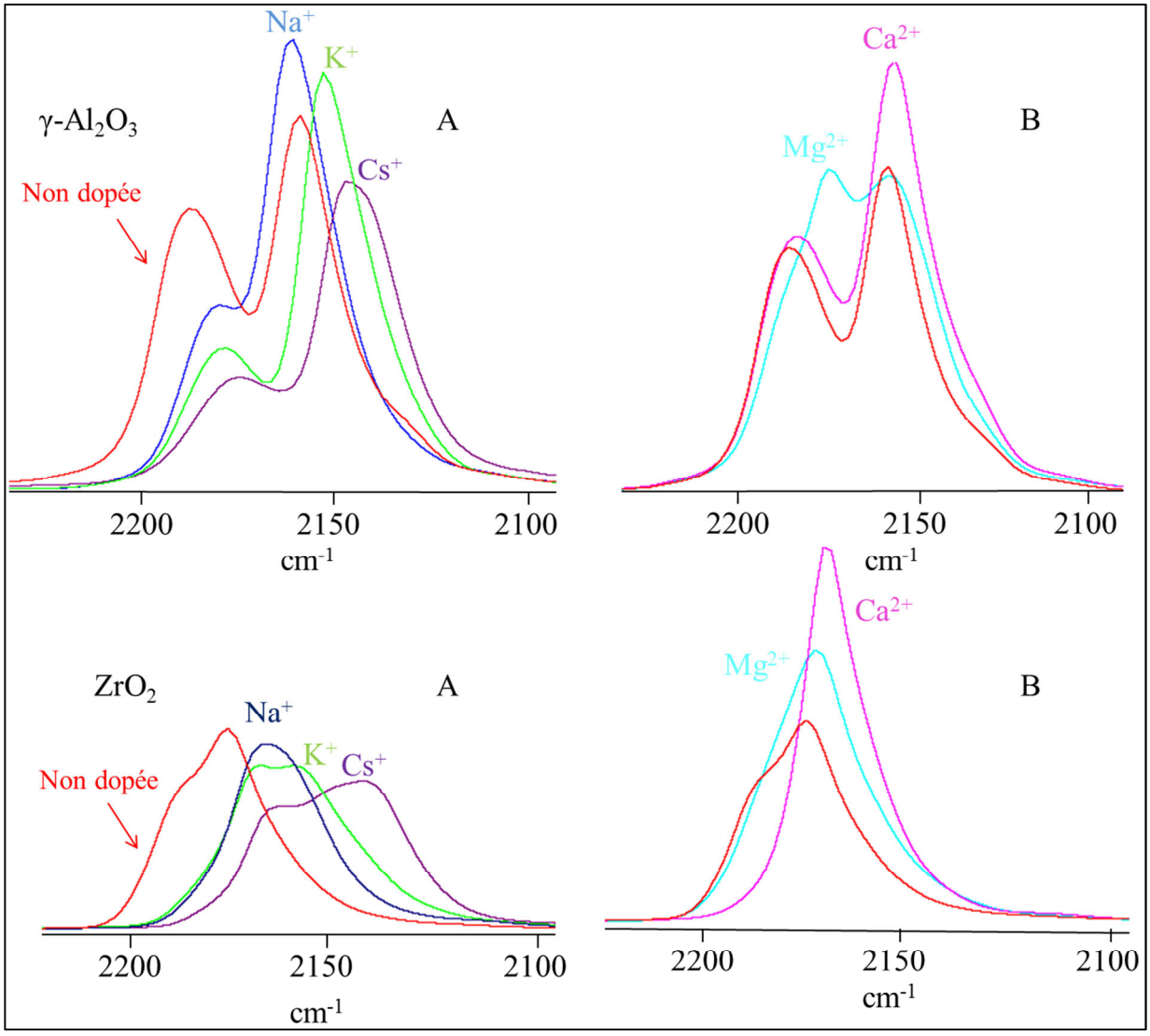


Figure 23 : Influence de la nature du cation utilisé sur le dopage sur les spectres infrarouge soustraits à saturation, zone d'interaction du CO avec les LAS et les sites de Brönsted et avec les cations ;. (A) : --- : support non dopé ; --- : Na^+ ; --- : K^+ ; --- : Cs^+ ; (B) : --- : support non dopé ; --- : Mg^{2+} ; --- : Ca^{2+}.

Les positions des bandes d'absorption du CO en interaction avec les sites acides de Lewis, les sites de Brönsted et les cations obtenues par décomposition sont données dans le Tableau 9. Etant donné que la position de la bande d'absorption du CO en interaction avec le cation varie selon le support notamment pour les cations Mg^{2+} et Ca^{2+}, la position de cette bande d'absorption ainsi que celle du CO en interaction avec les sites de Brönsted ont été déterminées *via* la décomposition des spectres (on cherche le meilleur accord possible entre le spectre expérimental et la convolution de l'ensemble des contributions simulées).

Tableau 9 : Position des contributions ν_{CO} correspondant à la molécule en interaction avec les espèces de surface de l'alumine gamma et du ZrO_2.

Solide	**CO-LAS (cm^{-1})**	**CO-Brönsted (cm^{-1})**	**CO-cation (cm^{-1})**
Al_2O_3 - non dopée	2184	2158	-
$Al_2O_3 – Na^+$	2181	2157	2153
$Al_2O_3 – K^+$	2177	2156	2142
$Al_2O_3 – Cs^+$	2175	2148	2140
$Al_2O_3 – Mg^{2+}$	2184	2153	2157
$Al_2O_3 – Ca^{2+}$	2173	2155	2151
ZrO_2 – non dopé	2185	2171	-
$ZrO_2 – Na^+$	2179	2163	2151
$ZrO_2 – K^+$	2182	2164	2149
$ZrO_2 – Cs^+$	2176	2161	2138
$ZrO_2 – Mg^{2+}$	2182	2170	2169
$ZrO_2 – Ca^{2+}$	2176	2158	2167

Pour les deux oxydes nous constatons un décalage vers les plus petits nombres d'onde de la bande d'absorption associée aux sites acides de Lewis moyens et faibles et pour la bande d'absorption liée aux sites de Brönsted.

L'électropositivité du cation est susceptible de moduler la force de la liaison M-CO par effet inductif ce qui pourrait expliquer le décalage observé sur la bande d'absorption du CO en interaction avec les sites de Lewis moyens et faibles. Ce décalage est donc plus important si le cation introduit est plus électropositif ($Cs^+ > K^+ > Na^+$). Pour un même cation, le décalage observé est plus important pour ZrO_2 que pour l'alumine, traduisant une plus forte interaction entre l'atome de zirconium de surface et le CO.

Pour la bande d'absorption liée à l'interaction du CO avec le cation, la position de la bande est décalée vers les hauts nombres d'onde en passant du Cs^+, au K^+ puis au Na^+ ou du Ca^{2+} au Mg^{2+} pour les cations alcalino-terreux. Le décalage observé sur cette bande d'absorption est probablement en partie dû à l'augmentation de la masse réduite du système ($CO\text{-}M^{x+}$; M : Na, K, Cs, x=1 ou Mg, Ca, x=2), le nombre d'onde étant inversement proportionnel à cette masse réduite :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

avec k la constante de force de la liaison, et μ la masse réduite du couple A-B :

$$\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B}$$

La force de la liaison entre les molécules de CO et les cations présents en surface est plus importante pour les cations divalents (Mg^{2+} et Ca^{2+}). Ceci pourrait expliquer les valeurs plus élevées des nombres d'onde liées à leur interaction avec le CO.

3. Conclusions

Les trois supports (γ-Al_2O_3, TiO_2 Anatase et ZrO_2 Baddeleyite) ont été préparés, caractérisés, mis en forme et imprégnés par des solutions basiques afin de moduler leur basicité. La caractérisation des sites acides de surface en fonction du dopage montre que l'ajout d'un dopant empêche la formation de certains sites acides de surface et que cet effet est accentué avec l'augmentation de la teneur en cation ajouté. L'effet du dopant intervient au niveau de l'échange de certains protons des groupements hydroxyles de surfaces (réactions acide-base), et également par des interactions longues distances entre le cation et les autres groupements OH de surface mises en évidence dans la littérature et par spectroscopie IR.

Par ailleurs, un fort taux de dopage en sodium et un dopage moyen ou fort en potassium entraîne une dissolution partielle du support alumine conduisant à la formation de nouvelles phases cristallines et à une forte baisse de la surface spécifique. De plus, les spectres infrarouge des solides fortement dopés deviennent difficilement exploitables dans la zone caractéristique des vibrations ν_{OH} des groupements OH. Pour la suite, nous avons donc choisi d'éviter les fortes teneurs de dopage, et de considérer des imprégnations et dopages des solides avec la plus faible teneur étudiée (1,4 atomes.nm^{-2}).

4. Références

(1) Ivanov, V. A.; Pieplu, A.; Lavalley, J. C.; Nortier, P. Effect of Sodium Oxide on the Morphology and Basicity of Alumina. *Applied Catalysis A-General* **1995,** *131,* 323-334.

(2) Saad, A. B. M.; Ivanov, V. A.; Lavalley, J. C.; Nortier, P.; Luck, F. Comparative-Study of the Effects of Sodium Impurity and Amorphization on the Lewis Acidity of Gamma-Alumina. *Applied Catalysis A-General* **1993,** *94,* 71-83.

(3) Deng, F.; Wang, G. X.; Du, Y. R.; Ye, C. H.; Kong, Y. H.; Li, X. D. H-1 MAS and H-1{Na-23} Double Resonance NMR Studies on the Modification of Surface Hydroxyl Groups of Gamma-Alumina by Sodium. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1997,** *7,* 281-290.

(4) Boumaza, A.; Favaro, L.; Ledion, J.; Sattonnay, G.; Brubach, J. B.; Berthet, P.; Huntz, A. M.; Roy, P.; Tetot, R. Transition Alumina Phases Induced by Heat Treatment of Boehmite: An X-Ray Diffraction and Infrared Spectroscopy Study. *Journal of Solid State Chemistry* **2009,** *182,* 1171-1176.

(5) Burk, P.; Tamp, S. A Theoretical Study of Gas-Phase Basicities and Proton Affinities of Alkali Metal Oxides and Hydroxides. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2003,** *638,* 119-128.

(6) Hadjiivanov, K. I.; Vayssilov, G. N. Characterization of Oxide Surfaces and Zeolites by Carbon Monoxide As an IR Probe Molecule. *Advances in Catalysis* **2002,** *47,* 307-511.

(7) Ren, B.; Wu, D. Y.; Tian, Z. Q. Chapter 10 - In-Situ Raman Spectroscopic Studies of Pyridine Adsorption on Different Transition Metal Surfaces. In *In-Situ Spectroscopic Studies of Adsorption at the Electrode and Electrocatalysis*; Sun, S. G., Christensen, P. A., Wieckowski, A., Eds.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2007.

(8) Merle-Mejean, T.; Barberis, P.; Othmane, S. B.; Nardou, F.; Quintard, P. E. Chemical Forms of Hydroxyls on/in Zirconia: An FT-IR Study. *Journal of the European Ceramic Society* **1998,** *18,* 1579-1586.

(9) Arrouvel, C.; Digne, M.; Breysse, M.; Toulhoat, H.; Raybaud, P. Effects of Morphology on Surface Hydroxyl Concentration: a DFT Comparison of Anatase TiO_2 and Gamma-Alumina Catalytic Supports. *Journal of Catalysis* **2004,** *222,* 152-166.

(10) Liu, X. S.; Truitt, R. E. DRFT-IR Studies of the Surface of Gamma-Alumina. *Journal of the American Chemical Society* **1997,** *119,* 9856-9860.

(11) Vanveen, J. A. R. A Method for the Quantitative-Determination of the Basic Hydroxyl-Groups on An Alumina Surface. *Journal of Colloid and Interface Science* **1988,** *121,* 214-219.

(12) Morterra, C.; Cerrato, G.; Di Ciero, S. IR Study of the Low Temperature Adsorption of CO on Tetragonal Zirconia and Sulfated Tetragonal Zirconia. *Applied Surface Science* **1998,** *126,* 107-128.

(13) Bachelier, J.; Aboulayt, A.; Lavalley, J. C.; Legendre, O.; Luck, F. Activity of Different Metal-Oxides Towards COS Hydrolysis - Effect of SO2 and Sulfation. *Catalysis Today* **1993,** *17,* 55-62.

(14) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. Use of DFT to Achieve a Rational Understanding of Acid-Basic Properties of Gamma-Alumina Surfaces. *Journal of Catalysis* **2004,** *226,* 54-68.

(15) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. Hydroxyl Groups on Gamma-Alumina Surfaces: A DFT Study. *Journal of Catalysis* **2002,** *211,* 1-5.

(16) Tsyganenko, A. A.; Mardilovich, P. P. Structure of Alumina Surfaces. *Journal of the Chemical Society, Fraday Transactions* **1996,** *92,* 4843-4852.

(17) Morterra, C.; Magnacca, G. A Case Study: Surface Chemistry and Surface Structure of Catalytic Aluminas, As Studied by Vibrational Spectroscopy of Adsorbed Species. *Catalysis Today* **1996,** *27,* 497-532.

(18) Parfitt, G. D. Surface Chemistry of Oxides. *Pure and Applied Chemistry* **1976,** *48,* 415-418.

(19) Lahousse, C.; Aboulayt, A.; Maugé, F.; Bachelier, J.; Lavalley, J. C. Acidic and Basic Properties of Zirconia−Alumina and and Zirconia-Titania Mixed Oxides. *Journal of Molecular Catalysis* **1993,** *84,* 283-297.

(20) Yamaguchi, T.; Nakano, Y.; Tanabe, K. Infrared Study of Surface Hydroxyl-Groups on Zirconium-Oxide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1978,** *51,* 2482-2487.

(21) Saur, O.; Bensitel, M.; Saad, A. B. M.; Lavalley, J. C.; Tripp, C. P.; Morrow, B. A. The Structure and Stability of Sulfated Alumina and Titania. *Journal of Catalysis* **1986,** *99,* 104-110.

(22) Chizallet, C.; Digne, M.; Arrouvel, C.; Raybaud, P.; Delbecq, F.; Costentin, G.; Che, M.; Sautet, P.; Toulhoat, H. Insights into the Geometry, Stability and Vibrational Properties of OH Groups on Gamma-Al2O3, TiO2-Anatase and MgO From DFT Calculations. *Topics in Catalysis* **2009,** *52,* 1005-1016.

(23) Chizallet, C.; Costentin, G.; Che, M.; Delbecq, F.; Sautet, P. Infrared Characterization of Hydroxyl Groups on MgO: A Periodic and Cluster Density Functional Theory Study. *Journal of the American Chemical Society* **2007,** *129,* 6442-6452.

(24) OMNIC 7.4.127, Thermo Electron corporation. 2006.

Chapitre III

Adsorption de COS sur des supports oxydes non dopés

Les méthodes d'élimination du COS par les oxydes métalliques basiques consistent principalement en l'adsorption ou l'hydrolyse catalytique du composé.[1,2,3] Cependant, la majorité des études ont été consacrées à la réaction d'hydrolyse, les phénomènes d'adsorption du COS n'ayant été que peu étudiés.[4,5] Or, la plupart des études portant sur l'hydrolyse du COS sur les oxydes propose un mécanisme de réaction de type Langmuir-Hinshelwood avec une adsorption préalable du COS sur le support avant sa réaction avec l'eau elle-même présente en surface.

Une étude approfondie de la réaction d'adsorption est donc primordiale. L'objectif de ce chapitre est d'y contribuer par l'étude de l'interaction du COS avec la surface des trois oxydes sélectionnés, à l'aide de plusieurs techniques expérimentales complémentaires, à savoir la thermogravimétrie et la spectroscopie infrarouge. Il s'agit notamment de clarifier la nature des sites d'adsorption du COS ainsi que les mécanismes associés. Nous chercherons entre autres à corréler les phénomènes d'adsorption aux propriétés physico-chimiques des matériaux. Par ailleurs, l'étude des solides dopés fera l'objet d'un chapitre ultérieur.

1. Evaluation des capacités d'adsorption

Nous avons cherché dans un premier temps à évaluer les capacités d'adsorption des solides de référence, afin de mettre en évidence d'éventuelles différences de réactivité de surface. Les capacités d'adsorption ont été déterminées par thermogravimétrie.

1.1 Technique expérimentale

1.1.1 Description de l'outil

La détermination des capacités d'adsorption des trois oxydes, alumine, oxyde de titane et zircone choisis, a été réalisée sur une thermobalance Rubotherm non symétrique à suspension magnétique.

La thermobalance est associée à un système d'injection de gaz inertes ou réactifs (système de débitmétrie) et de régulation de pression permettant de réaliser des mesures d'adsorption à des pressions comprises entre une dizaine de mbar (vide primaire) jusqu'à pression atmosphérique. Le système d'injection de gaz comporte trois lignes de gaz en parallèle dont une passant par un saturateur (*Cf.* Figure 1) permettant l'introduction d'une

tension de vapeur. L'ensemble de l'équipement est commandé informatiquement à l'aide du logiciel MessPro (Rubotherm) qui permet de programmer les segments de mesure et l'enregistrement des paramètres opératoires au cours du temps (masse, débit, température et pression) une fois l'expérience lancée.

De plus amples détails concernant le système de mesure de la thermobalance sont donnés en Annexe 5.

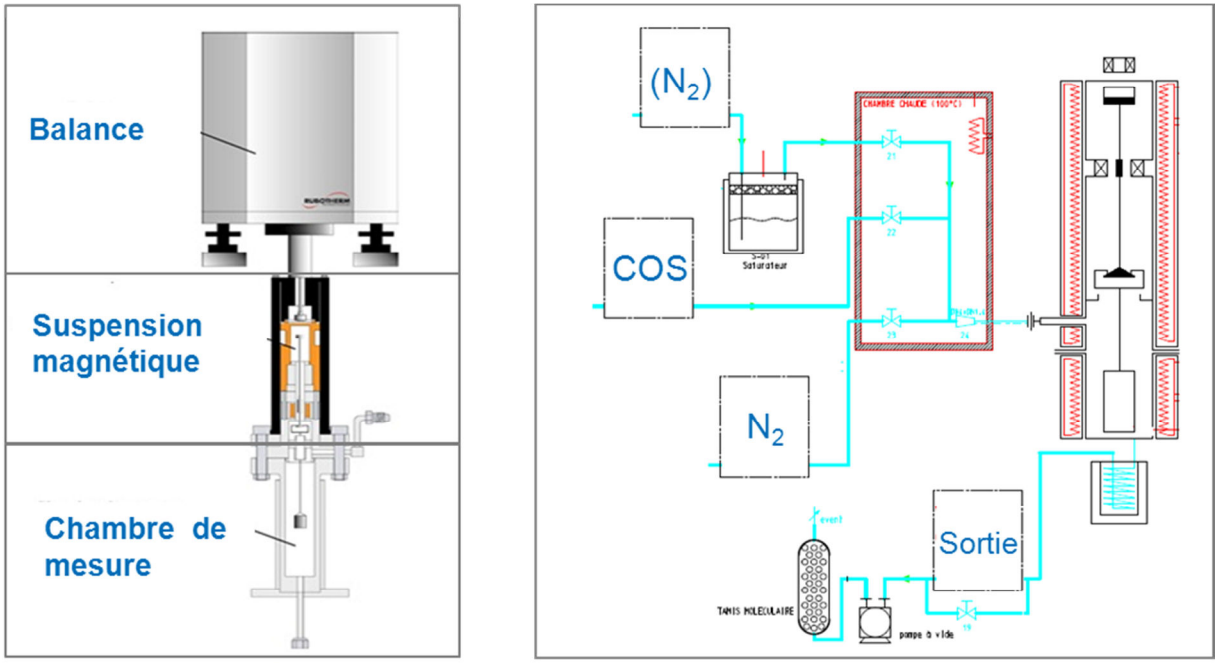


Figure 1 : Représentation schématique de la thermobalance Rubotherm utilisée dans le cadre de l'étude : Schéma de principe (à droite) et schéma fonctionnel (à gauche).

1.1.2 Mise en œuvre d'un test

Le solide est placé dans une nacelle en verre fritté de forme cylindrique avec une hanche permettant son attachement au fil relié au système magnétique de mesure de la masse. La nacelle est ensuite introduite dans le four.

Les expériences d'adsorption du COS ont été réalisées selon l'enchainement suivant :

1- Prétraitement du solide (masse initiale entre 100 et 110 mg) à 250°C sous He (100 mL.min^{-1}) pendant 3h afin d'éliminer l'eau et les carbonates de surface,

2- Refroidissement jusqu'à température ambiante sous flux d'He (100 mL.min^{-1}),

3- Introduction d'un flux de COS (100 mL.min^{-1}) à une pression partielle donnée,

4- Dégazage sous flux d'He (100 mL.min^{-1}) à température ambiante.

L'obtention des différentes pressions partielles en COS a été réalisée par dilution avec de l'hélium (*Cf.* Tableau 1). L'intérêt de réaliser des expériences d'adsorption pour plusieurs pressions partielle en COS sera discuté par la suite.

Tableau 1 : Débits de COS et d'He permettant d'obtenir trois pressions partielles différentes en COS.

Expérience	[COS] (ppmv) avant dilution	D_{COS} ($mL.min^{-1}$)	D_{He} ($mL.min^{-1}$)	[COS] (ppmv) après dilution	P_t (mbar)	**P_{COS} (mbar)**	Facteur de dilution
1	9000	100	0	9000	950	**8,55**	0
2	9000	20	80	1800	950	**1,71**	1/5
3	1000	20	80	200	950	**0,19**	1/45

1.1.3 Exploitation des résultats

Comme il s'agit d'une thermobalance non symétrique, une séquence de référence avec une nacelle vide (un « blanc ») doit être réalisée avant chaque expérience. Ce test permet de corriger les mesures de l'effet de la poussée d'Archimède lié aux variations de la densité des gaz (fonction de la température et de la composition des gaz).

Pour cette mesure à vide, la masse moyenne est calculée pour chaque segment (une température et un type de gaz donné) et est soustraite de la masse de chaque segment de l'expérience d'adsorption, permettant ainsi d'obtenir l'évolution de la masse de l'échantillon. Cette dernière est suivie tout le long de l'expérience (phase d'activation, phase d'adsorption du COS et phase de désorption sous He). La masse de l'échantillon à la fin de la phase d'activation est prise comme point de départ pour le calcul de la quantité de COS adsorbé, qui correspond donc à la différence entre la masse de l'échantillon pendant la phase d'adsorption et celle à la fin de la phase d'activation. Cette masse adsorbée peut être exprimée de différentes manières. Classiquement, elle est donnée en gramme pour 100 g d'adsorbant (% m COS). Cependant, lorsqu'on veut comparer des solides de surface spécifique différente, il est intéressant de ramener cette capacité exprimée par unité de surface d'adsorbant, selon la relation suivante :

$$\text{molécules de COS.nm}^{-2} = (m_{COS}.N_A)/(M_{COS}.m_{solide}.S_{BET}.10^{18})$$

avec m_{COS} la masse de COS adsorbé (en g), N_A le nombre d'Avogadro ($molécules.mol^{-1}$), M_{COS} la masse molaire du COS ($g.mol^{-1}$), m_{solide} la masse du solide (g) et S_{BET} la surface spécifique du solide ($m^2.g^{-1}$). Le calcul de cette quantité permet de s'affranchir de la masse et

des éventuelles différences de surface disponible pour l'adsorption entre chaque solide, et permet donc une comparaison des capacités d'adsorption surfaciques des solides vis-à-vis de l'adsorption du COS.

L'utilisation de la thermogravimétrie afin de déterminer des capacités d'adsorption de COS suppose que les variations de masse mesurées sont liées uniquement à l'adsorption du COS. Nous considérerons cette hypothèse pour cette première partie de ce chapitre.

1.2 Courbes d'adsorption de COS

Les courbes présentant l'adsorption du COS en fonction du temps, suivie par thermogravimétrie pour les trois solides de référence non dopés sont données sur la Figure 2. Dans les trois cas, la masse adsorbée augmente progressivement pendant la phase d'adsorption du COS pour atteindre un palier au bout d'un certain temps. Ensuite, suite à l'introduction du flux d'hélium, cette masse diminue et se stabilise à une valeur un peu plus faible. Les quantités adsorbées en COS avant et après dégazage à l'hélium sont reportées dans le Tableau 2.

Selon la Figure 2, l'alumine présente la capacité d'adsorption massique la plus élevée, suivie par le ZrO_2 et TiO_2. Or, la capacité d'adsorption massique dépend à la fois de la basicité du solide, mais surtout de sa surface spécifique. Ainsi l'écart important entre la surface spécifique de l'alumine (241 $m^2.g^{-1}$) par rapport à celle des deux autres supports (162 $m^2.g^{-1}$ pour le TiO_2 et 157 $m^2.g^{-1}$ pour le ZrO_2) est au moins en partie responsable d'une capacité d'adsorption massique supérieure de l'alumine testée. Les quantités de COS adsorbé ont donc été exprimées en molécules COS.nm^{-2} afin de tenir compte de ces différences de valeurs de surface spécifique (*Cf.* Tableau 2). La quantité de COS adsorbé exprimée par unité de surface au palier avant dégazage à l'hélium varie dans le sens : $ZrO_2 > TiO_2 > \gamma\text{-}Al_2O_3$. Ensuite, une inversion entre le TiO_2 et l'alumine est observée en considérant la quantité restante après dégazage sous He : $ZrO_2 > \gamma\text{-}Al_2O_3 > TiO_2$. Ceci montre que le ZrO_2 présente la capacité d'adsorption surfacique la plus élevée suivi par le TiO_2 et ensuite par l'alumine.

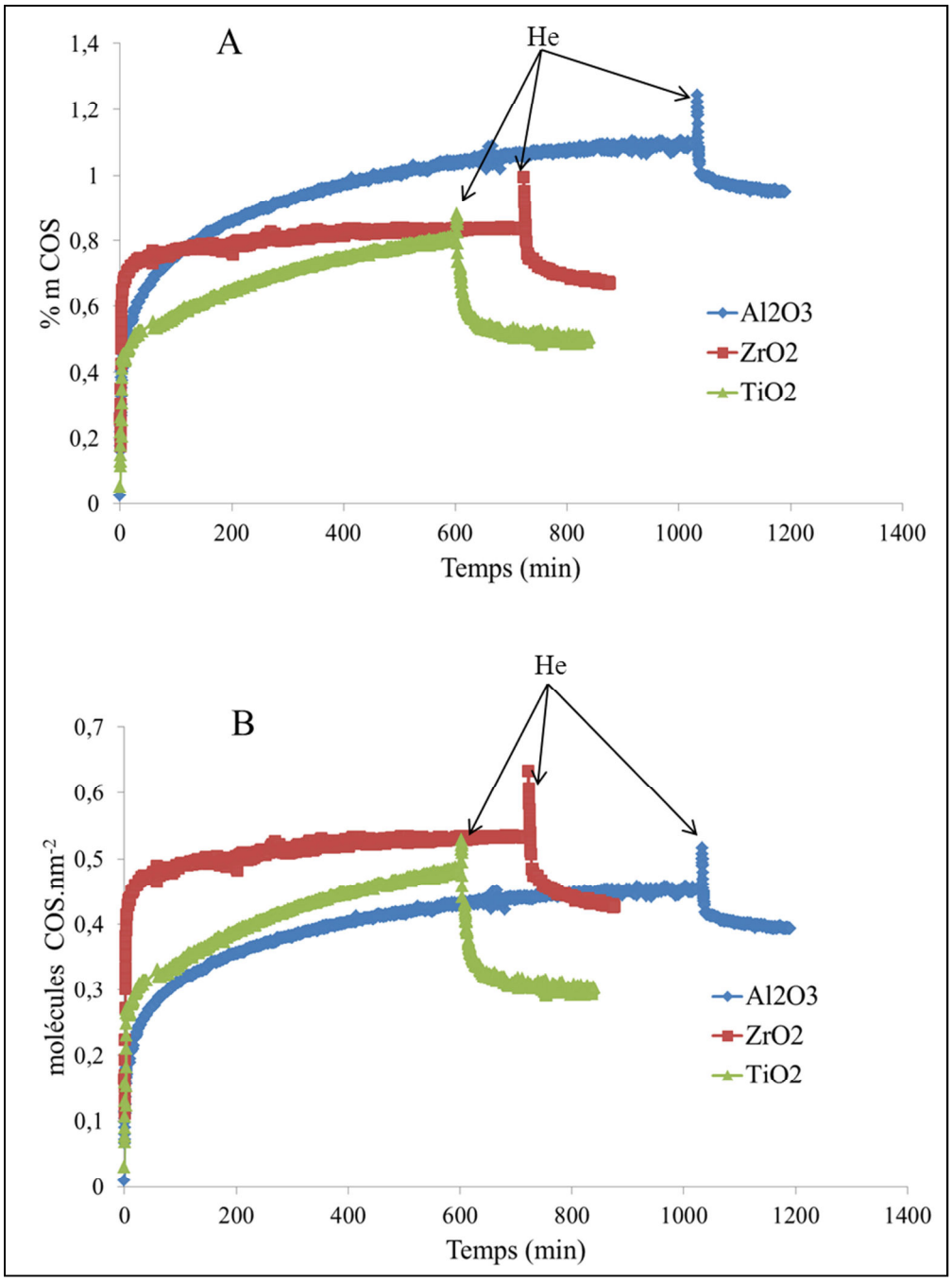


Figure 2 : Courbes d'adsorption du COS sur les trois solides. P_{COS} = 8,55 mbar. A : Pourcentage de la masse adsorbée. B : Quantité adsorbée en molécules.nm^{-2}.

Tableau 2 : Capacité d'adsorption des trois supports avant et après dégazage par l'hélium.

Solide	**Capacité avant dégazage**		**Capacité après dégazage**	
	% m	**Molécules COS.nm^{-2}**	**% m**	**Molécules COS.nm^{-2}**
Al_2O_3	1,09	0,45	0,95	0,39
ZrO_2	0,83	0,53	0,67	0,43
TiO_2	0,79	0,47	0,50	0,30

Pour interpréter la variation de la quantité de COS adsorbé après l'introduction d'un flux d'hélium, une étude par thermogravimétrie de l'adsorption du COS sur une alumine rapportée dans la littérature[6] propose une interaction du COS avec la surface par chimisorption et physisorption. En effet, dans l'étude de Mink *et al*., après activation du solide à 300°C, la masse de l'échantillon augmente sous flux de COS (0,5 bar) et se stabilise après 20 minutes à 0,8%m, traduisant l'adsorption de COS. Ensuite, l'introduction d'un flux de gaz inerte entraîne une diminution de la masse adsorbée à 0,4%m environ.[6] La quantité perdue a été attribuée dans cette étude à une part de COS en interaction avec la surface par physisorption. Une deuxième étude réalisée selon le même principe sur des oxydes mixtes avance la même interprétation pour ce même phénomène de perte de COS sous flux d'hélium.[7,8] Elle définit des quantités de COS adsorbé pour une part de manière irréversible et pour une autre part de manière réversible correspondant respectivement à des molécules de COS chimisorbé et physisorbé.

Sachant que la quantité physisorbée (interaction faible) est dépendante de la concentration en adsorbat mais pas la quantité chimisorbée (interaction forte), une manière de vérifier cette hypothèse est de réaliser des expériences d'adsorption de COS pour différentes pressions partielles en COS. Les courbes représentatives de l'adsorption de COS obtenues pour les trois essais effectués sont représentées sur la Figure 3. Comme les trois expériences ont été réalisées sur le même solide (même surface spécifique), seul le pourcentage massique (% m COS) est reporté.

A l'issue du palier sous flux de COS, la quantité de COS adsorbé est plus importante pour une pression partielle en COS élevée (8,55 mbar). En revanche, après dégazage sous He, le pourcentage massique en COS adsorbé reste quasiment identique quelle que soit la pression partielle en COS. Il s'agirait de la quantité de COS chimisorbé puisqu'elle est indépendante de la pression partielle en COS dans la phase gaz. La quantité de COS perdue correspondrait ainsi à des molécules de COS adsorbé de manière réversible, c'est-à-dire physisorbées ; en effet, elle augmente avec la pression partielle en COS lors de l'étape d'adsorption. Ceci nous permet de définir trois quantités de COS adsorbé : une quantité adsorbée totale donnée par la valeur au palier avant le dégazage sous hélium, une quantité chimisorbée correspondante à la quantité restante suite au dégazage, et une quantité physisorbée calculée par la différence entre la quantité totale adsorbée et la quantité chimisorbée. Ces quantités sont reportées dans le Tableau 3 pour les expériences conduites avec trois pressions partielles différentes en COS. Notons aussi que l'étude de la littérature[6] a été réalisée avec une pression partielle de 0,5 bar en COS ce qui explique la grande quantité de COS physisorbé après dégazage (50%).

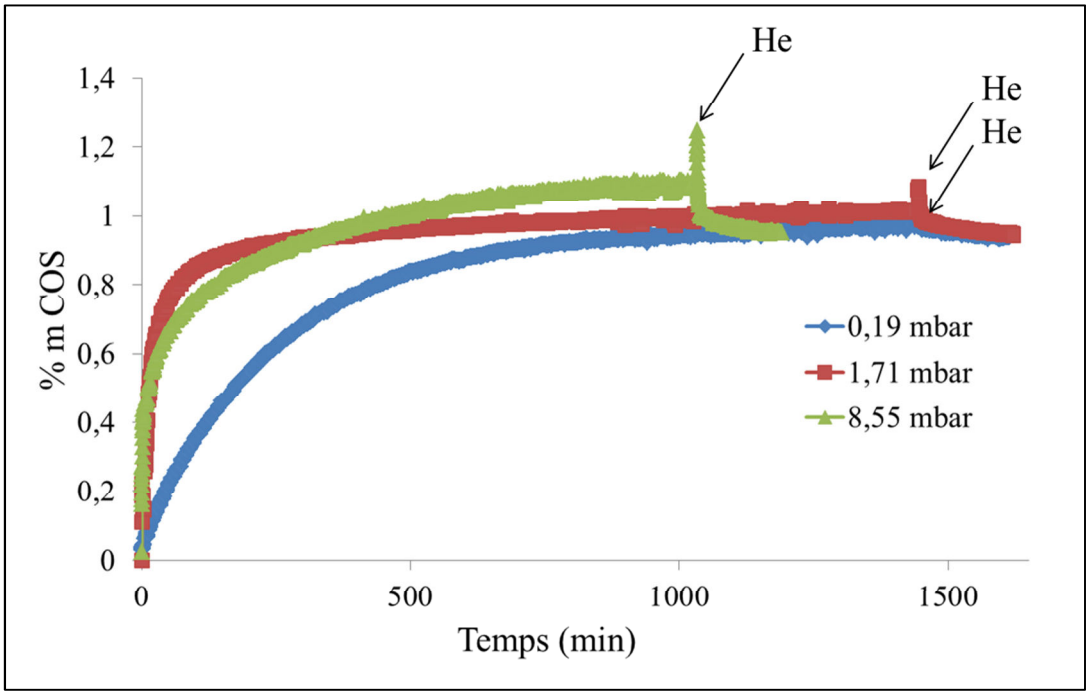


Figure 3 : Evolution de la masse de COS adsorbé en fonction du temps pour différentes pressions partielles en COS pendant la phase d'adsorption du COS et le dégazage sous He (marqué par les flèches).

Tableau 3 : Quantité totale de COS adsorbé, quantités chimisorbée et physisorbée en fonction des pressions partielles en COS introduites.

Pression partielle en COS	Quantité totale de COS adsorbé (g COS/100 g de solide)	Quantité de COS chimisorbé (g COS/100 g de solide)	Quantité de COS physisorbé (g COS/100 g de solide)
0,19	0,97	0,94	0,03
1,71	1,01	0,94	0,07
8,55	1,09	0,95	0,14

Les écarts observés entre les temps nécessaires pour atteindre les paliers pourraient être dus à une limitation d'apport de matière causée soit par une plus faible quantité de COS mise en contact avec le solide soit par la différence entre les masses de départ utilisées. La vérification de l'occurrence de limitations d'apport de matière nécessiterait la réalisation d'expériences complémentaires en comparant par exemple les cinétiques de prise de masse pour des masses initiales d'oxyde variables et à iso-conditions opératoires. Ces trois quantités déterminées pour les trois oxydes sont reportées dans le Tableau 4. Les quantités chimisorbées et physisorbées sont exprimées uniquement en molécules.nm^{-2}.

Tableau 4 : Quantité totale de COS adsorbé, quantités chimisorbée et physisorbée pour les trois supports testés à une pression partielle de 8,55 mbar en COS.

Solide	Quantité de COS adsorbé totale		Quantité de COS chimisorbé (molécules.nm^{-2})	Quantité de COS physisorbé (molécules.nm^{-2})
	g COS / 100 g de solide	molécules.nm^{-2}		
Al_2O_3	1,09	0,45	0,39	0,06
ZrO_2	0,83	0,53	0,43	0,10
TiO_2	0,79	0,47	0,30	0,13

D'après ces résultats, l'oxyde de titane physisorberait le plus de COS suivi par le ZrO_2 et ensuite par l'alumine. ZrO_2 chimisorberait davantage de COS que l'alumine, qui en chimisorberait plus que l'oxyde de titane. Ces résultats sont en accord avec la tendance reportée dans la littérature qui décrit le ZrO_2 comme étant l'oxyde le plus basique parmi les trois. En revanche, la littérature propose que l'oxyde de titane est plus basique que l'alumine.[9] Cependant, comme les capacités semblent dépendre de la nature acido-basique des solides et de leur surface spécifique, il pourrait être possible que le classement d'un type d'oxyde par rapport à un autre change selon leur mode de préparation.

Selon la littérature, le COS interagit essentiellement avec les groupements hydroxyles de surface.[10] La densité de ces groupements varie en fonction de la température du prétraitement. Mais, pour une température proche de la température de prétraitement des supports de l'étude (250°C), la densité des groupements OH reportée est d'environ 10 OH.nm^{-2} pour l'alumine et 7 OH.nm^{-2} pour le TiO_2.[11,12,13] Si tel est le cas, les résultats obtenus suggèrent l'existence de groupements OH inactifs ou pas suffisamment basiques vis-à-vis de l'adsorption du COS, dans la mesure où la quantité de COS chimisorbé pour chaque solide est bien inférieure à la quantité de groupements hydroxyles disponibles à la surface.

Parmi les points à souligner, tous les solides présentent une coloration jaune plus ou moins marquée à l'issue des expériences d'adsorption de COS menées en thermogravimétrie. Cette coloration est vraisemblablement liée à la formation de soufre élémentaire, également observée par ailleurs dans d'autres études portant sur l'adsorption de COS sur des alumines.[14] Une étude des mécanismes menant à la formation de soufre a été réalisée et les principales conclusions nécessitent la présentation de l'ensemble des résultats sur les solides dopés et sur le vieillissement des solides. Par conséquent, cette étude sera détaillée dans le dernier chapitre (Chapitre VI).

2. Caractérisation des espèces adsorbées

Après l'évaluation de la capacité d'adsorption du COS sur les trois oxydes, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des espèces formées suite à l'adsorption de COS, CO_2 et H_2S. L'intérêt de l'étude de l'adsorption du CO_2 et H_2S sera détaillé par la suite. Cette étude a été menée par spectroscopie infrarouge.

2.1 Technique expérimentale

Les essais de suivi de l'adsorption par spectroscopie infrarouge consistent à envoyer un pulse unique de l'adsorbat et d'observer la formation de bandes d'absorption caractéristiques.

2.1.1 Mise en œuvre

L'échantillon est introduit dans le spectromètre infrarouge, y est activé à 450°C sous vide secondaire pendant 10h puis maintenu sous vide secondaire. Un spectre est enregistré.
Le gaz à adsorber est introduit dans le volume étalon avec une pression donnée. Le nombre de moles de gaz présent dans ce volume est calculé connaissant le volume étalon, la pression et la température selon (approximation du gaz parfait) :

$$n = P.V/(R.T)$$

avec P la pression (en Pascal), V le volume étalon (en m^3), R la constante des gaz parfaits (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T la température (en Kelvin).

L'ouverture d'une vanne du volume étalon connectée à la cellule infrarouge permet d'envoyer la totalité du gaz vers l'échantillon. Dès l'introduction du COS dans la cellule infrarouge, l'acquisition d'un spectre infrarouge est réalisée toutes les deux minutes de manière automatique. L'adsorption est donc suivie en fonction du temps sur une durée de quatre heures. Les spectres enregistrés sont soustraits du spectre de référence (spectre obtenu sur le solide après activation) et corrigés de la masse et de la surface spécifique de l'échantillon. Une sélection de spectres est présentée et commentée.

2.1.2 Exploitation

L'exploitation des spectres infrarouge consiste en l'identification des bandes d'absorption affectées ou apparues et le suivi de leur évolution au cours du temps.

Une exploitation quantitative est également possible sur la base des intensités de rayonnement infrarouge absorbé (aire des bandes d'absorption). Pour cela, un étalonnage a été réalisé sur les deux bandes d'absorption les plus intenses caractéristiques du COS en phase gaz COS_g (2052 et 2071 cm^{-1}) (*Cf*. Figure 4).

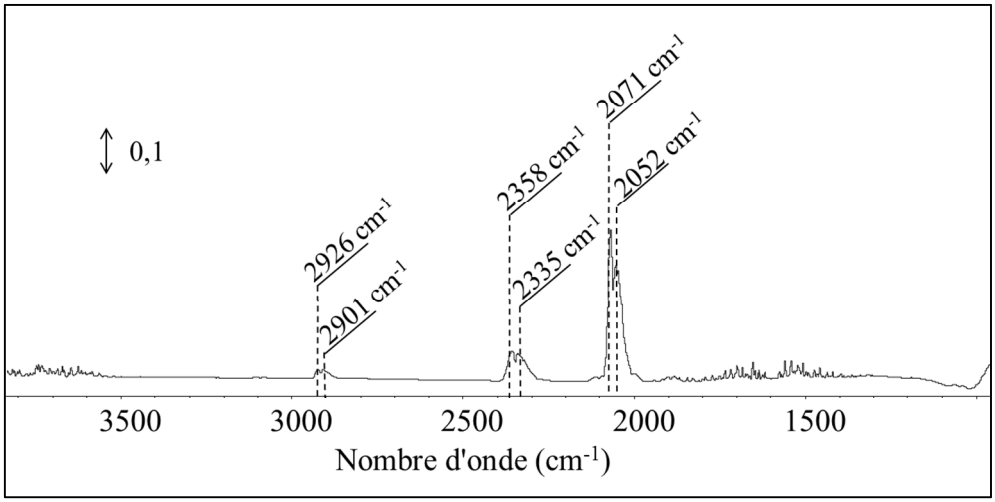


Figure 4 : Spectre infrarouge du COS en phase gaz.

L'évolution de l'aire de ces bandes après introduction de pulses de COS dans le compartiment vide est suivie (*Cf*. Figure 5) et corrélée au nombre de moles cumulées de COS introduit (courbe d'étalonnage).

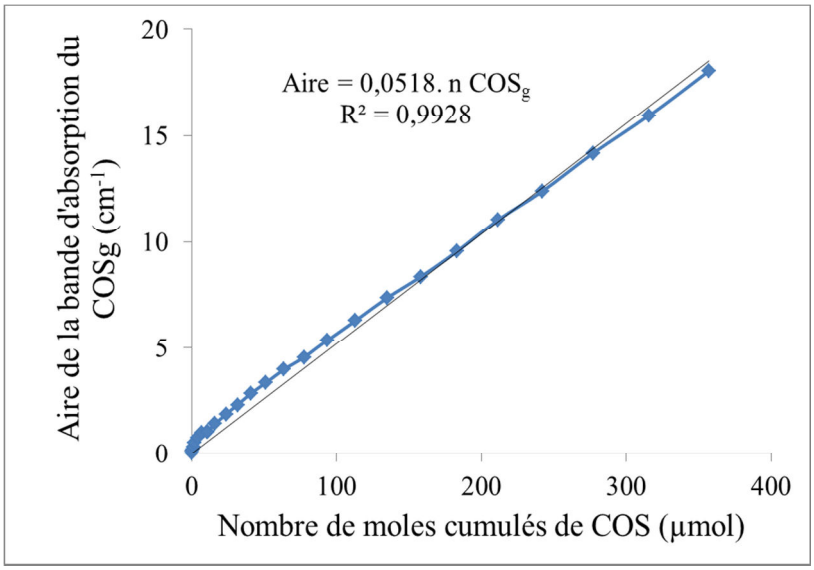


Figure 5 : Courbe d'étalonnage du COS en phase gaz, donnant l'aire des bandes d'absorption caractéristique du COS en phase gazeuse (2052 et 2071 cm^{-1}) en fonction de la quantité cumulée de COS introduite.

Cette corrélation étant linéaire, il est alors possible de calculer la quantité de COS restant en phase gaz suite à une adsorption de COS sur un solide et d'en déduire la quantité adsorbée connaissant la quantité totale envoyée :

$$n\ COS_{adsorbé} = n\ COS_{total} - n\ COS_{g}.$$

Ainsi pour l'ensemble des expériences d'adsorption de COS, la quantité de matière de COS introduite a été ajustée de manière à obtenir un signal non saturé de la bande d'absorption du COS_g.

2.2 Résultats

2.2.1 Attribution des bandes d'adsorption

Avant de faire des agrandissements sur chaque région des spectres infrarouge, un exemple des spectres complets est donné pour l'alumine avant et après adsorption de COS (*Cf*. Figure 6).

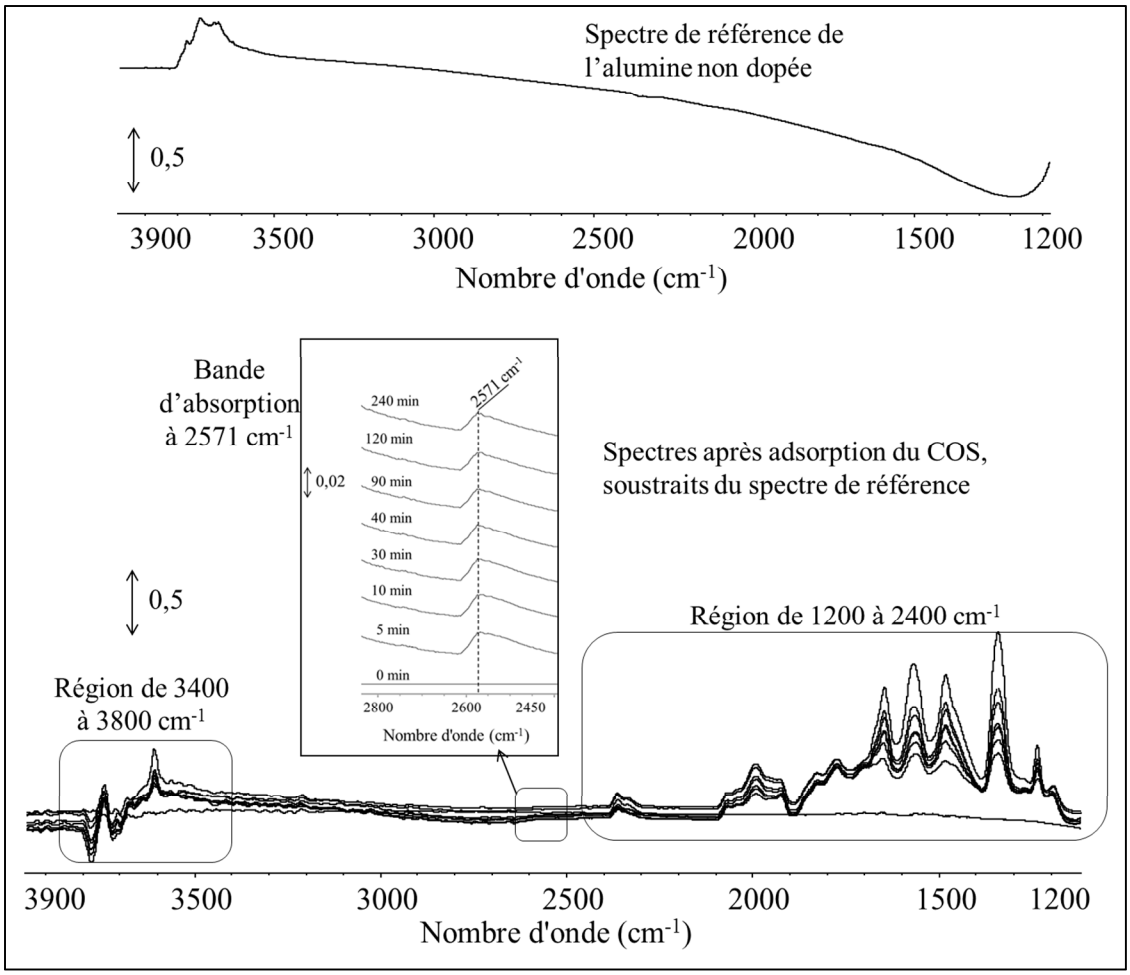


Figure 6 : Spectres infrarouge complets obtenus pour l'alumine non dopée, avant et après adsorption de COS.

L'adsorption de COS fait apparaître de nombreuses bandes d'absorption entre 1200 et 2400 cm^{-1} et entraîne une modification du massif caractéristique des vibrations ν_{OH} des groupements hydroxyles (région de 3400 à 3800 cm^{-1}). Une bande d'absorption, de faible intensité, est aussi observée à 2571 cm^{-1}. Les études d'adsorption de COS sur les oxydes avancent toutes l'occurrence d'une réaction d'hydrolyse partielle du COS en CO_2 et H_2S.[4,10] Pour cela, des expériences d'adsorption de COS et de CO_2 ont été réalisées sur chaque solide dans les conditions décrites précédemment dans la Section 2.1.1 de ce chapitre. Le spectre infrarouge, soustrait du spectre de référence, obtenu après 240 min d'adsorption de COS ou CO_2 est présenté pour chaque solide sur la Figure 7. La comparaison de ces deux spectres permet d'une part, de valider l'hypothèse sur l'hydrolyse partielle du COS si des espèces formées par adsorption du CO_2 sont présentes sur le spectre d'adsorption du COS et d'autre part, d'identifier les espèces formées spécifiquement à partir de l'adsorption du COS.

Pour les trois oxydes, deux bandes d'absorption supplémentaires sont observées après adsorption de COS par rapport aux spectres obtenus après adsorption de CO_2. Ces deux bandes sont attribuées au composé hydrogénothiocarbonate de surface (HTC) (1340 et 1568 cm^{-1} pour l'alumine ; 1322 et 1560 cm^{-1} pour le ZrO_2 ; 1463 et 1619 cm^{-1} pour le TiO_2). Les autres bandes d'absorption étant observées sur les deux spectres obtenus à l'issue de l'adsorption de COS ou de CO_2, celles-ci sont attribuées à la formation de composés hydrogénocarbonates (HC) ou carbonates. Une comparaison entre ces résultats et ceux reportés dans la littérature est donnée dans le Tableau 5.

Pour l'alumine et le ZrO_2, des bandes d'absorption similaires à celles décrites dans la littérature ont été observées, avec un léger décalage. En revanche, un désaccord avec l'attribution de la littérature est constaté dans le cas de TiO_2. La bande d'absorption à 1463 cm^{-1} (1460 d'après la littérature) observée sur le spectre obtenu après l'adsorption de COS n'apparaît pas suite à l'adsorption de CO_2. Cette bande ne peut pas être attribuée à une espèce de type hydrogénocarbonate de surface (HC) mais plutôt à un groupement hydrogénothiocarbonate (HTC). La bande d'absorption du TiO_2 à 1336 cm^{-1} est observée sur le spectre de référence. Elle apparait en négatif sur les spectres soustraits du spectre de référence, ce qui suggère que les espèces formées en surface à partie de SO_3 (impureté présente sur les échantillons de TiO_2, *Cf.* Chapitre II Section 2.1) sont déplacées par introduction de COS ou CO_2. Ces résultats valident donc la présence d'une réaction d'hydrolyse partielle du COS en CO_2 et H_2S sur les trois supports.

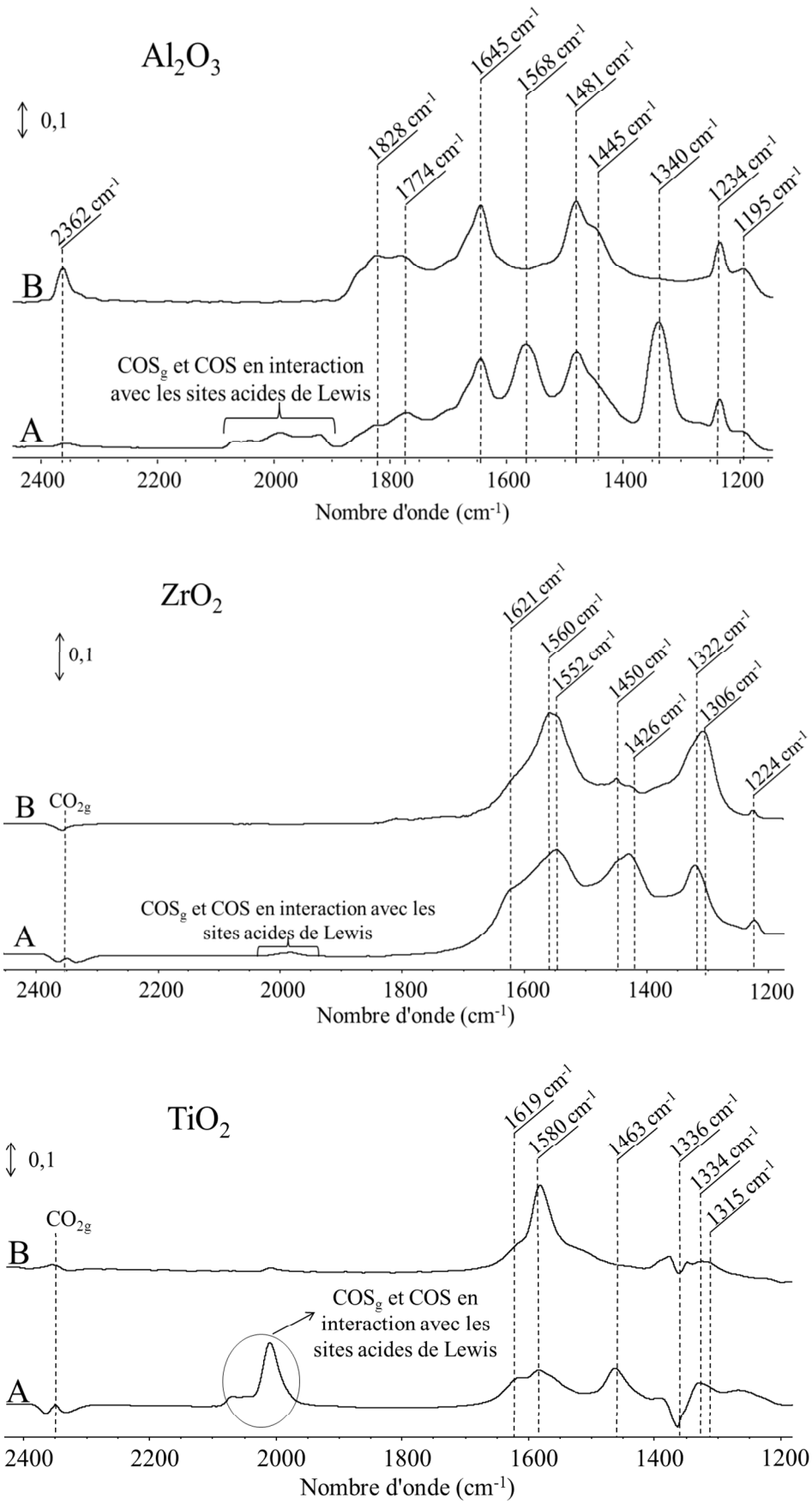


Figure 7 : Comparaison de l'adsorption du COS et du CO_2 sur les trois supports. A : Spectre infrarouge d'adsorption du COS soustrait du spectre de référence après 240 min d'adsorption. B : Spectre infrarouge d'adsorption du CO_2 soustrait du spectre de référence après 240 min d'adsorption.

La bande d'absorption vers 1991 cm^{-1}, proche de celle du COSg est attribuée au COS en interaction avec les sites acides de Lewis.[10] A noter que même si les bandes d'absorption n'ont probablement pas le même coefficient d'extinction molaire, la bande d'absorption caractéristique de l'interaction du COS avec un site de Lewis est très intense dans le cas du TiO_2.

Tableau 5 : Attribution des bandes d'absorption observées suite à l'adsorption de COS sur les trois supports, comparaison avec les résultats de la littérature.[4,10]

Solide	**Bandes d'absorption (cm^{-1})**	**Vibration**	**Espèce**	**Bande d'absorption selon la littérature (cm^{-1})**
Al_2O_3	1340, 1568	ν_s (OCO) et ν_{as} (OCO)	Hydrogénothiocarbonate (HTC)	1327 ; 1572
	1234 1481, 1645	β-OH ν_s (OCO) et ν_{as} (OCO)	Hydrogénocarbonate (HC)	1230 ;1438 ; 1646
	1195, 1445, 1774, 1828		Carbonate	
	2571		SH	
ZrO_2	1322, 1560		HTC	1320 ; 1550
	1224, 1450, 1621		HC	1222 ; 1440 ; 1617
	1306, 1426, 1552		Carbonates	
TiO_2	1334, 1463		HTC	1312 ; 1511
	1315, 1580, 1619		HC ou carbonates	1460 ; 1580
	1991	-	COS sur un LAS	1991
	2362	-	CO_{2g}	2362

Dans le cas de l'alumine, une bande d'absorption à 2571 cm^{-1} est observée après adsorption de COS (*Cf.* Figure 6). Selon la littérature, cette bande est également observée suite à une adsorption d'H_2S ; elle est ainsi attribuée à l'espèce SH de surface qui pourrait être formée à partir d'H_2S.[15,16,17] Dans ce cas précis, du fait de la proximité entre un site acide de Lewis et d'un groupement hydroxyle basique de la surface, l'H_2S pourrait se dissocier et former un groupement SH de surface. Le proton réagirait quant à lui avec le groupement hydroxyle pour former une molécule d'eau (réactions de condensation entre groupements H_2S

ou SH et OH de surface).[18,19] Une autre possibilité serait la formation directe du groupement SH par interaction du COS avec un seul groupement hydroxyle selon la réaction :

$$COS + OH \rightarrow CO_2 + SH$$

Afin de vérifier la possibilité de formation de groupements SH de surface à partir d'H_2S en phase gaz, des expériences consistant en l'adsorption d'H_2S ont été réalisées sur l'alumine non dopée selon les mêmes conditions opératoires que pour les expériences d'adsorption de COS et de CO_2 (*Cf.* Figure 8). Aucune bande d'absorption n'a été observée dans ces conditions.

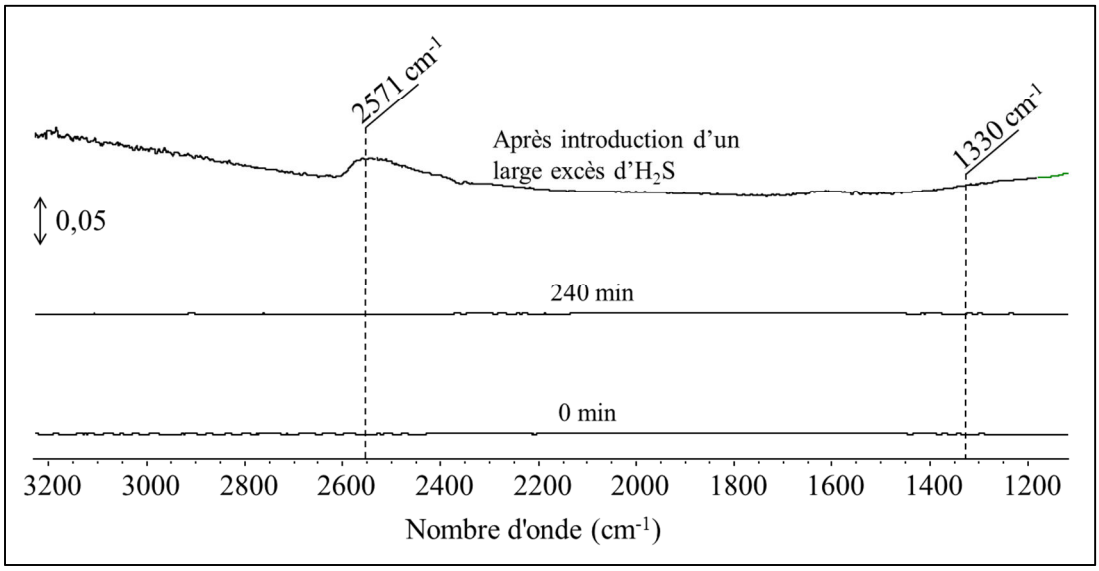


Figure 8 : Spectres infrarouge obtenus après adsorption d'H_2S sur l'alumine non dopée soustraits du spectre de référence.

L'introduction d'une quantité d'H_2S largement en excès par rapport à la quantité de COS mise en œuvre pour les expériences d'adsorption de COS (~ 600 fois) fait apparaître une bande d'absorption vers 2571 cm^{-1}. La bande d'absorption située à la même position observée lors des expériences d'adsorption de COS sur alumine, est ainsi attribuable à un groupement SH de surface, en accord avec la littérature. On retiendra pour la suite que la comparaison de l'intensité de la bande SH générée à la surface de l'alumine, à partir de l'adsorption d'H_2S en phase gaz ou résultant d'un processus intervenant en surface consécutivement à l'adsorption de COS, traduit un processus non directement compatible avec la formation secondaire d'H_2S qui se redissocierait sur la surface sur une paire acide base. Par ailleurs, aucune bande d'absorption à 1330 cm^{-1} liée à l'H_2S en phase gaz[20] (*Cf.* Figure 8) n'est observée consécutivement à l'adsorption de COS. Dans ce cas, on ne peut cependant pas exclure que cette bande peu intense soit masquée dans le massif des bandes d'absorption relatives aux

groupements HTC et HC. Les groupements SH seraient donc plutôt formés à partir de la réaction du COS avec un groupement hydroxyle. Une recombinaison entre ce groupement et un proton situé sur un hydroxyle voisin (à caractère acide comme les μ_3-OH) pourrait être aussi possible ; elle conduirait à la formation d'H_2S. Cette hypothèse sera plus amplement discutée dans le prochain chapitre lors de l'étude de la désorption (Chapitre IV Section 3.2).

2.2.2 Suivi de l'évolution des espèces formées

Afin de déterminer les mécanismes d'adsorption et éventuellement de transformation du COS, un suivi de l'évolution des spectres infrarouge dans le temps a été réalisé. Les spectres infrarouge, soustraits du spectre de référence (solide activé), enregistrés suite à l'introduction d'un pulse de COS sur le solide activé sont reportés avec un agrandissement de la zone 1200-2400 cm^{-1} sur la Figure 9 pour l'alumine, la Figure 10 pour le ZrO_2 et la Figure 11 pour le TiO_2.

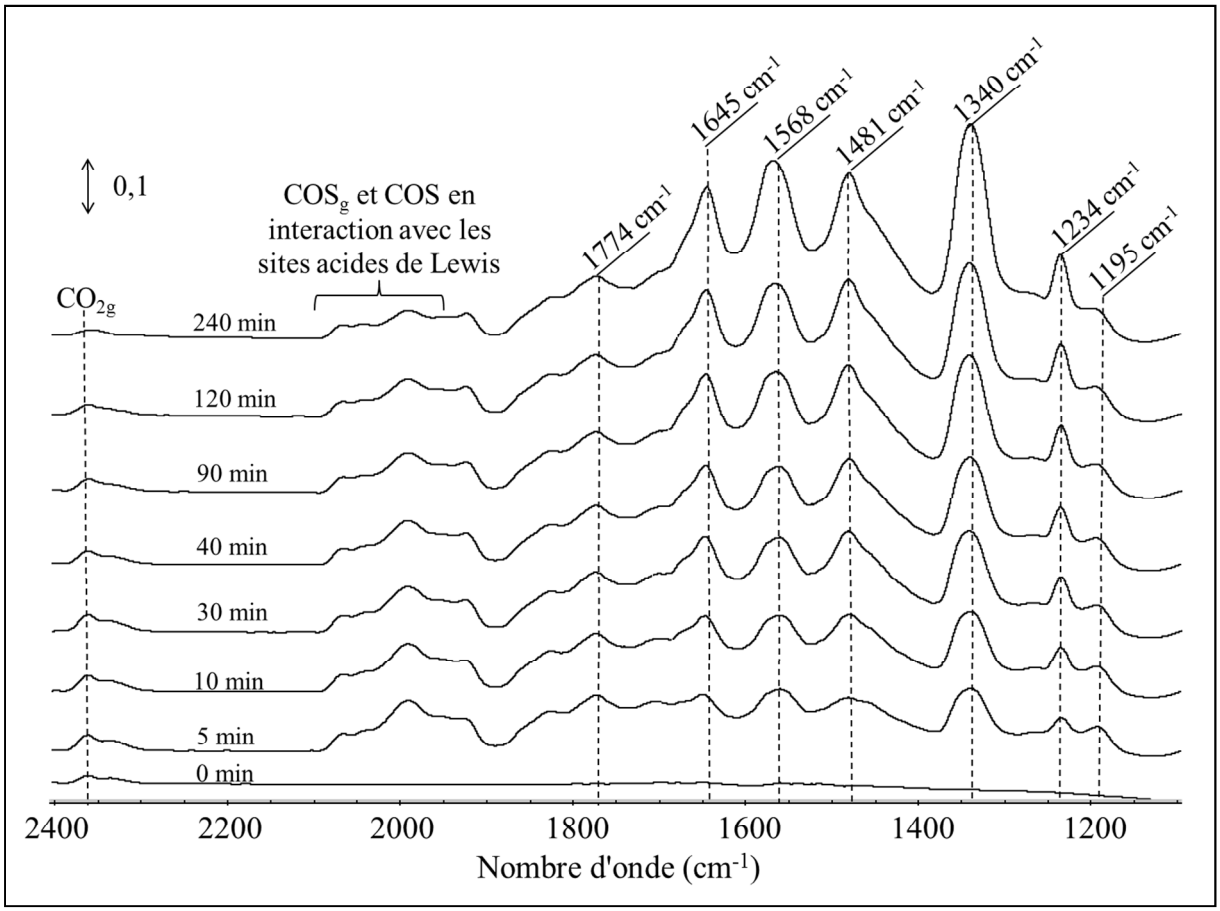


Figure 9 : Evolution des spectres infrarouge d'adsorption du COS sur l'alumine non dopée en fonction du temps suite à l'introduction d'un pulse de COS. Spectres soustraits du spectre de référence dans la région 1200-2400 cm^{-1}.

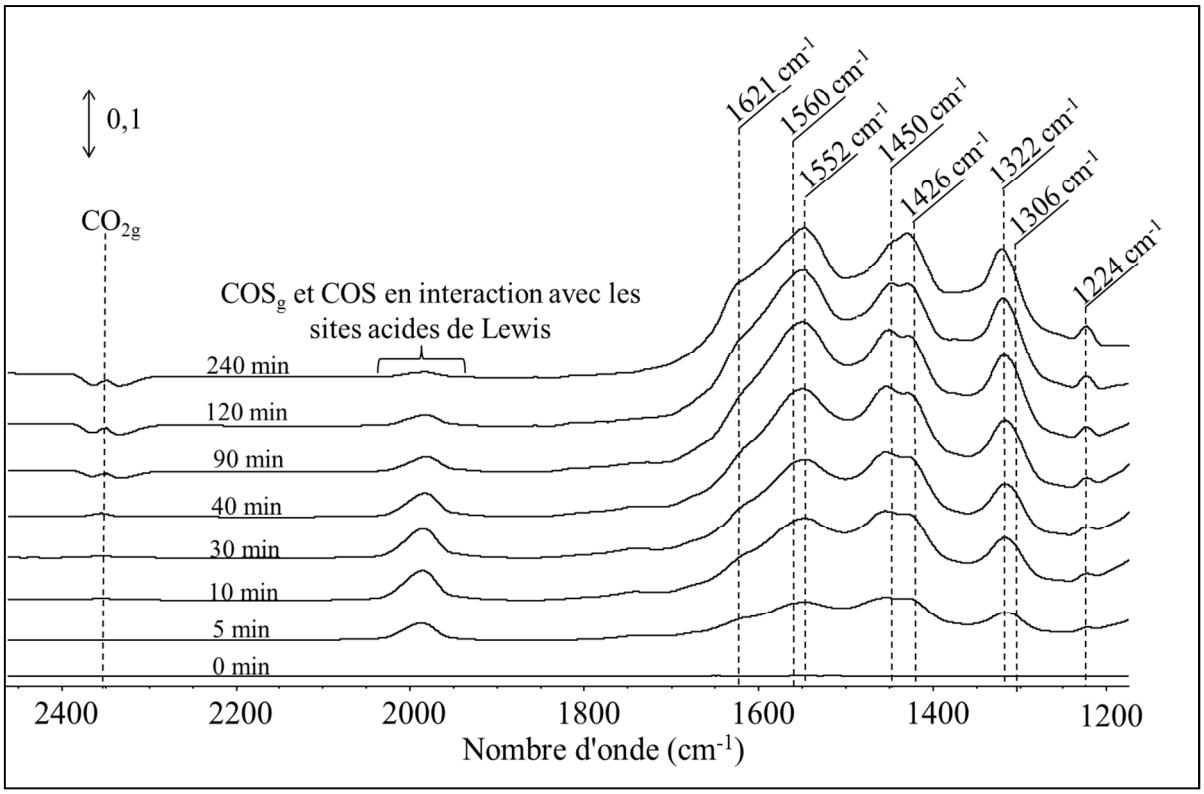


Figure 10: Evolution des spectres infrarouge d'adsorption du COS sur le ZrO_2 non dopée en fonction du temps suite à l'introduction d'un pulse de COS. Spectres soustraits du spectre de référence dans la région 1200-2400 cm^{-1}.

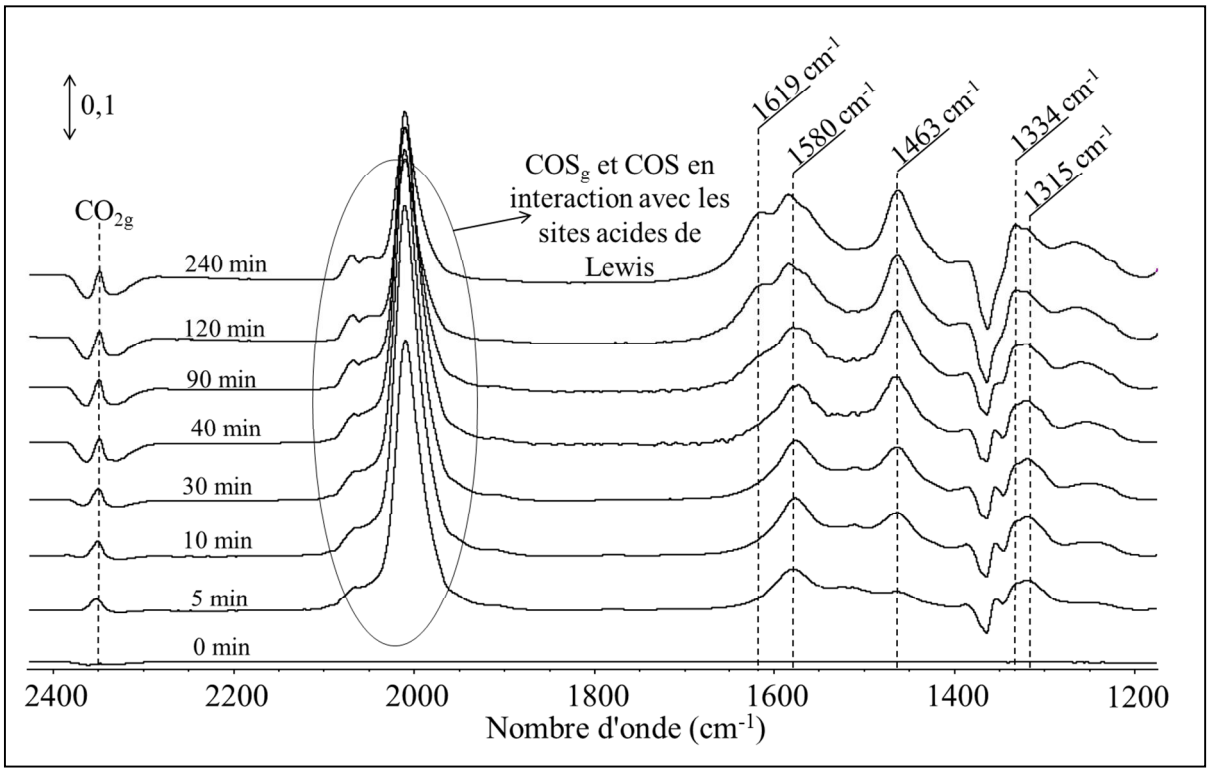


Figure 11 : Evolution des spectres infrarouge d'adsorption du COS sur le TiO_2 non dopée en fonction du temps suite à l'introduction d'un pulse de COS. Spectres soustraits du spectre de référence dans la région 1200-2400 cm^{-1}.

Dans tous les cas, les bandes d'absorption des deux intermédiaires (HTC et HC) apparaissent immédiatement après introduction de COS dans la cellule de mesure. Le COS s'adsorbe et se transforme simultanément dès la mise en présence avec l'échantillon d'alumine. Du CO_2 est formé, retrouvé sous forme adsorbée et en phase gaz. La bande d'absorption caractéristique du CO_2 en phase gaz est plus intense au début de l'expérience d'adsorption de COS et son intensité s'atténue au cours du temps. Ceci suggère l'occurrence d'une réaction d'hydrolyse du COS menant à la formation de CO_2 gazeux en début d'expérience, la quantité de CO_2 en phase gaz est ensuite probablement adsorbée progressivement, en accord avec l'accroissement progressif des bandes d'absorption caractéristiques des groupements HC de surface (1234, 1481, 1645 cm^{-1}). A ce stade, on soulignera que l'absence d'eau dans le flux ou préexistante en surface oriente vers une hydrolyse de COS à partir de groupements hydroxyles de la surface. D'ailleurs, d'après la littérature, le COS en interaction avec un site acide de Lewis serait susceptible de réagir avec un groupement hydroxyle qui se situerait à proximité du site acide de Lewis. Une étude propose en effet ce type d'emplacement pour les sites acides de Lewis et les hydroxyles de surface.[21] Une diminution progressive de l'intensité de la bande d'absorption liée à l'interaction du COS avec les sites de Lewis est aussi observée au cours du temps.

En revanche, la bande d'absorption caractéristique de la vibration ν_{SH} des groupements SH de surface à 2571 cm^{-1} qui n'est observée que dans le cas de l'alumine semble relativement stable au cours du temps (*Cf.* Figure 12). On peut désormais revenir sur la formation de cette bande SH. En effet, dans la mesure où l'hydrolyse du COS intervient dans ces conditions à partir de groupements OH de la surface et non pas d'H_2O, les produits de réaction pourraient être, outre CO_2, une espèce SH de surface, et non pas H_2S (COS + OHs $\rightarrow$ CO_2 + SHs). En d'autres termes, la bande d'absorption générée associée à des groupements SH ne résulterait pas de la redissociation d'H_2S qui ne serait pas directement formé par la réaction d'hydrolyse. On reviendra par la suite sur le devenir de cette espèce lors de la désorption. En revanche, nous ne pouvons pas exclure à ce stade la formation d'H_2S et sa dissociation éventuelle en groupement SH suite à l'hydrolyse partielle de COS. Dans ce cas l'H_2S ne serait pas formé en phase gaz mais resterait plutôt adsorbé puis éventuellement dissocié.

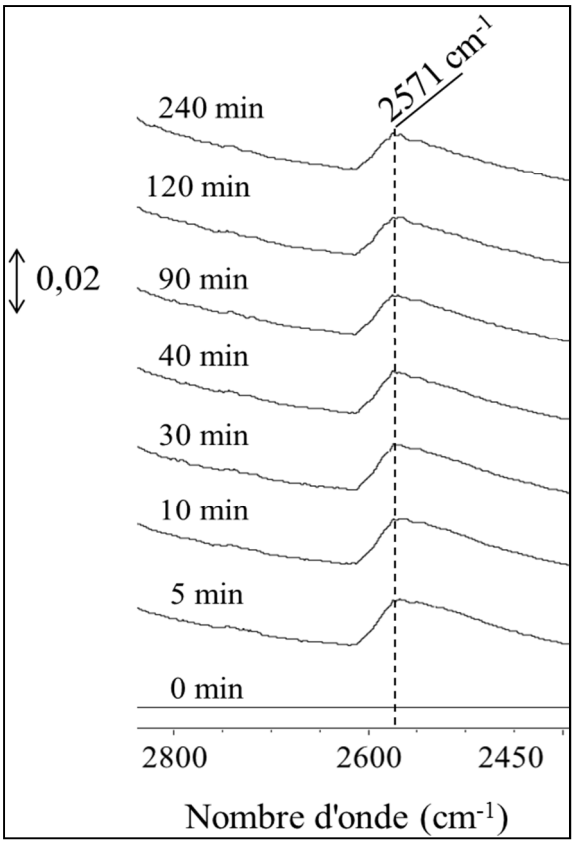


Figure 12 : Spectres infrarouge après adsorption du COS sur l'alumine non dopée, et soustrait du spectre de référence. Focus sur la région 2800-2400 cm^{-1} de la Figure 6.

2.2.3 Zone caractéristique de la vibration ν_{OH} des groupements hydroxyles

L'adsorption de COS et/ou son hydrolyse à partir de groupements de surface implique la consommation de groupement hydroxyles, le massif de ces groupements devrait donc baisser d'intensité au cours du temps. L'examen de la zone caractéristique de la vibration ν_{OH} des groupements hydroxyles est reporté sur la Figure 13 pour l'alumine, la Figure 14 pour le ZrO_2 et la Figure 15 pour le TiO_2. Le spectre infrarouge en rouge est celui de l'échantillon activé, il est superposé aux spectres infrarouge obtenus après 5, 10 30, 40, 90, 120 et 240 minutes d'adsorption de COS.

Pour l'alumine, les groupements qui diminuent d'intensité sont les μ_1-OH, groupements les plus basiques (3793 et 3776 cm^{-1}) ce qui est cohérent avec la littérature qui propose que le COS interagisse avec des groupements OH basiques. L'augmentation de l'intensité de la bande vers 3682 cm^{-1} attribuée à des μ_3-OH suggère que certains groupements OH aient été rendus plus acides suite à l'interaction de COS avec la surface d'alumine. L'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 3609 cm^{-1} pourrait provenir de la formation

d'espèces hydrogénocarbonates.[22] L'augmentation de l'intensité des spectres infrarouge après adsorption de COS dans la région de 3500-3650 cm^{-1} pourrait indiquer une formation d'eau[19,23]

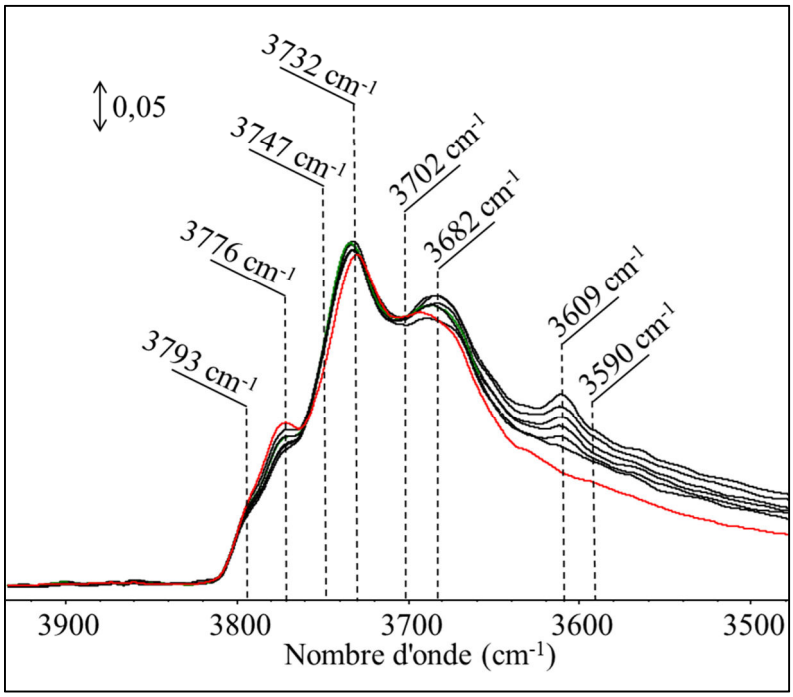


Figure 13 : Spectre de référence en rouge (solide activé) et spectres obtenus pour l'alumine non dopée après 5, 10, 30, 40, 90,120 et 240 minutes d' adsorption du COS. Focus sur la zone caractéristique de la vibration ν_{OH} des groupements hydroxyles.

Pour la zircone comme pour l'alumine, l'adsorption de COS entraîne la diminution de groupements OH principalement de type μ_1 (bande à 3784 cm^{-1}). En effet, l'intensité des groupements μ_2-OH à 3687 cm^{-1} ne varie pas. Une nouvelle bande d'absorption à 3607 cm^{-1} apparait ; par analogie avec l'alumine, elle pourrait correspondre à la contribution des espèces hydrogénocarbonates.

Enfin, dans le cas de l'oxyde de titane, la perturbation de l'ensemble des groupements hydroxyles de surface est mise en évidence. L'interaction du COS avec la surface interviendrait de manière similaire sur les différents types de groupements OH.

Notons que pour le ZrO_2 et le TiO_2, l'augmentation de l'intensité du signal dans la région 3500-3650 cm^{-1} est moins marquée par rapport à l'alumine. Ceci indiquerait une moindre formation d'eau sur ces solides.

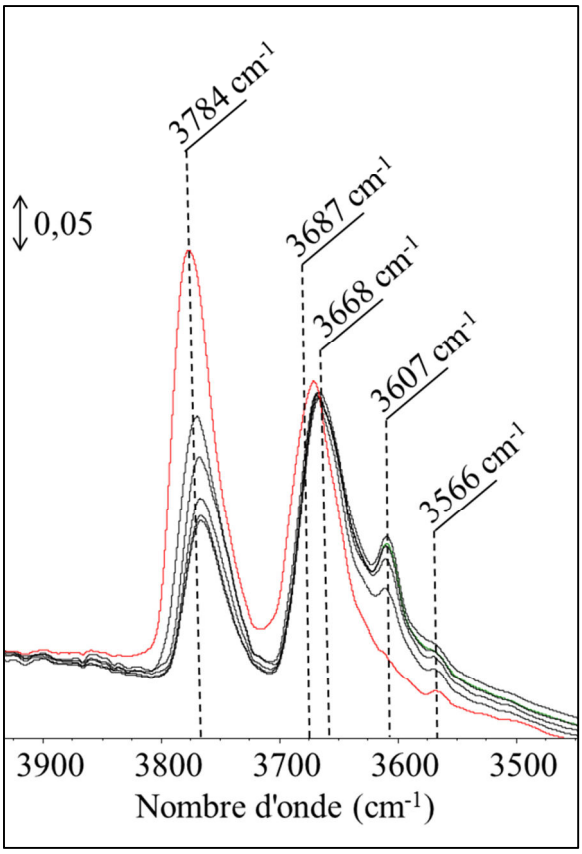


Figure 14 : Spectre de référence en rouge (solide activé) et spectres obtenus pour le ZrO_2 non dopé après 5, 10, 30, 40, 90,120 et 240 minutes d' adsorption du COS. Focus sur la zone caractéristique de la vibration ν_{OH} des groupements hydroxyles.

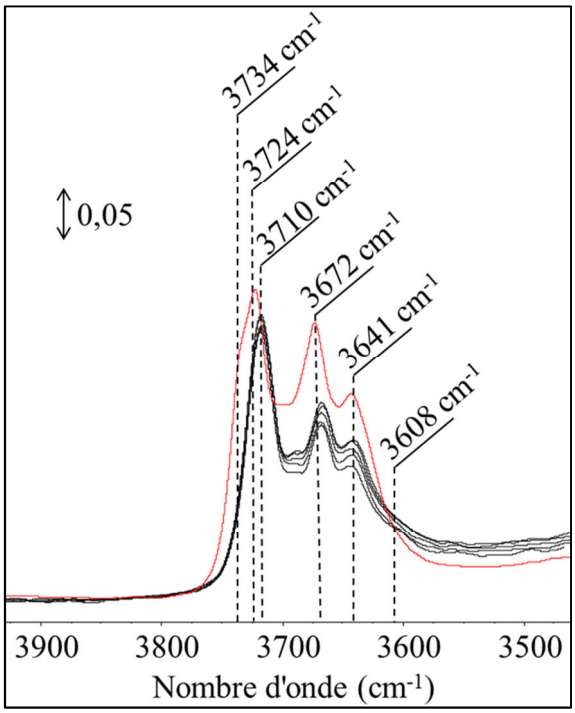


Figure 15 : Spectre de référence en rouge (solide activé) et spectres obtenus pour le TiO_2 non dopé après 5, 10, 30, 40, 90,120 et 240 minutes d' adsorption du COS. Focus sur la zone caractéristique de la vibration ν_{OH} des groupements hydroxyles.

2.2.4 Détermination des capacités d'adsorption

Lors des expériences de caractérisation des échantillons par spectroscopie infrarouge décrites plus haut, les quantités de COS adsorbé à saturation sur les solides ont pu être déterminées selon le protocole décrit précédemment dans la Section 2.1.2 de ce chapitre.
Les quantités de COS adsorbé à saturation calculées à partie de l'étalonnage de la bande d'absorption caractéristique du COSg (COS en phase gaz) sont cohérentes avec celles mesurées par thermogravimétrie, traduisant un bon accord entre ces deux techniques de caractérisation (*Cf*. Tableau 6).

Tableau 6 : Quantités de COS adsorbé à saturation mesurées par thermogravimétrie et lors des expériences de caractérisation des solides par spectroscopie infrarouge.

Solide	Quantités adsorbées mesurées par thermogravimétrie (molécules.nm^{-2})	Quantités adsorbées déterminées par spectroscopie infrarouge (molécules.nm^{-2})
Al_2O_3	0,40	0,37
ZrO_2	0,51	0,56
TiO_2	0,44	0,39

Ces quantités sont bien plus faibles que les densités des groupements hydroxyles pour ces trois oxydes : entre 2 et 10 groupement OH.nm^{-2} pour un prétraitement proche de 450°C.[12,13,24] Tous les groupements hydroxyles de surface n'interagiraient donc pas avec le COS, peut être en raison d'une basicité trop faible de certains des sites. En revanche, la densité des groupements hydroxyles basiques susceptibles de fixer une molécule de COS ne représente sans doute pas la même proportion par rapport à la densité de la totalité des groupements hydroxyles, selon l'oxyde considéré.

3. Conclusions

L'adsorption de COS sur les trois solides de référence de l'étude a été étudiée dans ce chapitre.

Les capacités d'adsorptions ont été évaluées par thermogravimétrie. Deux processus d'adsorption par chimisorption et physisorption ont pu être distingués. Le ZrO_2 a montré la capacité surfacique de chimisorption la plus élevée suivi par le TiO_2 et l'alumine.

L'étude par spectroscopie infrarouge montre que l'adsorption de COS sur les trois supports se déroule *a priori* de la même manière du point de vue qualitatif. L'interaction du COS avec les groupements hydroxyles de surface les plus basiques mène à la formation de l'espèce hydrogénothiocarbonates (HTC) et à une réaction d'hydrolyse partielle du COS avec les groupements hydroxyles basiques. La réaction d'hydrolyse conduit à la formation d'espèces superficielles H_2S adsorbé ou SH, et de CO_2 dont l'interaction avec la surface se traduit par la formation d'espèces hydrogénocarbonates (HC), et carbonates.

Quel que soit l'oxyde, les quantités de COS adsorbé sont inférieures aux quantités de groupements hydroxyles reportées dans la littérature. Ceci suggère l'existence de groupements hydroxyles qui ne seraient pas suffisamment basiques pour pouvoir adsorber le COS.

Les résultats obtenus à ce stade montrent l'intérêt d'avoir une méthode permettant le suivi en phase gaz des composés COS, CO_2, H_2S et H_2O au cours de l'adsorption du COS. Ceci fera l'objet du chapitre suivant dans lequel les étapes d'adsorption et de désorption du COS seront suivies sur un banc de perçage couplé à un spectromètre de masse.

4. Références

(1) Williams, B. P.; Young, N. C.; West, J.; Rhodes, C.; Hutchings, G. J. Carbonyl Sulphide Hydrolysis Using Alumina Catalysts. *Catalysis Today* **1999,** *49,* 99-104.

(2) Huang, H. M.; Young, N.; Williams, B. P.; Taylor, S. H.; Hutchings, G. COS Hydrolysis Using Zinc-Promoted Alumina Catalysts. *Catalysis Letters* **2005,** *104,* 17-21.

(3) Huisman, H. M.; Vanderberg, P.; Mos, R.; Vandillen, A. J.; Gens, J. W. Hydrolysis of COS on Titania Catalysts - Mechanism and Influence of Oxygen. *Environmental Catalysis* **1994,** *552,* 393-404.

(4) Aboulayt, A.; Mauge, F.; Hoggan, P. E.; Lavalley, J. C. Combined FTIR, Reactivity and Quantum Chemistry Investigation of COS Hydrolysis at Metal Oxide Surfaces Used to Compare Hydroxyl Group Basicity. *Catalysis Letters* **1996,** *39,* 213-218.

(5) Nemeth, L.; Gati, G.; Gervasini, A.; Auroux, A.; Mink, G.; Pap, I. S.; Szekely, T. Kinetic Study of the Carbonyl Sulphide Synthesis From Carbon Dioxide and Carbon Disulphide on Alumina Catalysts. *Applied Catalysis* **1990,** *64,* 143-159.

(6) Mink, G.; Bertoti, I.; Németh, L.; Gati, G. Surface Characterization of the Deactivation of Alumina Used for COS Synthesis. *surface and interface analysis* **1988,** *12,* 262-268.

(7) Sparks, D. E.; Morgan, T.; Patterson, P. M.; Tackett, S. A.; Morris, E.; Crocker, M. New Sulfur Adsorbents Derived From Layered Double Hydroxides I: Synthesis and COS Adsorption. *Applied Catalysis B-Environmental* **2008,** *82,* 190-198.

(8) Toops, T. J.; Crocker, M. New Sulfur Adsorbents Derived From Layered II. DRIFTS Study of COS and H2S Double Hydroxides Adsorption. *Applied Catalysis B-Environmental* **2008,** *82,* 199-207.

(9) Bachelier, J.; Aboulayt, A.; Lavalley, J. C.; Legendre, O.; Luck, F. Activity of Different Metal-Oxides Towards COS Hydrolysis - Effect of SO2 and Sulfation. *Catalysis Today* **1993,** *17,* 55-62.

(10) Hoggan, P. E.; Aboulayt, A.; Pieplu, A.; Nortier, P.; Lavalley, J. C. Mechanism of COS Hydrolysis on Alumina. *Journal of Catalysis* **1994,** *149,* 300-306.

(11) Arrouvel, C.; Digne, M.; Breysse, M.; Toulhoat, H.; Raybaud, P. Effects of Morphology on Surface Hydroxyl Concentration: a DFT Comparison of Anatase TiO_2 and Gamma-Alumina Catalytic Supports. *Journal of Catalysis* **2004,** *222,* 152-166.

(12) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. Hydroxyl Groups on Gamma-Alumina Surfaces: A DFT Study. *Journal of Catalysis* **2002,** *211,* 1-5.

(13) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. Use of DFT to Achieve a Rational Understanding of Acid-Basic Properties of Gamma-Alumina Surfaces. *Journal of Catalysis* **2004,** *226,* 54-68.

(14) Wu, H. B.; Wang, X.; Chen, J. M.; Yu, H. K.; Xue, H. X.; Pan, X. X.; Hou, H. Q. Mechanism of the Heterogeneous Reaction of Carbonyl Sulfide With Typical Components of Atmospheric Aerosol. *Chinese Science Bulletin* **2004,** *49,* 1231-1235.

(15) A.Datta; R.G.Cavell Claus Catalysis. 2. An FTIR Study on the Adsorption of H2S on the Alumina Catalyst. *Journal of Physical Chemistry* **1985,** *89,* 450-454.

(16) J.M.H.Lo; T.Ziegler; P.D.Clark H2S Adsorption on Gamma Al2O3 Surfaces : a Density Functional Thery Study. *Journal of Physical Chemistry* **2011,** *115,* 1899-1910.

(17) Liu, Y. C.; He, H.; Xu, W. Q.; Yu, Y. B. Mechanism of Heterogeneous Reaction of Carbonyl Sulfide on Magnesium Oxide. *Journal of Physical Chemistry A* **2007,** *111,* 4333-4339.

(18) Maresca, O.; Ionescu, A.; Allouche, A.; Aycard, J. P.; Rajzmann, M.; Hutschka, F. Quantum Study of the Active Sites of the Gamma Alumina Surface (II): QM/MM (LSCF) Approach to Water, Hydrogen Disulfide and Carbon Monoxide Adsorption. *Journal of Molecular Structure-Theochem* **2003,** *620,* 119-128.

(19) Maresca, O.; Allouche, A.; Aycard, J. P.; Rajzmann, M.; Clemendot, S.; Hutschka, F. Quantum Study of the Active Sites of the Gamma-Alumina Surface: Chemisorption and Adsorption of Water, Hydrogen Sulfide and Carbon Monoxide on Aluminum and Oxygen Sites. *Journal of Molecular Structure-Theochem* **2000,** *505,* 81-94.

(20) I.V.Desyatov; E.A.Paukshtis; A.V.Mashkina IR Spectroscopic Studies of H2S Adsorption on Acid and Base Catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1990,** *41,* 161-165.

(21) Liu, X. S.; Truitt, R. E. DRFT-IR Studies of the Surface of Gamma-Alumina. *Journal of the American Chemical Society* **1997,** *119,* 9856-9860.

(22) J.Baltrusaitis; J.H.Jensen; V.H.Grassian FTIR Spectroscopy Combined With Isotope Labeling and Quantum Chemical Calculations to Investigate Adsorbed Bicarbonate Formation Following Reaction of Carbon Dioxide With Surface Hydroxyl Groups on Fe2O3 and Al2O3. *Journal of Physical ChemistryB* **2006,** *110,* 12005-12016.

(23) Takezawa, N.; Kobayashi, H. A Study of the Exchange Reaction Between Water and Surface Hydroxyl Groups on Magnesium Oxide by Means of Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1975,** *48,* 2250-2252.

(24) Parfitt, G. D. Surface Chemistry of Oxides. *Pure and Applied Chemistry* **1976,** *48,* 415-418.

Chapitre IV

Etude de l'adsorption de COS en lit traversé et des compétitions d'adsorption

Suite à la mise en évidence d'une hydrolyse partielle du COS en CO_2 et groupements SH de surface et/ou H_2S, nous avons cherché à déterminer les conditions d'occurrence de cette réaction et à étudier l'effet de la présence de CO_2 et d'H_2S sur la réaction d'adsorption de COS. Pour ce faire, trois types d'expériences de chromatographie inverse ont été réalisées sur les solides prétraités *in situ* à 250°C (3h) sous He, :

- Expériences d'adsorption/désorption de COS seul,
- Expériences en deux étapes, la première consistant en l'adsorption de CO_2 (ou d'H_2S) afin de saturer la surface de l'oxyde avec le compétiteur étudié, suivie d'une seconde étape d'adsorption de COS,
- Expériences de co-adsorption de COS et de CO_2 ou d'H_2S.

Le premier type d'expérience va permettre de vérifier les capacités d'adsorption des solides et d'étudier la nature des espèces formées lors de la phase d'adsorption du COS et pendant la phase de désorption, ainsi que l'occurrence de la réaction d'hydrolyse, Les deux autres auront pour but d'évaluer les compétitions d'adsorption entre le COS et le CO_2 ou l'H_2S.

1. Technique expérimentale

La chromatographie inverse consiste à suivre l'évolution de la concentration des gaz consommés ou produits à l'issue la réaction d'adsorption où le solide étudié est mis en œuvre dans un dispositif de type lit traversé, au travers duquel est envoyée une composition connue de gaz réactifs. Ce dispositif est également nommé banc de perçage. Le banc de perçage utilisé est couplé à un spectromètre de masse dédié à l'analyse de gaz corrosifs, permettant le suivi de la plupart des espèces gazeuses d'intérêt pour l'étude (COS, CO_2, H_2S et H_2O).

1.1 Dispositif et mise en œuvre

Le banc de perçage est constitué d'un réacteur en lit fixe alimenté par un flux de gaz, et dont les effluents gazeux sont analysés en continu à l'aide d'un spectromètre de masse (*Cf.* Figure 1).

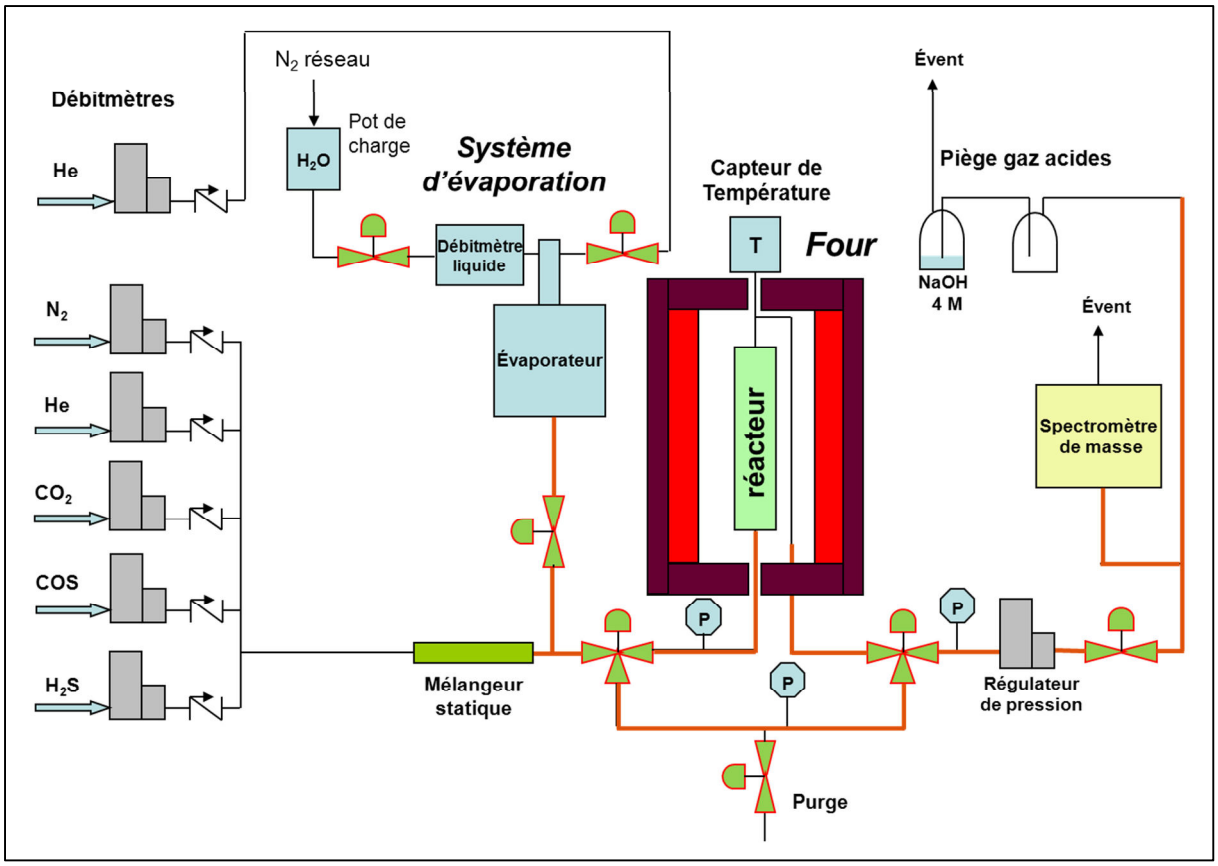


Figure 1 : Représentation schématique du banc de perçage mis en œuvre dans cette étude.

Le solide est introduit sous forme d'extrudés concassés et tamisés (grains calibrés entre 0,5 et 1 mm) dans un réacteur cylindrique de 1 cm de diamètre et de 4 cm de hauteur.

Le réacteur est disposé dans un four à coquilles, et connecté en bas et en haut respectivement à l'entrée et à la sortie de gaz. Le four permet l'activation *in situ* du solide dont la température est suivie par un thermocouple placé en haut du réacteur à quelque millimètre de la surface du solide. La température du four est aussi régulée à l'aide de trois thermocouples placés dans chaque coquille.

Tous les gaz sont envoyés dans un mélangeur statique avant d'être introduits dans le réacteur. La pression est fixée à l'aide d'un régulateur de pression placé en aval du réacteur. La température du four, les débits des gaz et la pression sont commandés informatiquement.

Un système de « *by-pass* » permet d'envoyer le mélange de gaz directement dans le spectromètre de masse sans passer dans le réacteur, et d'analyser et contrôler les gaz utilisés pour l'étude.

Un test d'étanchéité sous pression est réalisé avant chaque expérience (maintien pendant une heure d'une pression de 8 bar d'hélium dans le réacteur avec une perte de pression admissible de 0,05 bar par heure). Les réactions d'adsorption sont en général

favorisées à faible température et pour des temps de séjour élevés. Pour cela, l'adsorption a été réalisée à température ambiante et un compromis a été trouvé entre les dimensions de la colonne utilisé (Ø = 1,02 cm, h = 4 cm) et les débits de chaque gaz afin d'atteindre des durées d'expériences adéquates et respectant les contraintes expérimentales (pilotage manuel des expériences). Les phases d'adsorption et de désorption du COS ont été réalisées à pression atmosphérique. Chaque cycle d'adsorption/désorption est découpé en six segments, détaillés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Segments d'un cycle d'adsorption/désorption du COS.

Segment	Débits des gaz ($NL.h^{-1}$)		[COS] (ppmv)	position	T (°C)	Durée
	COS (1000 ppmv dans He)	He				
1	0	2,7	0	Réacteur	250	3h
2	2,2	2,7	441	*By-pass*	RT	Entre 1 et 3h
3	2,2	2,7	441	Réacteur	RT	Entre 16 et 24h
4	2,2	2,7	441	*By-pass*	RT	1 à 2h
5	0	2,7	0	*By-pass*	RT	0,25h
6	0	2,7	0	Réacteur	250	3h

Le passage d'un segment à l'autre s'effectue manuellement. Le segment 1 correspond à l'activation en température *in situ* du solide. Les solides ont été prétraités dans des conditions similaires à celles mises en œuvre lors des expériences d'adsorption du COS par thermogravimétrie précédemment détaillées dans le Chapitre III (soit à 250°C pendant 3h sous flux d'un gaz inerte). L'analyse de la charge est effectuée lors du segment 2, sa durée est variable, fonction de la durée nécessaire à la stabilisation du signal analysé par spectrométrie de masse. La phase d'adsorption du COS a lieu lors du segment 3. Après l'adsorption du COS sur le solide étudié, une analyse de la charge est à nouveau réalisée (segment 4), ceci afin de vérifier la stabilité des signaux mesurés au cours du temps. L'arrêt du débit de COS (segment 5) est réalisé en préalable à la phase de désorption en température (segment 6).

Les expériences de co-adsorption ont été mises en œuvre selon un protocole similaire, avec l'introduction d'un débit de 4,4 $NL.h^{-1}$ de CO_2 1000 ppmv dans N_2 ou de 2,1 $NL.h^{-1}$ d'H_2S 1000 ppmv dans N_2 supplémentaire lors des segments 3, 4 et 5. Les concentrations des gaz dans chaque cas sont données dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Composition des mélanges de gaz mis en œuvre lors des expériences de co-adsorption.

Gaz	Concentration (ppmv)	
	Co-adsorption COS-CO_2	Co-adsorption COS-H_2S
COS	231	307
CO_2	473	-
H_2S	-	304

Dans le cas des expériences d'adsorption de CO_2 (ou H_2S) puis de COS, les mêmes débits ont été mis en œuvre (4,4 $NL.h^{-1}$ pour le CO_2 1000 ppmv et 2,1 $NL.h^{-1}$ pour l'H_2S 1000 ppmv) avec un débit de 2,7 $NL.h^{-1}$ d'hélium. La concentration des gaz (620 ppmv pour le CO_2 et 437 ppmv pour l'H_2S) est suivie pendant l'adsorption du CO_2 (H_2S) puis un segment de dégazage sous He est réalisé afin d'éliminer les espèces physisorbées. Le COS (441 ppmv) est ensuite analysé dans la charge puis envoyé dans la colonne.

L'analyse des effluents gazeux se fait à l'aide d'un spectromètre de masse qui possède deux types de détecteurs, Faraday et SEM (Secondary Emission Multiplier). Le détecteur SEM est plus sensible et est utilisé pour la détection des espèces présentes en faibles quantités (limites de détection ~1 ppmv, contre ~40 ppmv pour le détecteur Faraday). A part l'hélium détectée par spectrométrie de masse pour le signal correspondant au rapport masse/charge (m/z) égal à 4 dont la détection est faite par le détecteur Faraday, tous les autres composés ont été suivis à l'aide du détecteur SEM en raison de leurs plus faibles concentrations. Les valeurs des rapports masse/charge (m/z) suivies ainsi que leur attribution sont données dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Valeurs des rapports m/z suivis par le spectromètre de masse et leur attribution.

m/z	Attribution
4	He^+
18	H_2O^+
34	H_2S^+
44	CO_2^+ ou CS^+ (fragment de la molécule de COS)
60	COS^+

1.2 Traitement des données

Dans cette partie, le cas de l'alumine sera traité à titre d'exemple. L'évolution des signaux des trois gaz COS, CO_2 et H_2S est donnée sur la Figure 2 pour les étapes correspondant à l'analyse de la charge puis à l'adsorption de COS, et sur la Figure *3* pour la phase de désorption.

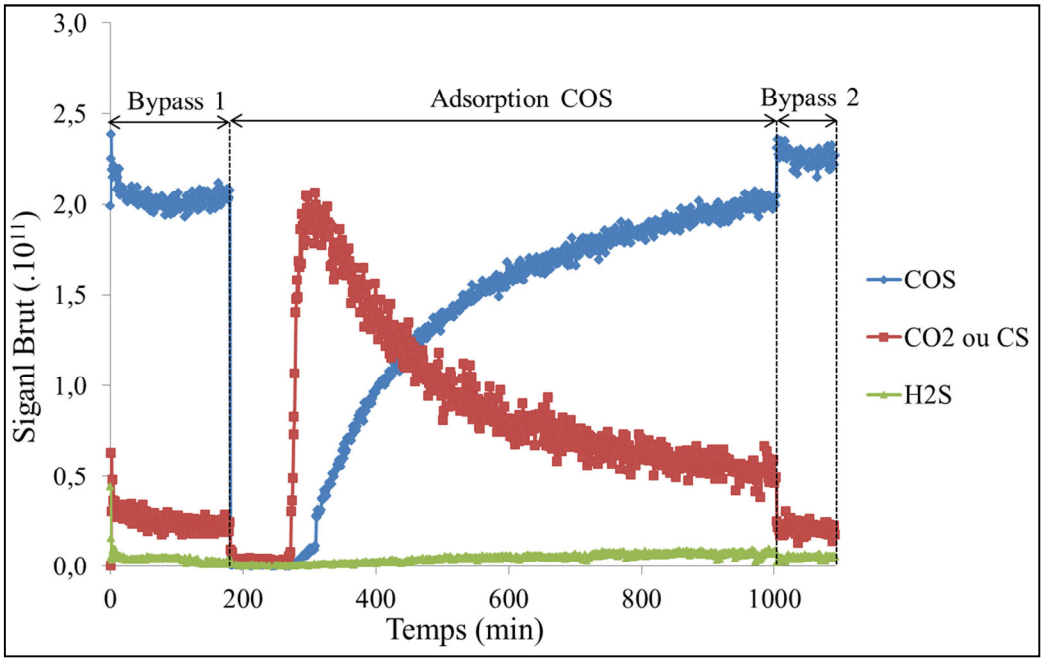


Figure 2 : Evolution des signaux correspondants aux rapports masse/charge m/z 60 (COS^+), 44 (CO_2^+ ou CS^+) et 34 (H_2S^+) en fonction du temps pendant la première analyse de la charge, l'adsorption de COS et la deuxième analyse de la charge (segments 2,3 et 4 du Tableau 1).

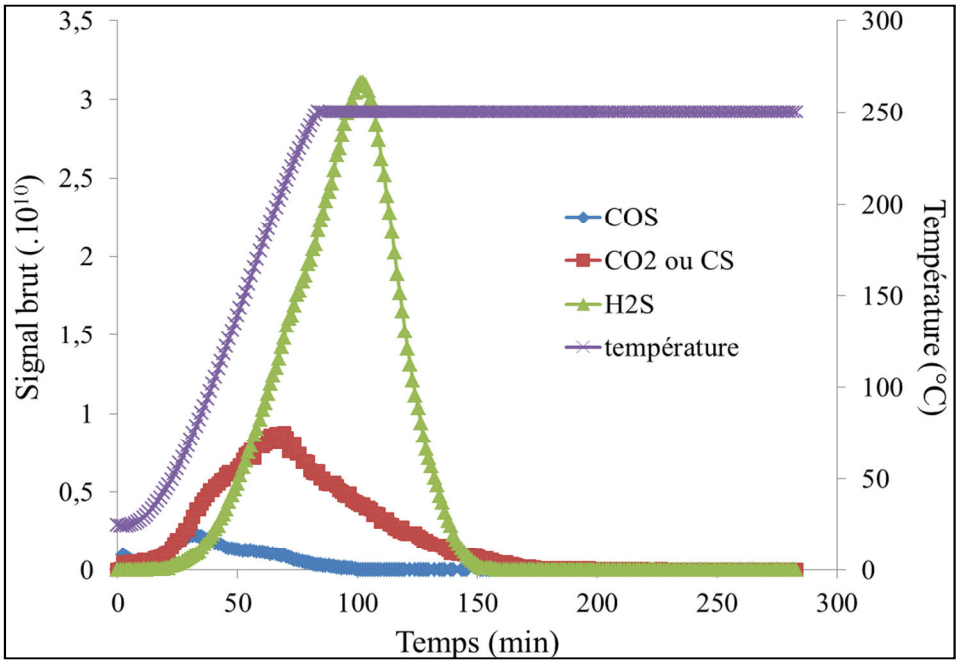


Figure 3 : Evolution des signaux correspondants aux rapports m/z 60 (COS^+), 44 (CO_2^+ ou CS^+), 34 (H_2S^+) et de la température au cours de la désorption (segment 6 du Tableau 1).

1.2.1 Correction des signaux mesurés par spectrométrie de masse

Phase d'adsorption :

Une dérive du signal attribuée au COS est constatée au cours du temps, pouvant atteindre jusqu'à 20% du signal initial (comparaison des signaux mesurés sur le gaz brut avant et après une étape d'adsorption). Parallèlement, une dérive du signal attribué à l'hélium au cours du temps intervient également lors de la phase d'adsorption (*Cf.* Figure 4).

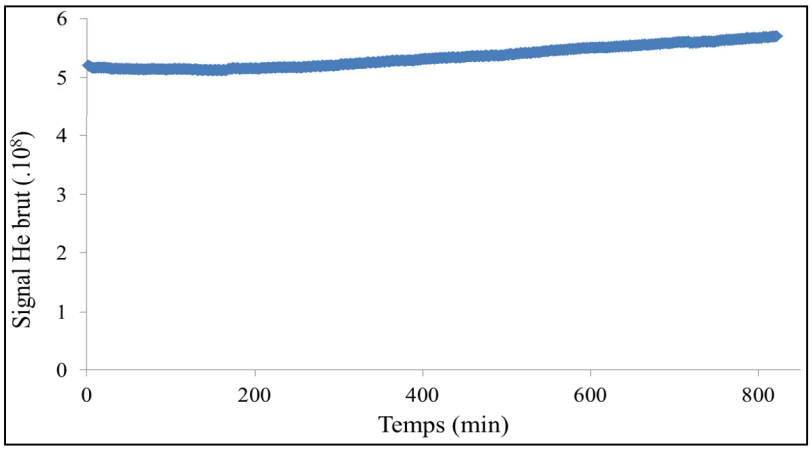


Figure 4 : Evolution du signal attribué à l'hélium présent (m/z = 4) en fonction du temps pendant la phase d'adsorption du COS.

Cette dérive des signaux observée sur l'ensemble des composés gazeux (gaz réactifs et gaz vecteur) serait *a priori* d'origine purement analytique et affecterait donc de manière égale l'ensemble des composés analysés. Le signal attribué à l'hélium, présent en concentration constante lors de la phase d'adsorption, a été utilisé pour la correction des signaux attribués aux autres gaz. La correction de la dérive des signaux a ainsi été réalisée par division du signal correspondant à la mesure de l'hélium, présent en concentration constante.

La Figure 5 présente une courbe de perçage de COS, avant et après correction de la dérive du signal.

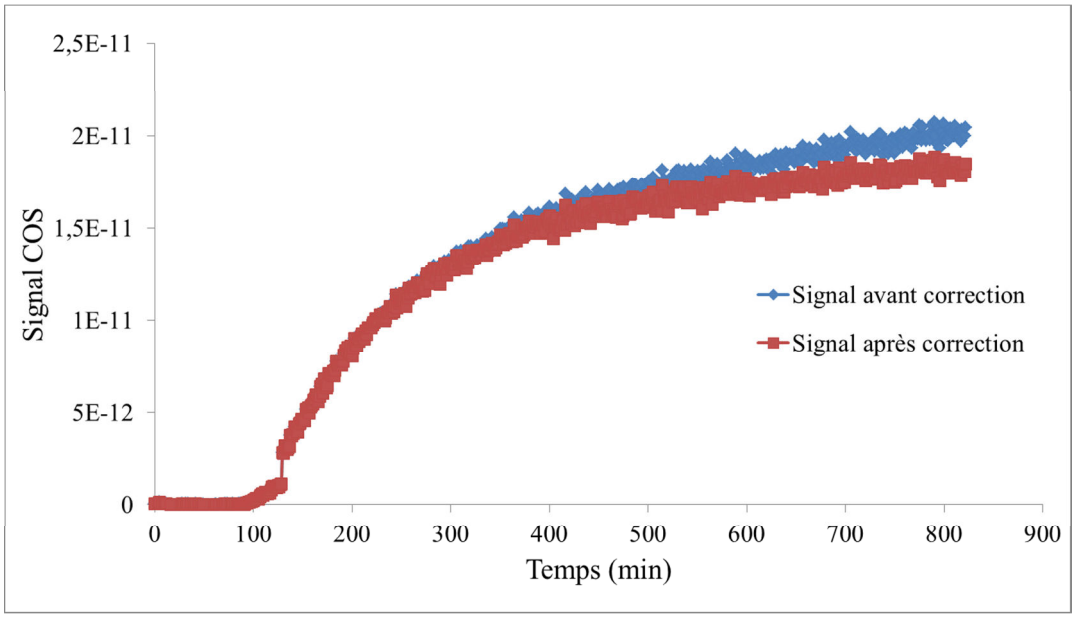


Figure 5 : Illustration de la correction des signaux mesurés. Cas des mesures réalisés lors d'une expérience d'adsorption de COS, les évolutions mesurées sont corrigées des variations de signal d'origine analytique.

Phase de désorption :

En revanche, des variations importantes du signal attribué à l'hélium présent dans le gaz sont constatées lors de la phase de désorption en température (*Cf.* Figure 6).

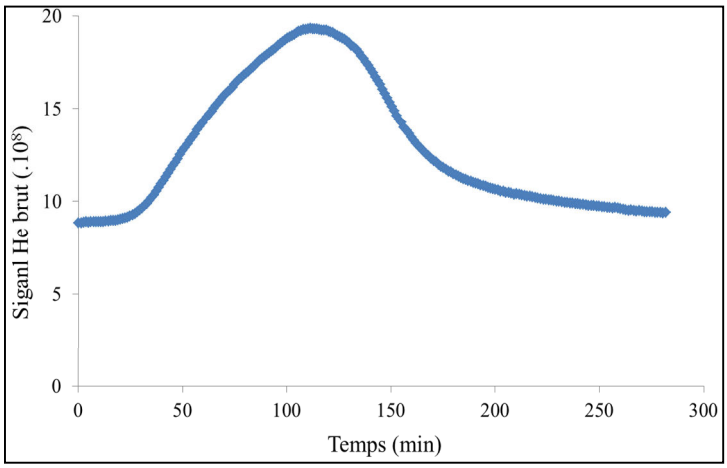


Figure 6 : Evolution du signal attribué à l'hélium (m/z = 4) en fonction du temps pendant la phase de désorption.

Cette variation du signal lié à l'hélium est aussi observée lors du prétraitement des solides sous hélium à la même température de 250°C. Dans ce cas encore, une corrélation entre les variations du signal lié à l'hélium et aux espèces désorbées (l'eau ici) est observée (*Cf.* Figure 7).

La mesure des signaux obtenus pour chaque espèce (espèces désorbées et hélium) est donc influencée par la formation de nouveaux composés, mais le phénomène à l'origine de l'augmentation du signal n'a pas pu être expliqué (*a priori* d'origine analytique, lié au spectromètre de masse). Les signaux obtenus pour les différentes espèces COS, CO_2, COS et H_2S lors de la désorption ne seront interprétés pour la suite uniquement de manière qualitative.

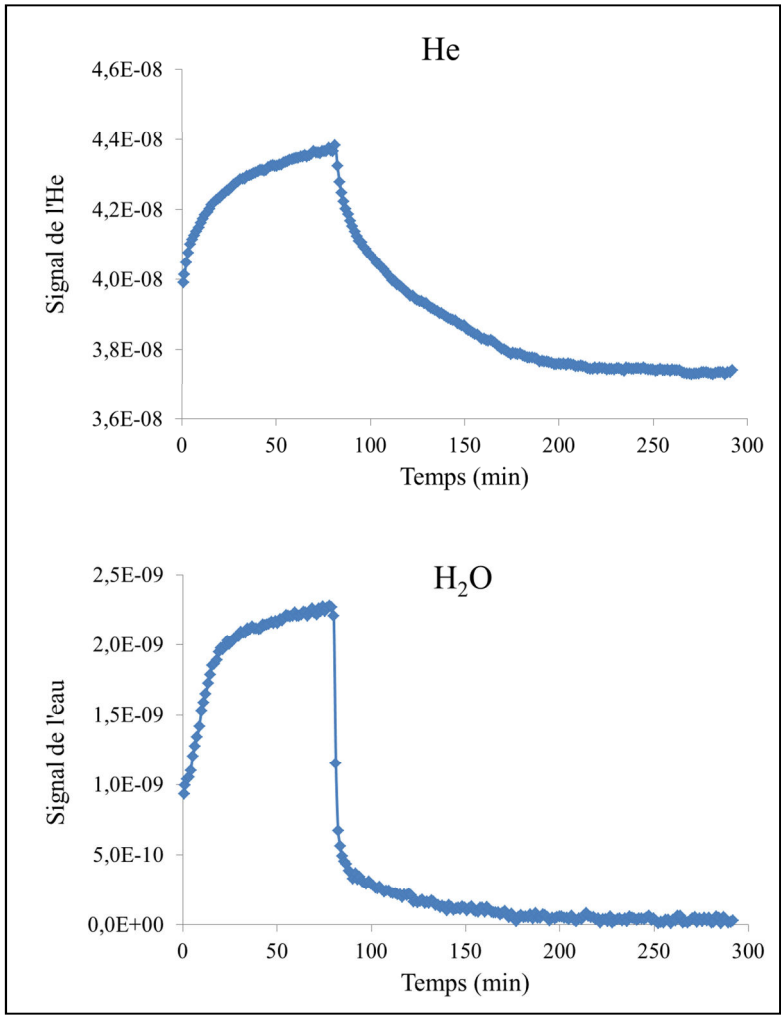


Figure 7 : Corrélation entre la détection du signal de l'He et de l'eau pendant le prétraitement thermique de l'alumine non dopée.

1.2.2 Teneurs en CO_2 mesurées à partir des signaux des rapports m/z 44 et 60

Le suivi de la concentration en CO_2 est possible par spectrométrie de masse à partir de l'évolution du signal correspondant au rapport m/z = 44 (fragment CO_2^+). Cependant, en présence de COS, plusieurs fragments sont produits, le majoritaire correspondant au rapport m/z = 60 (COS^+) et des fragments secondaires dont un correspondant à une valeur de m/z de 44 (CS^+). La détermination de la concentration en CO_2 dans le gaz nécessite donc d'éliminer

la contribution du fragment CS^+ au signal m/z = 44 mesuré. La contribution de la molécule de COS étant proportionnelle pour les rapports m/z = 60 et 44, la détermination du signal attribuable au CO_2 est possible à partir de la relation suivante :

$$\text{Signal attribuable au } CO_2 \text{ seul} = I_{m/z = 44} - I_{m/z = 60} \,.\, X$$

avec $I_{m/z = 44}$ et $I_{m/z = 60}$ respectivement les intensités des signaux mesurés pour les rapports m/z 44 et 60, et X le rapport des intensités mesurées pour les rapports m/z 44 et 60 sur un gaz contenant uniquement du COS. En d'autres termes, le produit $X \,.\, I_{m/z = 60}$ correspond à la contribution du fragment CS^+ au signal mesuré en m/z = 44 pour un gaz ne contenant pas de CO_2.

1.2.3 Quantification des gaz détectés

Afin de convertir les signaux mesurés en concentration, des étalonnages ont été réalisés pour les trois composés COS, H_2S et CO_2 (*Cf.* Figure 8, et Annexe 6 pour les données expérimentales). Les courbes d'étalonnage obtenues mettent en évidence la linéarité du signal de COS mesuré par spectrométrie de masse. Pour le CO_2 et H_2S, le décalage observé pourrait être dû au dépassement de la zone de linéarité du spectromètre de masse vis-à-vis de ces deux composés.

En revanche, une variation de l'intensité des signaux mesurés a été observée lors des différentes expériences pour des analyses de gaz pourtant de même concentration. Ces phénomènes de dérive et d'instabilité des signaux mesurés entre plusieurs expériences, *a priori* d'origine analytique, nous ont contraints à réaliser de manière systématique un étalonnage partiel en début d'expérience afin de permettre une quantification des composés. Pour ce faire, en début de chaque test, le gaz de composition connue est analysé par spectrométrie de masse. Les signaux mesurés sont utilisés comme référence pour la suite de l'expérience et pour la quantification des concentrations des composés suivis, en considérant la linéarité de la réponse de l'analyseur auparavant vérifiée.

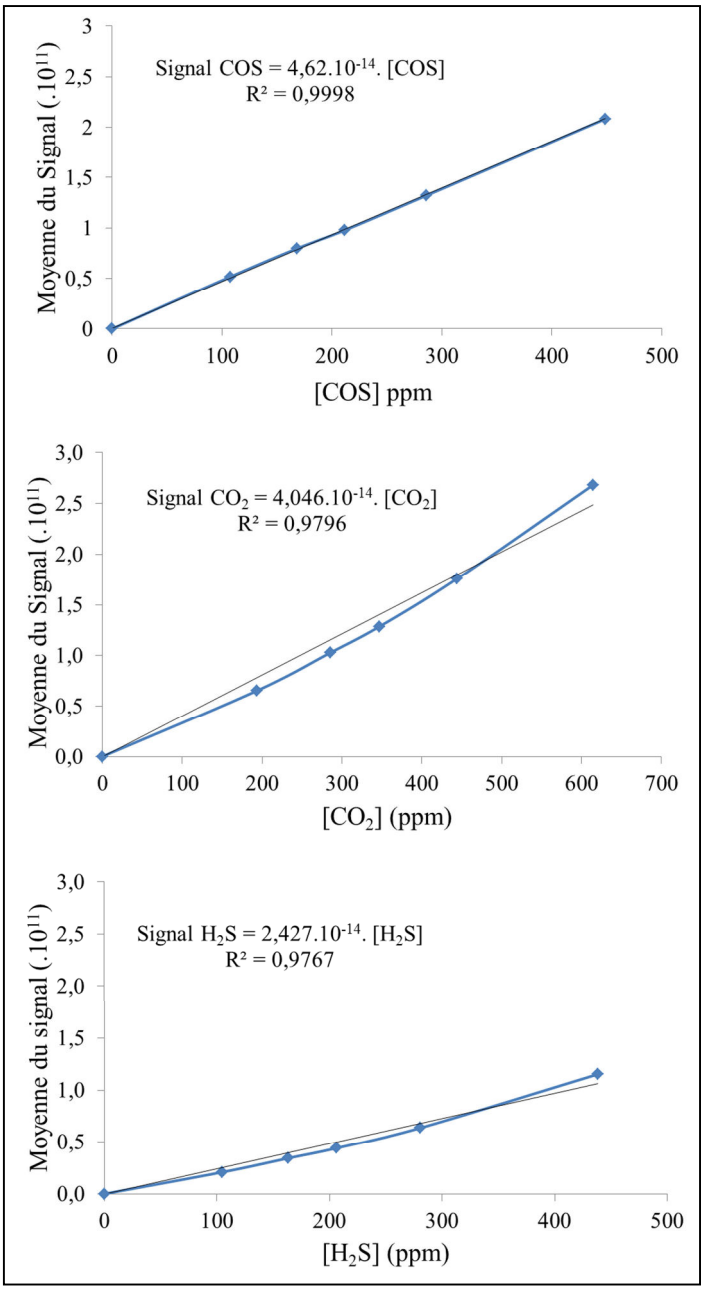


Figure 8 : Courbes d'étalonnage obtenues pour le COS, CO_2 et H_2S.

Autre conséquence, la quantification des composés non présents initialement dans le gaz utilisé comme référence n'a pas été possible. Dans ces cas, seule leur évolution qualitative est donnée.

Pour les composés dont la concentration a été quantifiée, les quantités adsorbées ont pu être calculées par intégration des courbes de perçage. La quantité d'espèces retenues sur le solide correspondant à l'aire au-dessus de la courbe d'adsorption (concentration en ppmv en fonction du temps) est calculée par intégration selon la méthode des trapèzes. Une illustration de la mise en œuvre de cette méthode de calcul est reportée sur la Figure 9.

La masse de composé *i* adsorbée est ainsi donnée par la relation suivante :

$$m_i = \left(\frac{1}{2}\sum_n (t_n - t_{n-1}).\left(2C_i° - C_{i,n} - C_{i,n-1}\right)\right).\frac{D.M_i}{V_m°}$$

avec m_i la quantité de composé *i* adsorbée (en g), D le débit total de gaz (en NL.min^{-1}), $C_{i,n}$ la concentration du composé *i* dans la phase gaz à l'instant t_n (%v), M_i la masse molaire de *i* en (g.mol^{-1}) et $V_m°$ le volume molaire calculés dans les conditions standards (en L.mol^{-1}).

La connaissance des quantités adsorbées permet ensuite de déterminer les capacités massiques et surfaciques des matériaux étudiés.

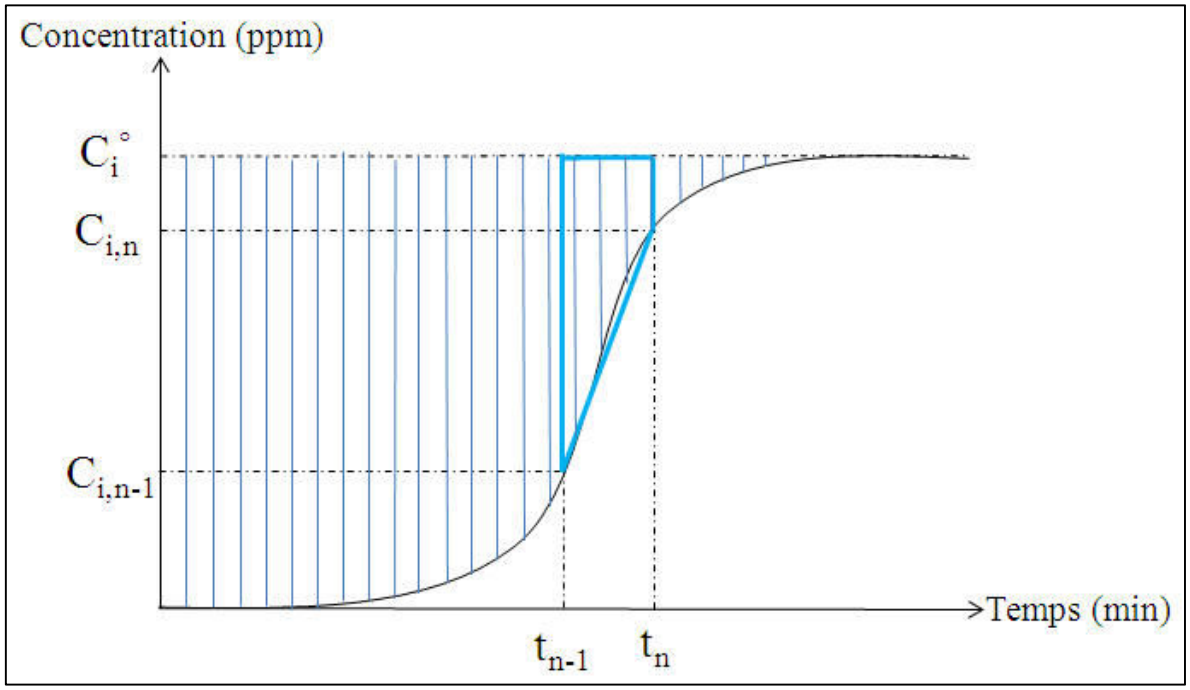


Figure 9 : Illustration du calcul d'intégration de la courbe d'adsorption de l'espèce i par la méthode des trapèzes.

1.2.4 Décomposition des signaux de CO_2 et H_2S lors de l'étape de désorption

L'étape de désorption est réalisée sous flux de gaz inerte (hélium), en rampe de température de 5°C/min jusqu'à 250°C. A l'issue d'une expérience d'adsorption de COS, la désorption de plusieurs composés est constatée lors de la montée en température. En particulier dans le cas de l'alumine non dopée (*Cf.* Figure 10), le COS est désorbé en premier suivi par le CO_2, l'H_2S et l'eau. On peut constater que les pics de désorption du CO_2 et d'H_2S présentent chacun un épaulement, et peuvent être décomposés en plusieurs signaux dont les attributions seront discutées par la suite.

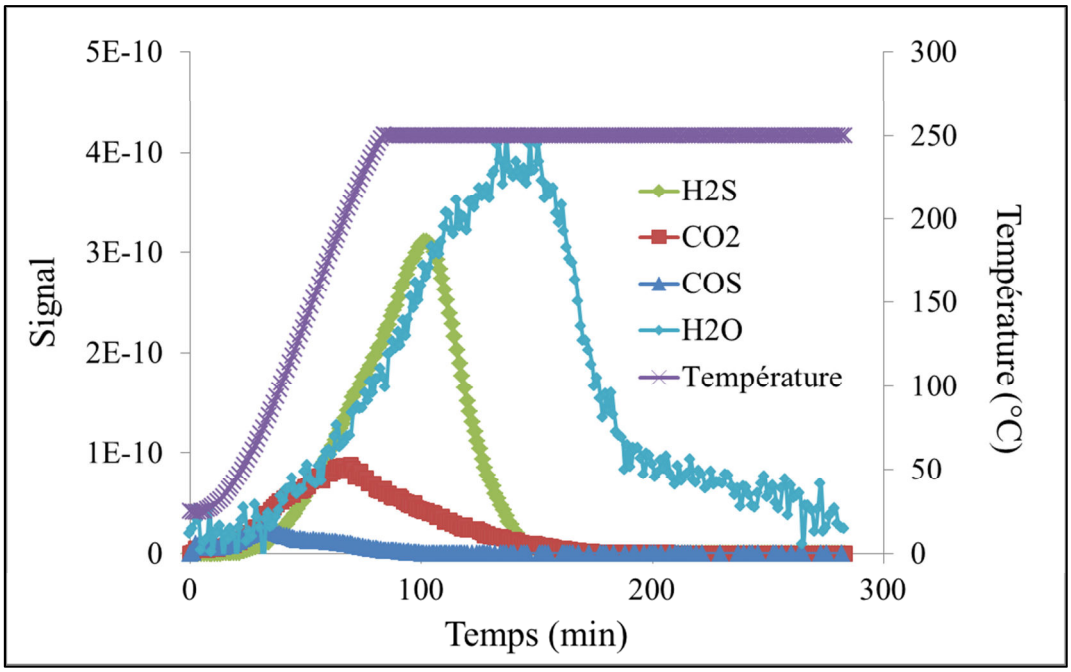


Figure 10 : Evolution de la concentration de COS, CO_2, H_2S et H_2O pendant une phase de désorption en température (rampe jusqu'à 250°C) sous flux d'hélium, consécutive à une phase d'adsorption de COS.

La décomposition des pics de désorption a été réalisée à l'aide du logiciel Origin.[1] Un exemple des résultats obtenus est donné pour la décomposition du signal de désorption de l'H_2S (*Cf.* Figure 11 et Tableau 4).

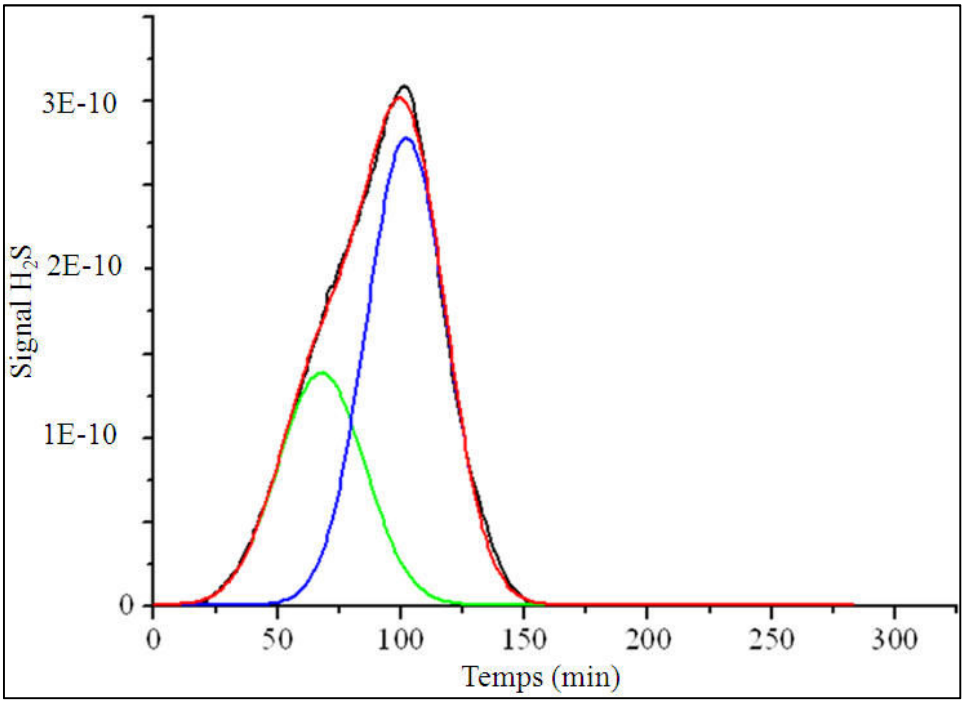


Figure 11 : Illustration de la décomposition du signal de désorption d'H_2S. Courbe noire : courbe expérimentale ; Courbes verte et bleue : courbes de décomposition ; Courbe rouge : Somme des courbes obtenues par décomposition.

Tableau 4 : Résultats de décomposition de la courbe d'H_2S lors de la phase de désorption.

	maximum	Aire (u.a)	Type	Pourcentage
Pic 1	67,8 ± 0,8	121406 ± 5688	Gaussienne	35
Pic 2	102,1 ± 0,3	226707 ± 5656	Gaussienne	65

2. Comparaison des capacités d'adsorption mesurées sur banc de perçage et par thermogravimétrie

L'évaluation des capacités d'adsorption des supports par thermogravimétrie a montré que le ZrO_2 possède la capacité d'adsorption surfacique la plus élevée, suivi par le TiO_2 et ensuite par l'alumine. Des résultats similaires sont aussi obtenus pour les trois solides lors du suivi de l'adsorption de COS sur banc de perçage. Les courbes d'adsorption de COS sur les trois supports sont reportées sur la Figure 12. Une comparaison des quantités adsorbées sur les trois solides mesurées en fonction de la technique expérimentale mise en œuvre est donnée dans le Tableau 5.

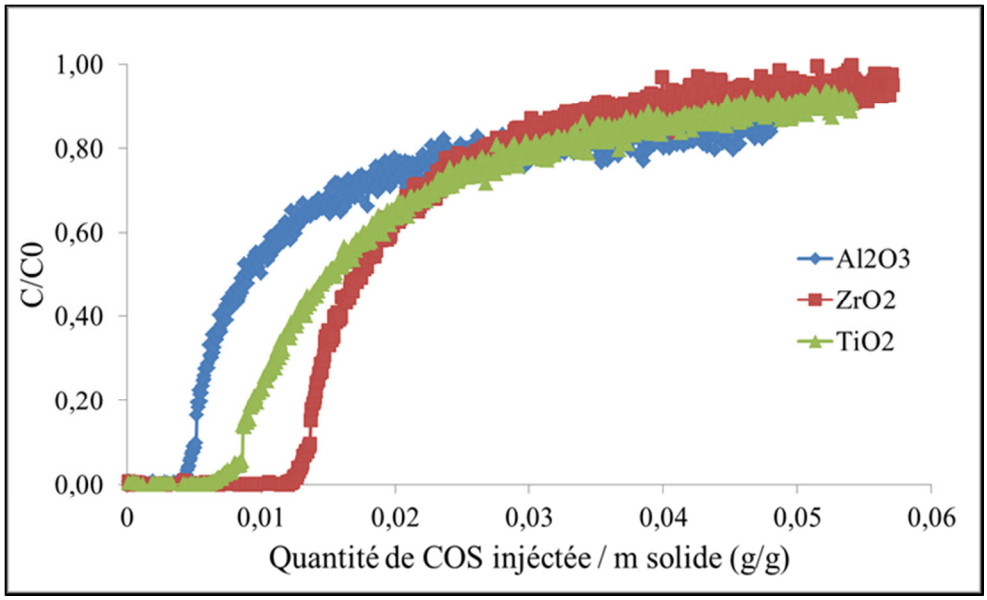


Figure 12 : Courbes de perçage de COS sur les trois supports non dopés.

Des résultats cohérents pour l'évaluation des capacités d'adsorption sont obtenus à partir des deux techniques expérimentales utilisées. En effet, une même hiérarchie est observée, la zircone présentant une capacité surfacique supérieure à celle du TiO_2, elle-même supérieure à celle de l'alumine.

Tableau 5 : Comparaison des quantités de COS adsorbé sur chaque solide pour chaque technique expérimentale.

Solide	Quantité de COS adsorbé avant dégazage déterminée par thermogravimétrie (molécules.nm^{-2})	Quantité de COS adsorbé déterminée lors des expériences sur banc de perçage (molécules.nm^{-2})	Ecart (%)
ZrO_2	0,53	0,66	20%
TiO_2	0,48	0,61	21%
γ-Al_2O_3	0,45	0,53	15%

En revanche, il est à noter que les valeurs mesurées à partir des deux techniques varient sensiblement, même si celles-ci restent du même ordre de grandeur (différences de 15 à 20%, *Cf.* Tableau 5). Cependant, lors des expériences d'adsorption de COS sur banc de perçage, on constate en fin de test une désorption significative (bien que non quantifiée) de CO_2 (*Cf.* Figure 2), phénomène qui sera plus largement décrit dans la Section 3.1 de ce chapitre. Or la mesure de capacités d'adsorption de COS par thermogravimétrie suppose justement une variation de masse des échantillons sous flux de COS uniquement attribuable à une adsorption de COS, sans formation ou désorption d'autres espèces, ou autre phénomène susceptible de s'accompagner également d'une variation de masse. La désorption de CO_2 intervenant lors de l'adsorption de COS sur les solides, et puisque s'accompagnant d'une variation de masse négative, contribue donc à une sous-estimation des capacités d'adsorption de COS mesurées par thermogravimétrie. Compte tenu de l'occurrence de ce phénomène, les écarts des valeurs de capacités d'adsorption de COS mesurées à partir des deux techniques apparaissent comme cohérents. Une contribution liée aux incertitudes et biais éventuels de mesures inhérents à chaque technique est également possible.

Pour la suite, seules les valeurs de capacités d'adsorption ou autres paramètres obtenus à partir d'une même technique seront utilisées pour comparaison.

3. Suivi de l'adsorption de COS en lit traversé

Les résultats des expériences d'adsorption de COS en lit traversé sont décrits dans cette partie. L'utilisation d'une analyse en ligne par spectrométrie de masse permet de suivre d'autres composés que le COS, tels que le CO_2 et l'H_2S, produits potentiels de la réaction d'hydrolyse du COS. La présence de ces composés dans le gaz a été suivie lors des phases d'adsorption de COS et de désorption en température.

3.1 Espèces observées lors de l'étape d'adsorption de COS

L'évolution des signaux des composés COS, CO_2 et H_2S pendant la phase d'adsorption du COS pour les trois solides non dopés est donnée sur la Figure 13. Au cours de la phase d'adsorption du COS, une désorption remarquable de CO_2 est constatée pour les trois solides de l'étude. Le CO_2 apparait peu avant le perçage du COS, c'est-à-dire peu avant la sortie du COS (signifiant l'arrêt de la consommation de COS par adsorption). Nous avons déjà montré lors de l'étude par spectroscopie infrarouge qu'une hydrolyse partielle du COS intervient lors de la mise en contact avec les phases oxydes étudiées. Le CO_2 formé par hydrolyse du COS n'apparaît pas en sortie du réacteur en lit traversé au début de la phase d'adsorption. Celui-ci est cependant formé tout au long de l'expérience d'adsorption du COS, mais est probablement entraîné par le COS le long de la colonne *via* un phénomène de déplacement des équilibres d'adsorption. Ceci explique que l'apparition du CO_2 précède le perçage du COS, donc la saturation de la surface du solide par le COS. Cette observation suggère ainsi l'existence de sites d'adsorption communs pour le COS et le CO_2. Ce point sera approfondi plus loin.

Une comparaison des signaux de CO_2 formé au moment de l'adsorption du COS sur les trois solides ne permet cependant pas de donner d'indication sur le taux d'hydrolyse partielle. En effet, une certaine quantité de CO_2 est susceptible de rester adsorbée sur les matériaux.

Il est également à noter que l'H_2S gazeux n'est pas observé pendant l'adsorption de COS, ce qui serait cohérent avec une hydrolyse à partir de groupements superficiels OH conduisant directement à la formation de groupements SH. Envisager la formation d'H_2S gazeux à partir de l'hydrolyse de COS avec une molécule d'eau nécessiterait que l'H_2S s'adsorbe et/ou se dissocie immédiatement de manière à ce qu'on ne puisse jamais le détecter. Cela indiquerait aussi qu'une recombinaison des groupements SH avec des protons superficiels en H_2S pouvant se désorber n'est pas observée au cours de l'étape d'adsorption.

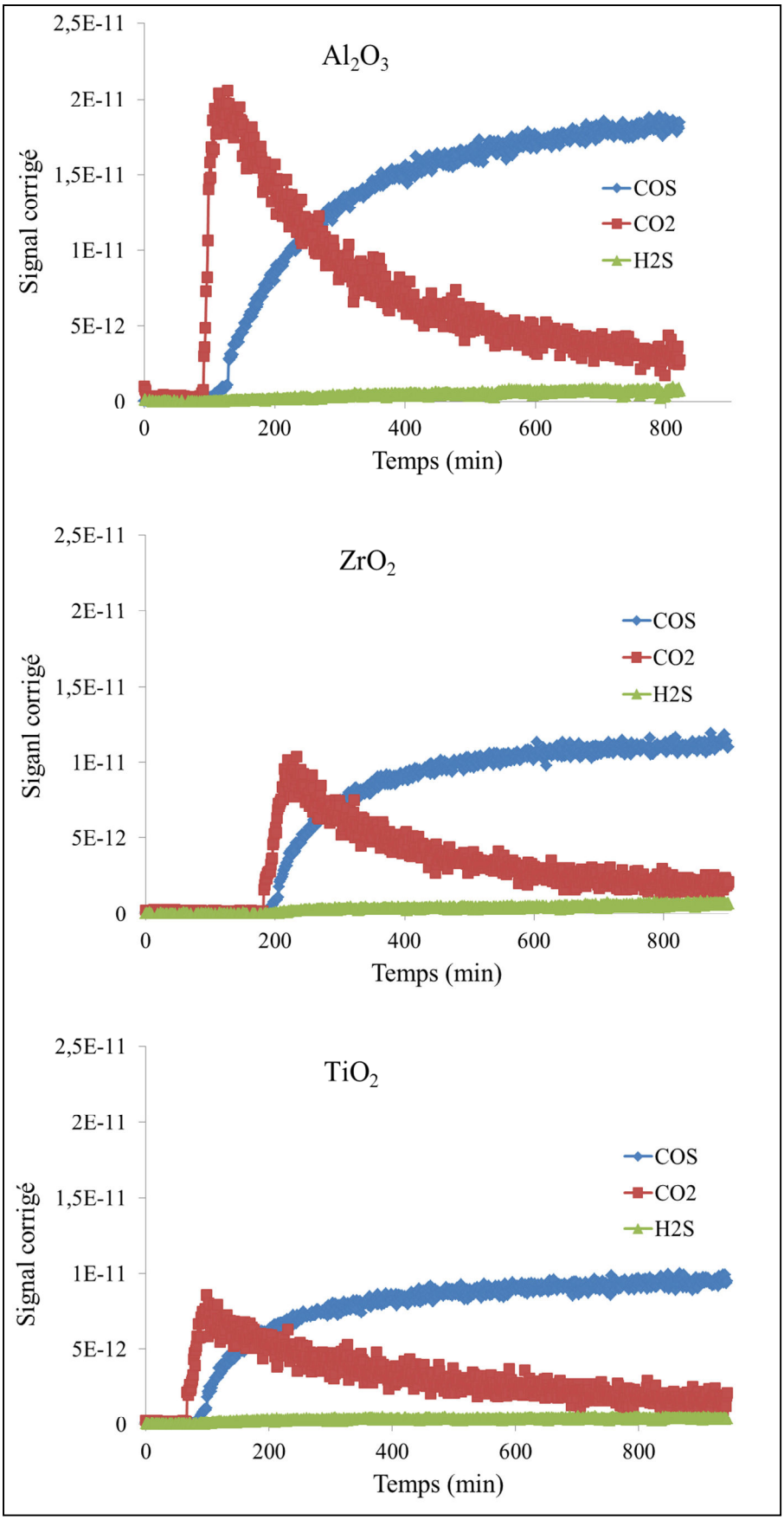


Figure 13 : Espèces observées lors de la phase d'adsorption de COS sur les trois solides non dopés.

3.2 Espèces observées lors de l'étape de désorption en température

Lors de la désorption, est détectée une certaine quantité de COS, CO_2, H_2S et H_2O avec des températures de désorption différentes selon les solides. Ces pics de désorption sont même parfois dédoublés. Pour une meilleure visualisation, les signaux des gaz COS, CO_2 et H_2S ont été représentés en fonction du temps de désorption pour chaque solide sur la Figure 14, et celui de l'eau sur la Figure *15*. Le CO_2 et le COS se désorbent à des températures inférieures à 250°C. En revanche l'H_2S semble nécessiter une température supérieure d'où des pics très larges. A 250°C, sa désorption est cinétiquement limitée, probablement incomplète.

La présence de pics de désorption plus ou moins larges voire dédoublés en fonction de la température impliquerait l'existence d'une multiplicité de sites d'adsorption du COS, CO_2 et H_2S (*via* des groupements hydroxyles et sites acides de Lewis présentant des propriétés acido-basiques variées), variable pour les trois oxydes. A noter que l'alumine présente systématiquement les pics de désorption les plus larges avec la température, pour COS, CO_2 et H_2S. Ces points seront discutés plus loin dans le cadre de l'étude des solides dopés.

La ou les températures de désorption de chaque espèce pour les trois oxydes sont reportées dans le Tableau 6, les pics dédoublés sont décomposés au préalable. La position du pic de désorption de chaque espèce (COS, CO_2, H_2S) reflète des forces d'interaction différentes des différentes espèces avec la surface des trois oxydes. La comparaison des températures des pics de désorption de chaque composé peut aussi donner une indication quant à l'intensité des interactions pour chaque support. En particulier, la température de désorption du COS, et ainsi probablement la force d'adsorption du COS est proche pour les trois solides, elle varie dans le sens : ZrO_2 > Al_2O_3 > TiO_2, avec respectivement des températures de désorption de 105°C > 80°C > 75°C (*Cf.* Figure 14 et Tableau 6). Notons qu'un deuxième pic de désorption de COS est observé uniquement dans le cas de l'alumine, et pour une température de 210°C. Ceci pourrait être attribué à des molécules de COS en interaction avec des sites plus basiques. Pour le CO_2 et l'H_2S, une différence plus importante entre les solides est constatée. Les températures de désorption du CO_2 et donc *a priori* la force d'interaction varie dans le sens Al_2O_3 > ZrO_2 > TiO_2 (avec 210°C > 145°C > 105°C), et pour l'H_2S dans le sens Al_2O_3 ~ TiO_2 > ZrO_2 (avec 250°C > 140°C) (*Cf.* Figure 14 et Tableau 6).

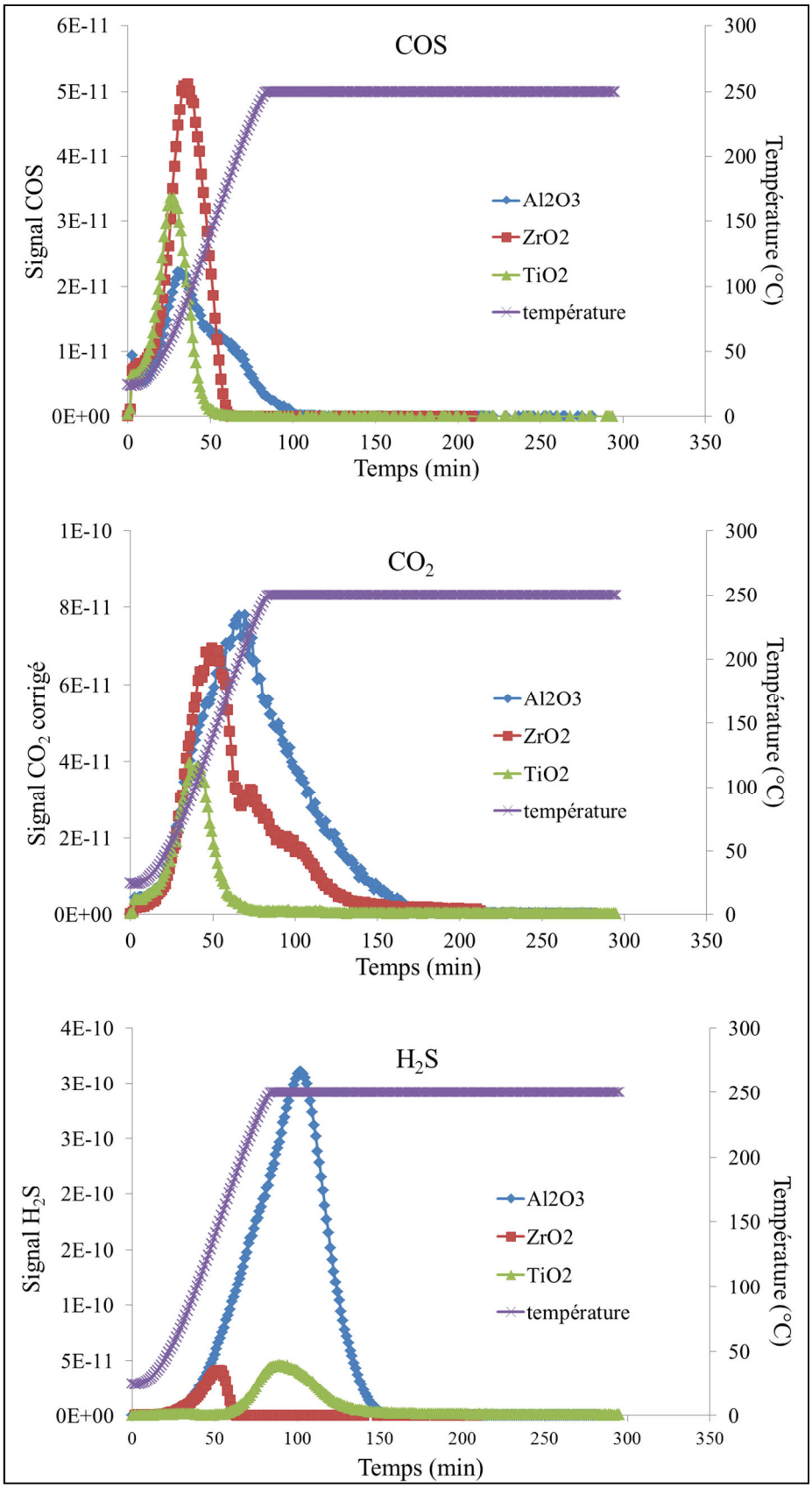


Figure 14 : Espèces observées lors de la phase de désorption en température et sous flux d'hélium sur les trois solides non dopés.

Tableau 6 : Décomposition des pics de désorption du CO_2 et d'H_2S lors de la phase de désorption en température pour les trois solides étudiés.

** : pics attribués à l'hydrolyse partielle du COS au moment de la désorption.*

Solide	Composé	pic	Température (°C)	% par rapport à l'aire totale du pic
Al_2O_3	COS	1	80	
		2	210	
	H_2O		250	-
	H_2S	1*	200	35
		2	250	65
	CO_2	1	120	62
		2*	210	38
ZrO_2	COS		105	-
	H_2O		150	-
	H_2S	1*	110	59
		2	150	41
	CO_2	1*	120	51
		2	240	49
TiO_2	COS		75	-
	H_2O		250	-
	H_2S	1*	70	2
		2	245	27
		3	250	71
	CO_2	1*	75	31
		2	115	69

Dans le Chapitre III, il a été montré qu'une hydrolyse partielle du COS se produisait au cours de l'adsorption du COS. En effet, des espèces hydrogénocarbonates et carbonates sont détectées à la surface des oxydes par spectroscopie infrarouge. Une partie de ce CO_2 se désorbe au cours de la phase d'adsorption (*Cf.* Section 3.1), mais pas en totalité puisque les espèces carbonatées sont bien persistantes sur le spectre infrarouge du solide après adsorption de COS. Il est donc logique que du CO_2 soit détecté au moment de l'étape de désorption. Le spectre infrarouge du solide après adsorption montre également la présence de groupements SH de surface. Par recombinaison de ces groupements avec un proton voisin, de l'H_2S pourrait se désorber du solide. Le fait que l'H_2S ne soit jamais détecté en phase gaz ni par

infrarouge, ni par spectrométrie de masse suggère que cette recombinaison des SH avec des protons nécessite un apport d'énergie.

Le dédoublement des pics de désorption du CO_2 et de l'H_2S pour l'alumine et la zircone pourrait s'expliquer par l'existence de sites d'adsorption distincts de force différente entraînant des interactions d'intensités variables avec le CO_2 et l'H_2S. Cependant, si tel était le cas, il faudrait envisager que le CO_2, le COS et l'H_2S interagissent avec le site le moins fort (1er pic de désorption) avec exactement la même force. En effet, ce premier pic apparait pour toutes ces molécules à la même température. Or ceci est assez peu probable étant donné qu'elles n'ont pas la même acidité. Une autre possibilité est qu'il soit issu de l'hydrolyse partielle du COS qui aurait lieu au début de l'étape de désorption lorsque les premières molécules de COS seraient désorbées. Quant à l'eau nécessaire, elle pourrait provenir de la dissociation des groupements SH ou de l'H_2S adsorbé sur l'oxyde au cours de l'étape d'adsorption et de la réaction du proton ainsi libéré avec un groupements hydroxyle voisin. Donc le premier pic de désorption du COS ou CO_2 qui coïncide avec celui du COS serait attribué aux composés formés lors de l'hydrolyse partielle qui aurait lieu pendant la désorption. Le second pic serait ainsi attribué à la désorption des composés déjà présents depuis la phase d'adsorption du COS.

Dans le cas du TiO_2, le pic de désorption du CO_2 conserve deux contributions mais l'H_2S en présente trois. La première très faible correspond au premier pic de désorption du CO_2 et à celui du COS. L'hydrolyse partielle du COS lors de la phase de désorption aurait toujours lieu mais l'H_2S se ré-adsorberait ou se transformerait aussitôt pour ne finalement être désorbé qu'à bien plus haute température. Ceci pourrait être dû à la présence sites de surface particuliers pour le TiO_2 de type Ti^{3+} (en plus des sites Ti^{4+}), détectés par spectroscopie infrarouge (*Cf.* Chapitre II Section 2.1.3).

Par ailleurs, on constate également la désorption d'eau autour de 250°C pour chaque solide, comme le montre la Figure *15*. Cette apparition d'eau à la température de désorption de 250°C, soit à la même température que celle appliquée au cours du prétraitement, ne peut pas *a priori* être simplement due à la condensation entre deux groupements hydroxyles de surface, d'autant que ce phénomène (en plus de l'élimination d'eau physisorbée) devrait être intervenu lors du prétraitement.

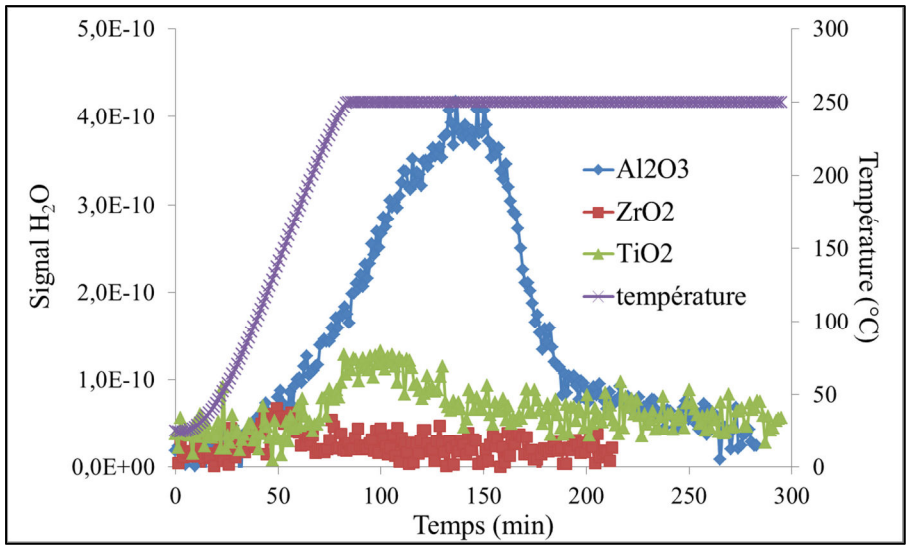


Figure 15 : Evolution du signal de l'eau au cours de la désorption en température pour les trois solides non dopés.

4. Etude des compétitions d'adsorption

Les résultats présentés précédemment suggèrent une formation de CO_2 et de groupements SH et/ou d'H_2S lors des deux phases d'adsorption du COS et de désorption en température. Or, la présence simultanée de ces trois composés est susceptible d'engendrer des compétitions d'adsorption. L'influence de la présence d'H_2S ou de CO_2 sur l'adsorption du COS et sur la réaction d'hydrolyse partielle sera étudiée par deux types d'expériences :

- Une expérience menée en deux étapes, comportant une 1ère phase d'adsorption de CO_2 ou d'H_2S suivie par une 2nde phase d'adsorption du COS, sans aucun traitement thermique entre les deux étapes. Les réactions ont été suivies par spectroscopie infrarouge afin d'identifier les éventuelles différences dans les sites d'adsorption, ainsi que sur banc de perçage. Afin d'éliminer l'H_2S ou le CO_2 physisorbé, un dégazage sous hélium et à température ambiante a été réalisé pour les expériences suivies sur le banc de perçage. Pour celles suivies par spectroscopie infrarouge, un traitement sous vide secondaire a été réalisé.
- Une expérience de co-adsorption de (CO_2/COS) ou (H_2S/COS) suivi sur banc de perçage.

Dans la mesure où les trois solides non dopés présentent de nombreuses similarités en terme de comportement vis-à-vis de l'adsorption de COS, ces expériences ont été réalisées seulement sur l'alumine non dopée.

4.1 Influence de la présence d'H_2S sur l'adsorption de COS

Les expériences d'adsorption en deux étapes d'H_2S puis de COS et de co-adsorption simultanée COS/H_2S ont été réalisées dans les conditions décrites précédemment et sont reportées sur la Figure 16 et la Figure 17 respectivement.

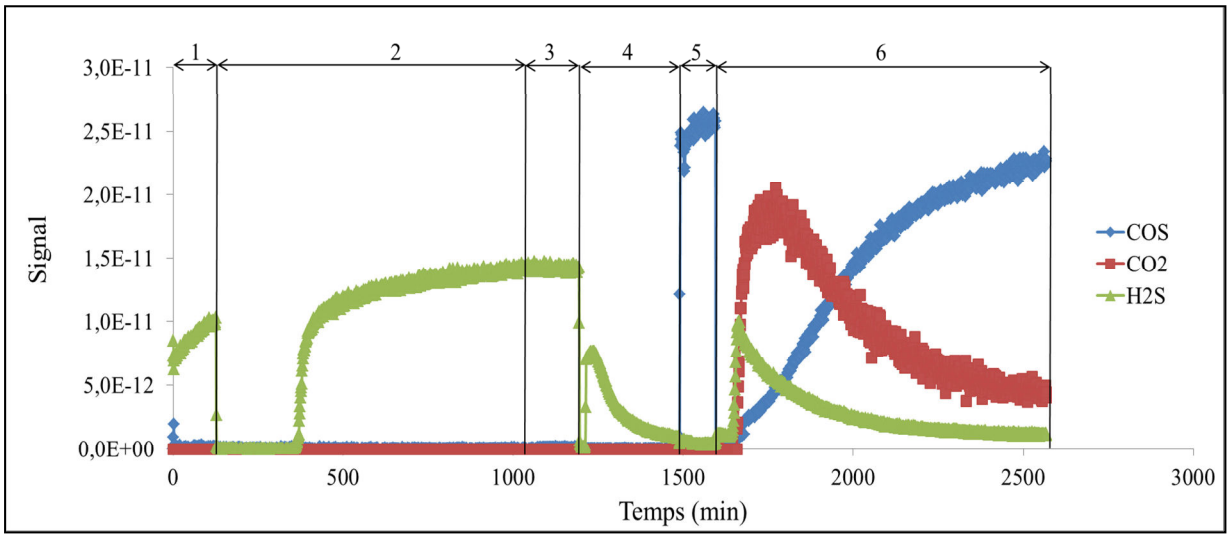


Figure 16 : Adsorption d'H_2S suivi par l'adsorption du COS sur l'alumine non dopée activée à 250°C (3h sous He). 1 : analyse d'H_2S dans la charge ; 2 : adsorption d'H_2S ; 3 : 2ème analyse d'H_2S dans la charge ; 4 : dégazage sous He ; 5 : analyse du COS dans la charge ; 6 : adsorption du COS.

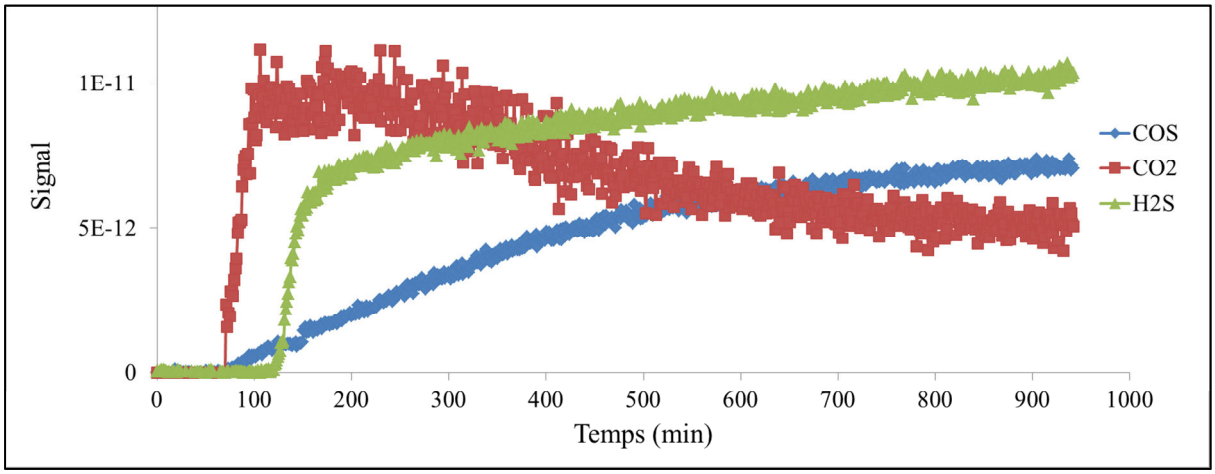


Figure 17 : Co-adsorption H_2S/COS sur l'alumine non dope active à 250°C (3h sous He).

Plusieurs aspects sont à examiner suite à ces expériences :

Capacités d'adsorption du COS et d'H_2S :

Ces deux expériences permettent de comparer les capacités d'adsorption du solide vis-à-vis de COS et d'H_2S. Pour le COS, trois courbes d'adsorption peuvent être comparées

correspondant à une adsorption de COS directe réalisée sur solide activé en température, à une adsorption de COS sur solide préalablement activé et saturé en H_2S, et au cas de la co-adsorption simultanée COS/H_2S. Ces trois courbes d'adsorption du COS sont reportées sur la Figure 18.

Les deux courbes d'adsorption du COS en présence d'H_2S présentent plus ou moins la même allure. Elles sont toute les deux plus étalées que la courbe d'adsorption du COS seul sur le solide activé. Les quantités de COS adsorbé pour ces trois expériences sont reportées dans le Tableau 7. Ces résultats montrent que les capacités d'adsorption du COS de l'échantillon mis en présence préalable ou simultanée d'H_2S sont plus élevées que pour l'expérience d'adsorption de COS seul. Ceci montre que la présence d'H_2S ne perturbe pas l'adsorption du COS, au contraire, elle pourrait la favoriser notamment dans le cas où le solide est saturé en H_2S préalablement à l'adsorption du COS.

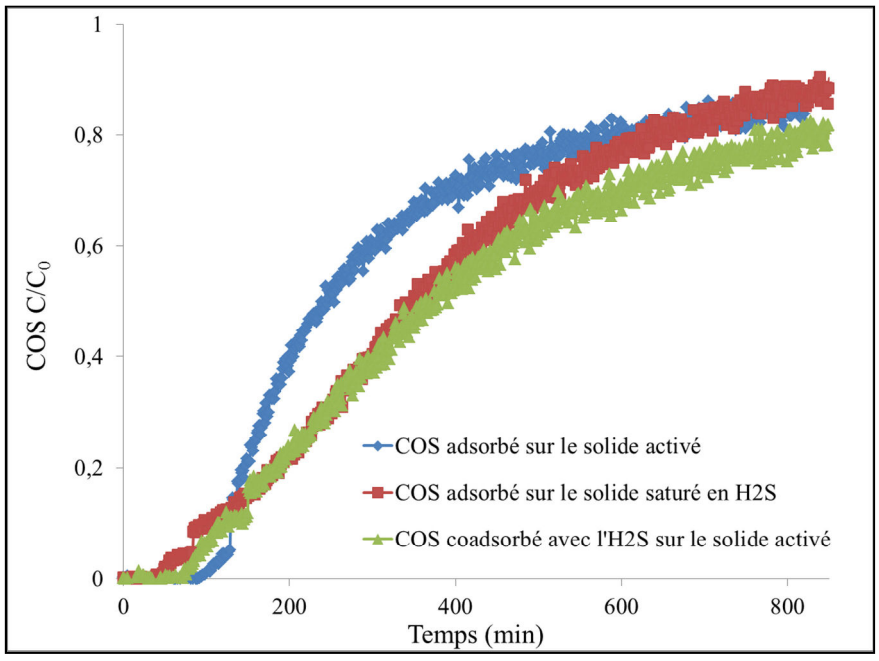


Figure 18 : Comparaison des courbes de perçage de COS obtenues dans les trois cas suivants : sur solide activé, sur solide saturé en H_2S et en co-adsorption avec H_2S sur alumine activée non dopée.

Tableau 7 : Comparaison des quantités de COS adsorbé lors des trois expériences d'adsorption de COS (Cf. Figure 18), sur solide activé, sur solide saturé en H_2S, on en co-adsorption avec H_2S.

Type d'adsorption	Quantité de COS adsorbé (molécules.nm^{-2})
COS adsorbé sur le solide activé	0,53
COS adsorbé sur le solide saturé en H_2S	0,63
COS coadsorbé avec H_2S sur le solide activé	0,58

Pour l'H_2S, la comparaison des courbes de perçage obtenues lors des expériences d'adsorption sur le solide activé seulement ou en co-adsorption avec le COS (*Cf.* Figure 19) montre que la présence du COS inhibe fortement l'adsorption d'H_2S (1,1 molécules.nm^{-2} pour l'adsorption d'H_2S sur le solide activé contre 0,55 molécules.nm^{-2} en présence simultanée de COS).

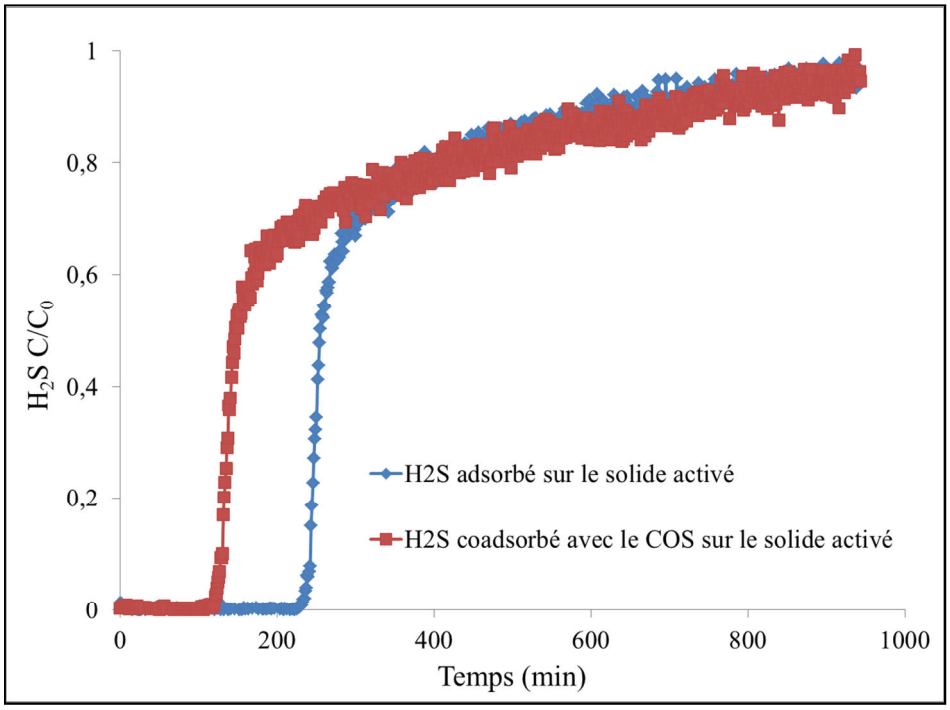


Figure 19 : Comparaison des courbes de perçage d'H_2S obtenues lors des expériences d'adsorption d'H_2S sur solide activé, et en co-adsorption avec le COS sur solide activé.

Compétitions d'adsorption :

Les quantités de COS et d'H_2S adsorbés sur les solides activés (1,1 molécules.nm^{-2} pour l'H_2S et 0,53 molécules.nm^{-2} pour le COS) ne sont pas similaires ce qui suggère un processus d'adsorption différent, ou tout du moins un nombre de sites d'adsorption différents.

Par ailleurs, les expériences de co-adsorption COS/H_2S montrent que seules les quantités d'H_2S adsorbé sont altérées lors de la présence conjointe de COS, le COS étant même adsorbé dans des quantités légèrement supérieures. De plus, comme le montre la Figure 20, lors de l'adsorption préalable d'H_2S, de l'H_2S en phase gaz est détecté lors de la phase d'adsorption de COS.

On sait par ailleurs que lors de l'adsorption de COS seul, une partie est hydrolysée menant à la formation d'H_2S adsorbé ou de groupements SH de surface.

Ces résultats tendraient à indiquer non pas des compétitions d'adsorption entre H_2S et COS, mais des compétitions d'adsorption entre H_2S introduit dans le gaz et l'H_2S formé par hydrolyse partielle du COS. En effet, lors de l'adsorption de COS, la partie hydrolysée mène à la formation d'H_2S restant adsorbé. Ainsi lors d'une co-adsorption COS/H_2S, les quantités d'H_2S présentes sont supérieures à celles introduites (H_2S introduit + COS hydrolysé) ce qui entraînerait un perçage anticipé de l'H_2S.

Ainsi, lors de l'adsorption de COS conduite sur des solides saturés en H_2S, on peut raisonnablement supposer que l'H_2S formé par hydrolyse partielle du COS n'aurait plus de site d'adsorption disponible, et serait ainsi observé en phase gaz.

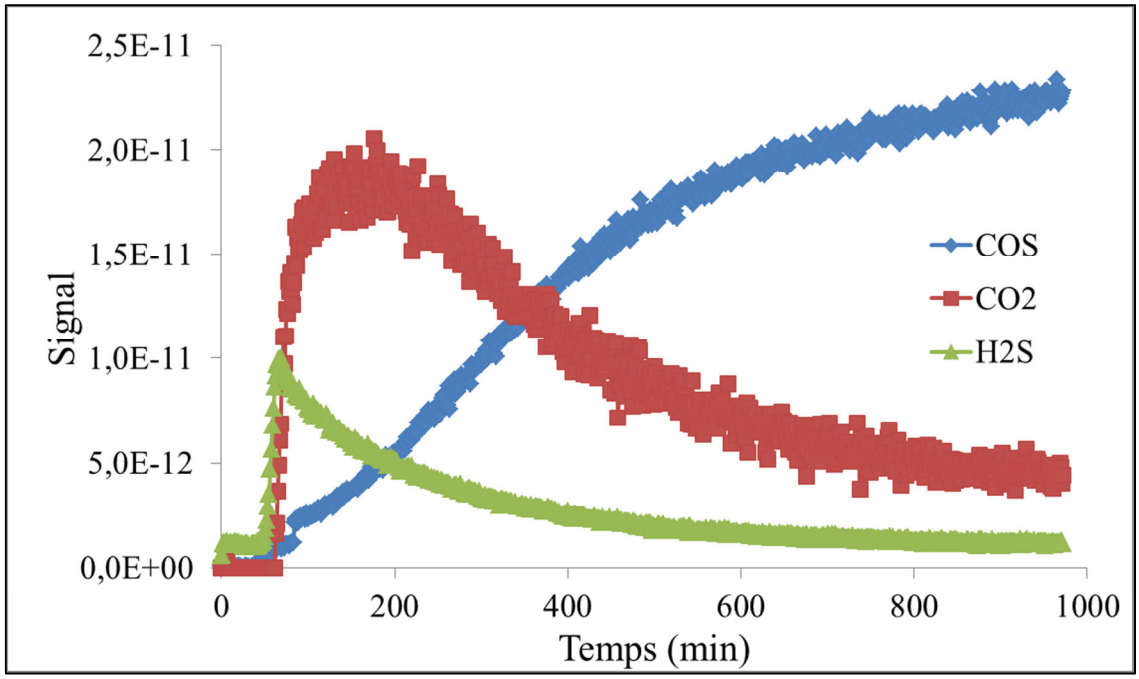


Figure 20 : Adsorption de COS sur l'alumine non dopée préalablement saturée en H_2S (Cf. Figure 16).

Influence sur la réaction d'hydrolyse partielle :

Pour les trois expériences citées précédemment, l'apparition de CO_2 lors de la phase d'adsorption du COS montre qu'une réaction d'hydrolyse partielle a eu lieu. Comme il s'agit toujours du même solide, la comparaison du signal du CO_2 formé permet de comparer le taux de la réaction d'hydrolyse partielle du COS dans chaque cas. L'évolution du signal de CO_2 lors de la phase d'adsorption du COS pour les trois expériences d'adsorption de COS seul, d'adsorption de COS sur un solide saturé en H_2S et de co-adsorption COS/H_2S est reportée sur la Figure 21.

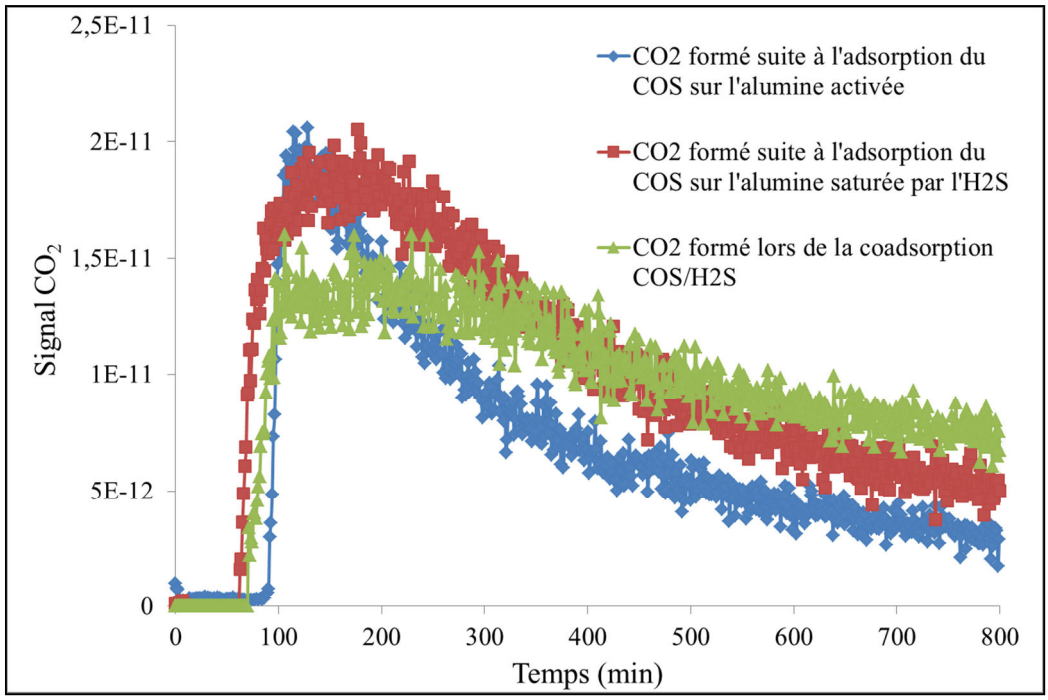


Figure 21 : Comparaison du signal de CO_2 obtenu lors de l'adsorption du COS sur solide activé, sur solide saturé en H_2S et en co-adsorption avec H_2S sur alumine activée non dopée.

L'aire de la courbe de désorption du CO_2 présentée dans le Tableau 8 permet de comparer les quantités de CO_2 formé.

Tableau 8 : Calcul d'intégration de la courbe de CO_2 observée pour les trois expériences d'adsorption de COS décrites dans le tableau et dans la Figure 21.

Formation de CO_2	Aire sous la courbe ($.10^{-9}$) unité arbitraire.
Observée lors de l'adsorption de COS seul	6,3
Observée lors de l'adsorption de COS sur solide préalablement saturé en H_2S	10,2
Observée lors d'une co-adsorption COS/H_2S	8,7

La quantité de CO_2 formé suite à l'adsorption de COS en présence d'H_2S semble plus importante que celle formée suite à l'adsorption de COS seul. Ceci indique que le taux d'hydrolyse partielle augmente en présence d'H_2S et notamment lorsque celui-ci est préadsorbé à la surface. L'origine de cette augmentation pourrait être la présence d'une quantité d'eau plus importante sur le solide saturé en H_2S. En effet, la formation d'eau à partir de la dissociation d'H_2S en groupement SH a été décrite dans la littérature.[2] Néanmoins, lors de l'adsorption de COS seul, nos résultats tendent plus vers la formation directe de

groupements SH de surface à partir de la réaction des molécules de COS avec des groupements hydroxyles. Dans ce cas, la formation d'eau serait possible par condensation entre des groupements SH ou H_2S adsorbé et des groupements hydroxyles voisins.

Identification des sites d'adsorption :

L'adsorption de COS sur un échantillon d'alumine non dopée activée à 450°C et saturé en H_2S a été suivie par spectroscopie infrarouge et une comparaison avec le spectre infrarouge obtenu lors de l'expérience d'adsorption de COS seul sur le solide activé est donnée sur la Figure 22.

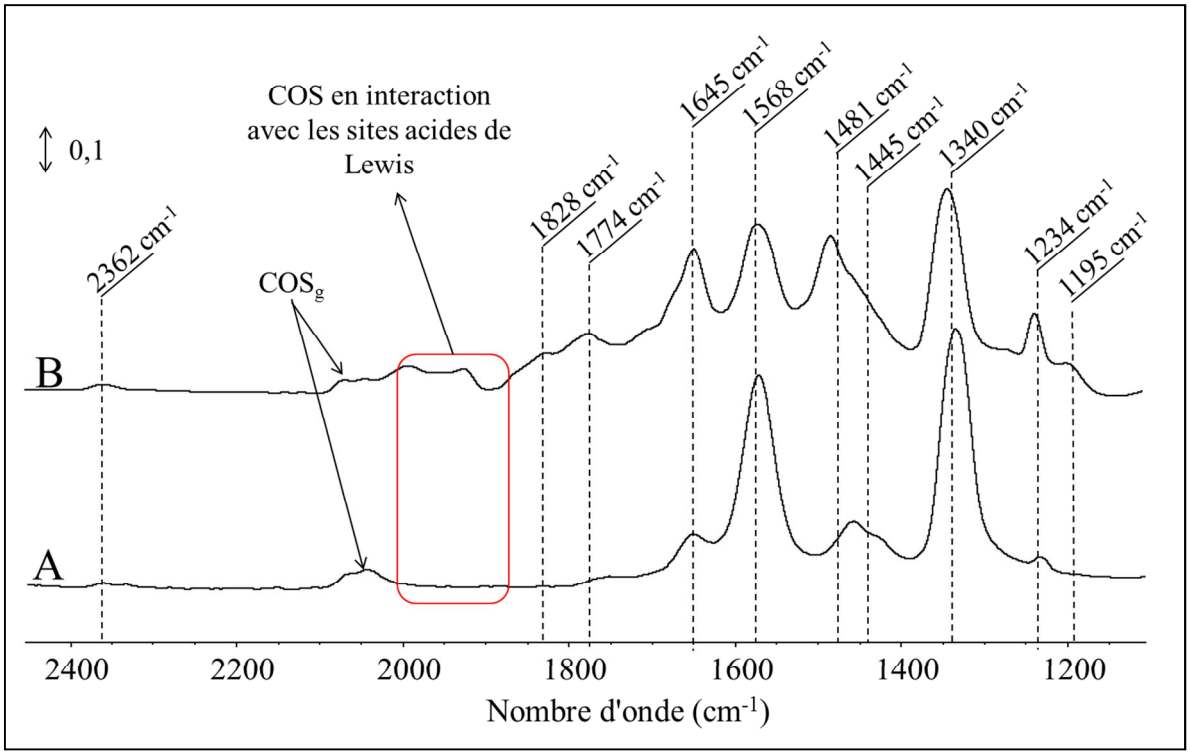


Figure 22 : Spectres infrarouge soustraits du spectre de référence. A : adsorption de COS consécutive à une adsorption d'H_2S. B : adsorption de COS seul.

La comparaison des deux spectres infrarouge montre que les mêmes bandes d'absorption sont globalement observées, mais dans des proportions relatives différentes, exceptée dans la partie d'interaction du COS avec les sites acides de Lewis. En effet, la présence d'H_2S entraine la disparition de la bande d'absorption liée à l'interaction du COS avec ces sites. Ceci suggère que l'H_2S pourrait être adsorbé sur les sites acides de Lewis et empêcherait une interaction du COS sur les mêmes sites. La bande d'absorption à 2571 cm^{-1} liée aux groupements SH de surface n'a pas été observée lors de l'adsorption d'H_2S, probablement pour sa faible coefficient d'extinction molaire, ni après introduction de COS.

L'H_2S pré-adsorbé sur les sites acides de Lewis empêcherait l'adsorption d'H_2S ou la formation de groupements SH provenant de l'hydrolyse partielle de COS, en accord avec les observations sur banc de perçage.

Conclusions :

Ces résultats tendent à montrer que l'H_2S s'adsorberait sur les sites acides de Lewis. Le COS interagit principalement avec les groupements hydroxyles de surface (tel que vu précédemment, *Cf.* Chapitre II Section 2.2.3). De l'H_2S adsorbé ou des groupements SH de surface formés consécutivement à l'hydrolyse partielle de COS se formeraient sur des sites de surface distincts des sites d'adsorption du COS, les quantités de COS adsorbé n'étant pratiquement pas altérées en présence d'H_2S. Par ailleurs, des compétitions d'adsorption sont constatées entre l'H_2S ou les groupements SH de surface formés par hydrolyse partielle du COS et l'H_2S éventuellement introduit.

Si l'interaction de ces deux composés se limitait à une compétition d'adsorption qui serait en faveur du COS, la capacité d'adsorption du solide vis-à-vis du COS devrait être la même avec ou sans la présence d'H_2S. Au contraire, une amélioration de la capacité d'adsorption du COS est observée en présence d'H_2S. Parallèlement, une augmentation du taux d'hydrolyse partielle du COS est constatée en présence d'H_2S. Celle-ci est plus importante lorsque l'H_2S est préadsorbé à la surface ce qui, d'après les résultats de la spectroscopie infrarouge, conduit à la formation de groupements SH de surface et d'eau (*via* une condensation avec un groupement OH voisin). La formation d'eau à partir de la dissociation de SH pourrait expliquer l'augmentation du taux d'hydrolyse partielle du COS et la prise en compte de cette réaction d'hydrolyse partielle permettrait d'expliquer l'amélioration de la capacité d'adsorption du COS en présence d'H_2S.

4.2 Influence de la présence de CO_2 sur l'adsorption de COS

Comme avec l'H_2S, une expérience en deux temps comportant une 1ère phase d'adsorption de CO_2 suivie d'une 2nde phase d'adsorption de COS, et une expérience de co-adsorption de COS/CO_2 ont été suivies sur banc de perçage. L'évolution des signaux des composés COS, CO_2 et H_2S lors de ces deux expériences est reportée sur la Figure 23 et la Figure 24.

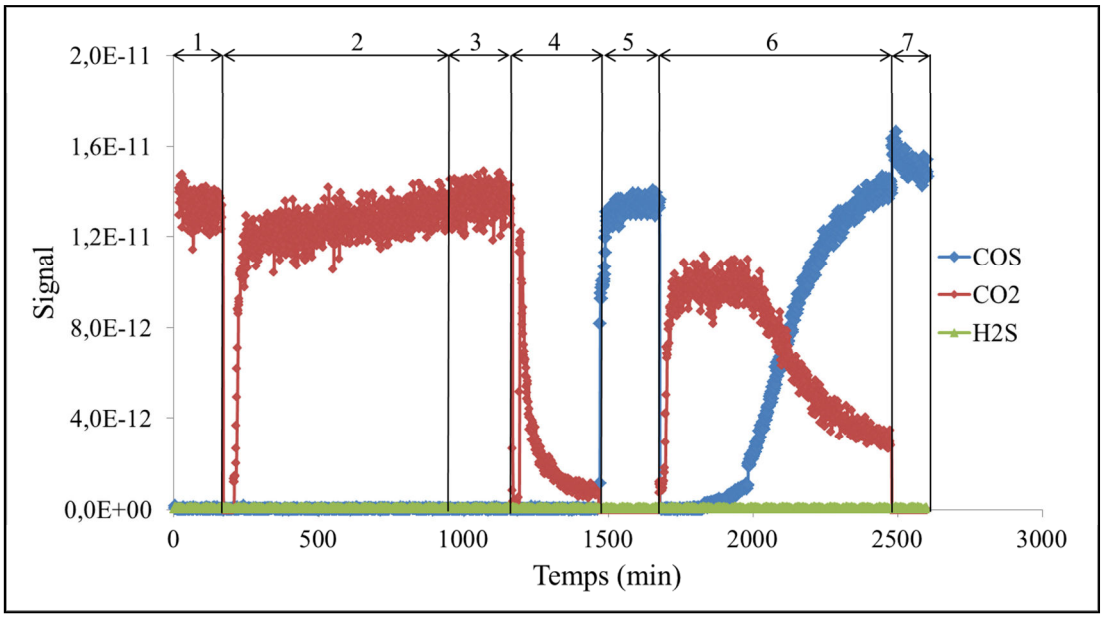


Figure 23 : Adsorption de CO_2 suivi par l'adsorption de COS sur l'alumine non dopée activée à 250°C (3h sous He). 1 : analyse de CO_2 dans la charge ; 2 : adsorption de CO_2 ; 3 : 2ème analyse de CO_2 dans la charge ; 4 : dégazage sous He ; 5 : analyse du COS dans la charge ; 6 : adsorption du COS ; 7 : 2ème analyse de COS dans la charge.

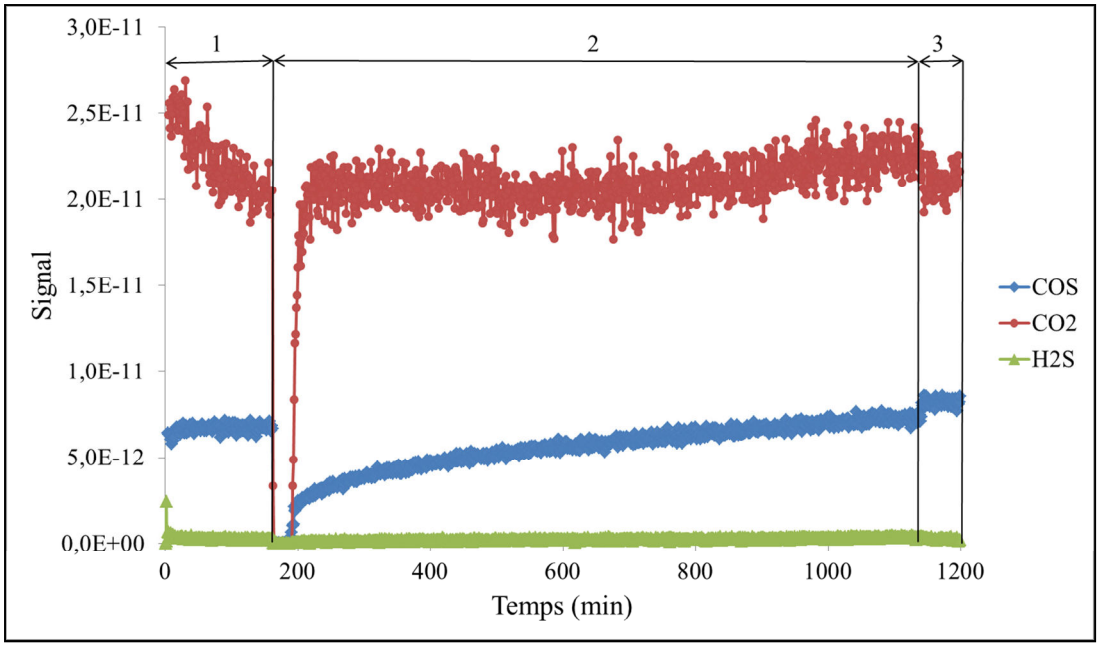


Figure 24 : Co-adsorption CO_2/COS sur l'alumine non dope active à 250°C (3h sous He). 1: analyse de CO_2 et du COS dans la charge ; 2 : co-adsorption des deux composés ; 3 : 2ème analyse des deux composés dans la charge.

La comparaison des courbes de perçage de COS obtenues lors des trois expériences d'adsorption de COS (sur solide activé, sur le solide saturé en CO_2 et en co-adsorption avec du CO_2 sur solide activé, *Cf.* Figure 25) montre une allure différente de la courbe de COS co-adsorbé avec le CO_2.

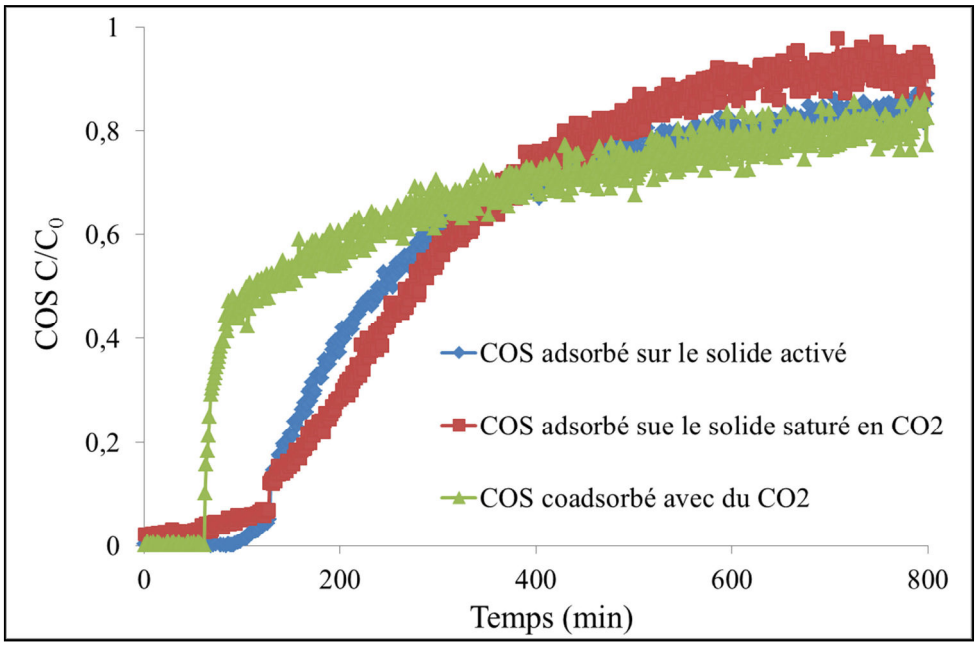


Figure 25 : Comparaison des courbes de perçage de COS obtenues dans les trois cas suivants : sur solide activé, sur le solide saturé en CO_2 et en co-adsorption avec du CO_2 sur solide activé.

Le calcul de la quantité de COS adsorbé pour chaque expérience est reporté dans le Tableau 9. Les résultats montrent que la quantité de COS adsorbé est presque la même lors de l'adsorption de COS seul et lorsque le COS est adsorbé sur un solide saturé en CO_2. En revanche, cette quantité adsorbée est plus faible lors de la co-adsorption du COS avec le CO_2. Ceci suggère que le COS et le CO_2 ont des sites d'adsorption en commun puisque la présence de CO_2 inhibe l'adsorption du COS dans le cas où le CO_2 est adsorbé en même temps que le COS. En revanche, la saturation préalable du solide par le CO_2 n'affecte pas l'adsorption de COS, ce qui pourrait s'expliquer par le déplacement de l'équilibre d'adsorption du CO_2 avec le flux de COS lors de la 2nde phase d'adsorption de cette expérience.

Tableau 9 : Calcul des quantités de COS adsorbé pendant les trois expériences d'adsorption de COS : sur solide activé, sur solide saturé en CO_2 et en co-adsorption avec du CO_2 sur solide activé.

Expérience	Quantité de COS adsorbé (molécules.nm^{-2})
Adsorption du COS seul sur le solide activé	0,53
Adsorption du COS sur le solide préalablement saturé en CO_2	0,51
Co-adsorption COS/CO_2	0,32

La comparaison des capacités d'adsorption de l'alumine vis-à-vis de CO_2 est aussi possible pour les expériences d'adsorption du CO_2 seul sur le solide activé et en co-adsorption avec le COS. Les courbes d'adsorption de CO_2 de ces deux expériences sont reportées sur la Figure 26.

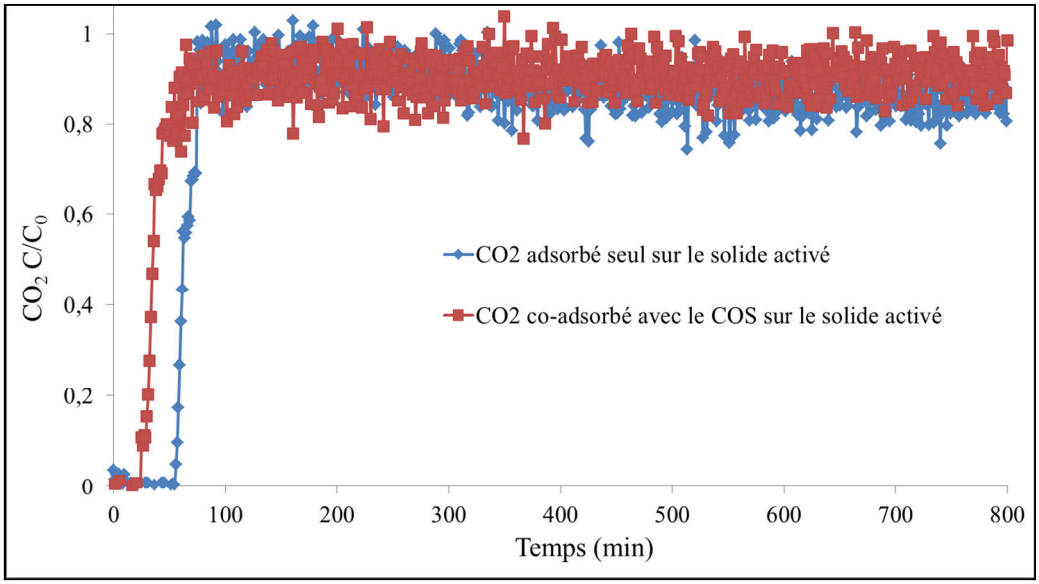


Figure 26 : Comparaison des courbes d'adsorption de CO_2 adsorbé seul sur le solide activé et co-adsorbé avec le COS sur le solide activé.

La quantité de CO_2 adsorbé lors de la réaction de co-adsorption du COS/CO_2 (0,31 molécules.nm^{-2}) sur le solide activé est plus faible que celle observée lors de l'adsorption du CO_2 seul (0,47 molécules.nm^{-2}). Ceci confirme la présence de sites d'adsorption communs pour le COS et le CO_2.

Afin d'étudier la nature des sites d'adsorption des deux composés, une expérience d'adsorption de CO_2 puis de COS a été réalisée avec suivi par spectroscopie infrarouge. Les spectres infrarouge obtenus à l'issue de l'adsorption de CO_2 suivie par l'adsorption de COS sont reportés sur la Figure 27. Les spectres A et B sont soustraits du spectre de référence et le spectre C correspond au spectre différence (B-A). Le spectre infrarouge A correspond au spectre obtenu après adsorption de CO_2 sur le solide activé (adsorption pendant 240 min). Après passage sous vide afin d'éliminer le CO_{2g} de la cellule infrarouge, le COS est introduit et l'évolution des espèces est suivie pendant 240 min. Le spectre B est celui obtenu après 240 min d'adsorption de COS. Le spectre différence C a été calculé afin de mieux visualiser les changements apportés suite à l'introduction du COS.

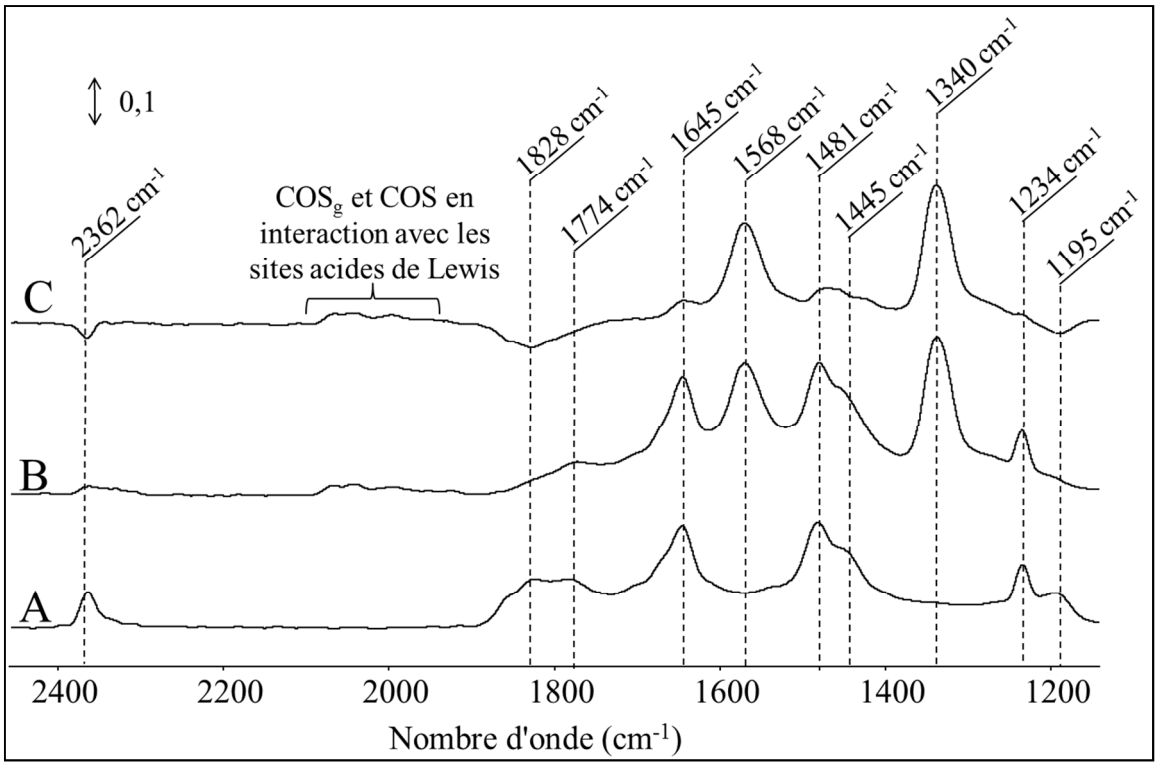


Figure 27 : Adsorption de CO_2 suivie par l'adsorption du COS. A : Spectre infrarouge d'adsorption de CO_2 soustrait du spectre de référence. B : Spectre infrarouge d'adsorption de COS, soustrait du spectre de référence, sur le solide saturé en CO_2. C : spectre différence B – A.

L'introduction de COS s'accompagne clairement d'une apparition de nouvelles bandes d'absorption situées à 1340 et 1568 cm^{-1} qui sont associées à l'espèce HTC ce qui prouve que, même sur une surface saturée en CO_2, le COS s'adsorbe. Parallèlement, une disparition des bandes d'absorption à 1195, 1774 et 1828 cm^{-1} est constatée. Ceci peut être expliqué par un déplacement de l'équilibre d'adsorption du CO_2 en présence de COS, en cohérence avec les observations réalisées dans les mêmes conditions sur banc de perçage. En revanche, certaines bandes d'absorption persistent : le CO_2 possèderait donc des sites d'adsorption qui lui seraient propres.

5. Conclusions

L'étude de l'adsorption de COS par chromatographie inverse sur les trois oxydes révèle des mécanismes d'interaction assez complexes.

Les capacités d'adsorption de COS mesurées sur banc de perçage sont supérieures à celles déterminées par ATG, probablement en raison de la désorption de CO_2 mise en évidence. La désorption de CO_2 s'accompagne en effet d'une variation de masse négative, conduisant à une sous-estimation des capacités d'adsorption de COS déterminées par ATG. L'ensemble des mesures restent donc cohérentes avec celles réalisées par ATG.

Par ailleurs, l'occurrence d'une réaction d'hydrolyse partielle lors du processus d'adsorption de COS et également au moment de la phase de désorption en température a été mise en évidence par l'observation des deux produits de cette réaction : CO_2 (à l'adsorption et à la désorption) et H_2S (observée seulement à la désorption). La présence simultanée des trois composés affecte plus ou moins l'adsorption de COS. En effet, l'H_2S semble s'adsorber préférentiellement sur les sites acides de Lewis, et se dissocier en un groupement SH de surface en formant une molécule d'eau avec un groupement OH voisin. Cette formation d'eau pourrait être à la base de l'augmentation de la capacité d'adsorption de COS en présence d'H_2S puisque favorisant potentiellement la réaction d'hydrolyse partielle. Néanmoins, pour l'expérience d'adsorption de COS seul, la formation d'eau pendant la désorption serait plutôt due à une dissociation des groupements SH de surface et par l'interaction du proton ainsi libéré avec un groupement hydroxyle voisin. Ceci nécessiterait la présence de protons à caractère acide à proximité des groupements SH. Plus de détails seront apportés sur ce phénomène lors de l'étude des solides dopés.

L'adsorption de COS est affectée lorsque conduite en co-adsorption avec le CO_2. Il a été proposé que ces deux composés interagissent avec la surface *via* des sites d'adsorption communs, à savoir des groupements hydroxyles de surface. Le CO_2 s'adsorbe aussi sur des atomes d'oxygène de surface puisque des carbonates ont été identifiés suite à son adsorption sur l'alumine.

6. Références

(1) Origin 8.5, OriginLab Corporation. 2009.

(2) J.M.H.Lo; T.Ziegler; P.D.Clark H2S Adsorption on Gamma Al2O3 Surfaces : a Density Functional Thery Study. *Journal of Physical Chemistry* **2011,** *115,* 1899-1910.

Chapitre V

Influence du dopage sur les propriétés de surface et sur l'adsorption de COS

Dans les deux chapitres précédents, nous avons cherché à étudier les processus d'adsorption de COS sur les supports non dopés. Ils ont notamment permis de montrer que les propriétés acido-basiques influençaient les capacités d'adsorption du COS et la réaction d'hydrolyse partielle ayant lieu à l'adsorption et à la désorption du COS.

L'introduction d'un dopant à la surface des oxydes, dont le but est de modifier les propriétés acido-basiques de surface, est donc susceptible d'influencer l'adsorption du COS, l'occurrence de la réaction d'hydrolyse partielle ainsi que l'adsorption des produits d'hydrolyse. Ce chapitre sera consacré à cette étude. Afin d'étudier l'influence du taux de dopage, trois teneurs en sodium et en potassium sont considérées dans le cas de l'alumine. La comparaison de l'alumine et du ZrO_2 dopés pour une teneur déterminée en Na^+, K^+, Cs^+, Mg^{2+} et Ca^{2+} permettra ensuite d'étudier l'influence de la nature du dopant. Enfin, l'impact du dopage en fonction de la nature du support sera également discuté.

L'adsorption de COS sur les solides dopés a été étudiée par thermogravimétrie ou sur banc de perçage, et par spectroscopie infrarouge. L'exploitation de l'ensemble des résultats nous permettra enfin de donner une interprétation quant à l'influence du dopage sur les propriétés acido-basiques.

1. Effet du dopage sur l'adsorption de COS

1.1 Influence du taux de dopage sur la capacité d'adsorption

Les courbes présentant les quantités de COS adsorbé en fonction du temps, obtenues par thermogravimétrie pour l'alumine dopée pour trois teneurs différentes de sodium et de potassium, présentent la même allure que celles décrites dans le Chapitre III pour le solide non dopé. Les courbes présentées en Annexe 7 révèlent une augmentation progressive de la masse adsorbée pour atteindre un premier plateau. L'introduction d'hélium s'accompagne ensuite d'une perte de masse se stabilisant jusqu'à l'établissement d'un deuxième plateau. Les capacités d'adsorption mesurées sont reportées dans le Tableau 1. Les quantités de COS chimisorbé et physisorbé ont été déterminées selon la méthodologie discutée dans le Chapitre III Section 1.2.

Tableau 1 : Capacités d'adsorption des échantillons d'alumine dopée pour trois teneurs en sodium ou potassium (la quantité totale de COS adsorbé est mesurée par ATG au palier sous atmosphère de COS, la quantité de COS chimisorbé est mesurée après désorption sous He à température ambiante, la quantité physisorbée correspond à la différence des deux).

Cation (atomes.nm^{-2})	Quantité totale de COS adsorbé		Quantité de COS chimisorbé (molécules.nm^{-2})	Quantité de COS physisorbé (molécules.nm^{-2})
	g COS/100 g de solide	molécules.nm^{-2}		
alumine non dopée	1,09	0,45	0,35	0,10
Na (1,42)	1,57	0,66	0,55	0,11
Na (4,56)	2,41	1,14	0,98	0,16
Na (9,36)	2,21	1,61	1,40	0,21
K (1,39)	1,46	0,64	0,55	0,09
K (4,55)	2,46	1,18	1,04	0,14
K (9,30)	2,79	1,86	1,72	0,14

Les valeurs des capacités massiques d'adsorption présentées dans le Tableau 1 augmentent avec la teneur en dopant Na^+ et K^+, excepté pour l'alumine ayant la plus forte teneur en sodium. Comme discuté dans le Chapitre II Section 1.2, l'augmentation du taux de dopage s'accompagne de phénomènes de dissolution du support, entraînant l'apparition de phases aluminates ainsi qu'une diminution de la surface spécifique. Une fois corrigées de la surface, les valeurs des capacités d'adsorption révèlent bien une augmentation de la quantité de COS capté par unité de surface avec le taux de dopage.

Les capacités surfaciques sont reportées sur la Figure 1 en fonction du taux de dopant (Na ou K). L'évolution des quantités de COS chimisorbé et physisorbé par unité de surface y est également reportée.

Quelle que soit la nature du dopant, on constate une évolution globalement linéaire avec le taux de dopage des quantités de COS adsorbé par unité de surface, qu'il s'agisse des quantités totales, chimisorbées, ou physisorbées. Le dopage affecte cependant de manière plus significative les quantités de COS chimisorbé, l'augmentation des quantités de COS physisorbé étant moins prononcée.

Considérant la quantité totale de COS adsorbé avant désorption sous He (quantités totales de COS chimisorbé et physisorbé données dans le Tableau 1), la nature du cation (Na^+ ou K^+) pour un même taux de dopage ne semble pas présenter ici d'effet significatif. Cependant, l'influence de la nature du cation sera étudiée sur un ensemble plus large de dopants et de supports par la suite.

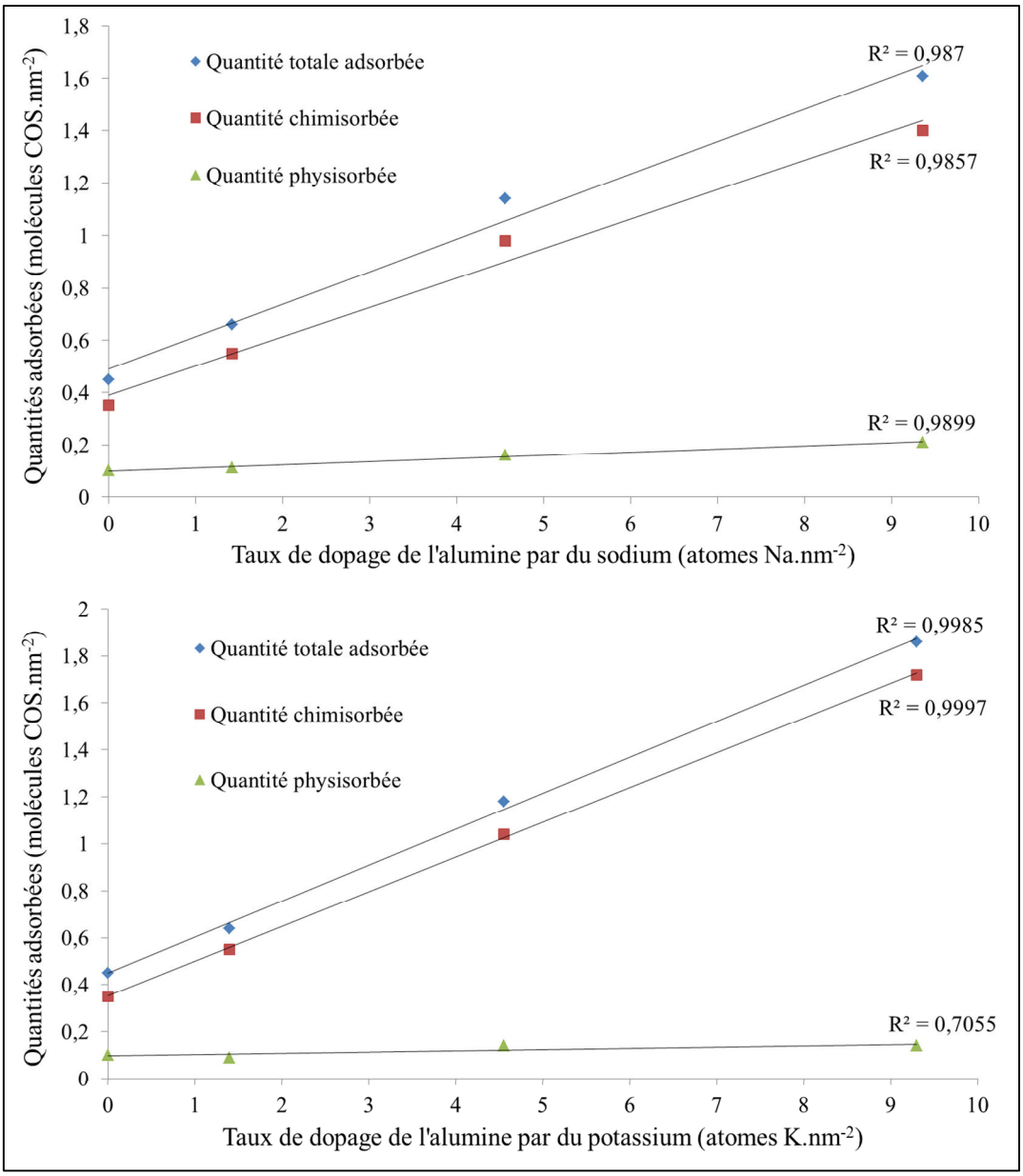


Figure 1 : Capacités surfaciques d'adsorption du COS déterminées par ATG de l'alumine dopée pour trois teneurs de sodium et de potassium. Variation de la quantité totale adsorbée, de la quantité chimisorbée et de la quantité physisorbée. Les données reportées sont issues du Tableau 1.

L'augmentation de la quantité de COS physisorbé avec le dopage nécessite ici quelques commentaires. En effet, une interaction entre le COS et les sites acides de Lewis a été observée par spectroscopie infrarouge (*Cf.* Chapitre III Section 2.2.1). Par ailleurs, cette interaction a été qualifiée par la littérature[1] comme étant une « physisorption » du COS sur ces sites. Cependant, le suivi par spectroscopie infrarouge de l'adsorption de monoxyde de carbone sur les solides dopés (*Cf.* Chapitre II Section 2.2.1) montre un empoisonnement des sites acides de Lewis par le dopage. Ceci devrait donc se traduire par une diminution de la quantité de COS physisorbé sur les solides dopés, ce qui n'est pas le cas. La physisorption du

COS serait donc plus susceptible d'intervenir par interaction avec les groupements hydroxyles de surface, par exemple *via* des interactions faibles de type Van Der Waals ou par des liaisons hydrogène.

1.2 Adsorption du COS sur les solides faiblement dopés

Nous avons vu dans le Chapitre II Section 1.2 que des taux de dopage importants entraînaient une dissolution partielle du support alumine et la formation de nouvelles phases de type aluminate, ainsi qu'une diminution de la surface spécifique.

Pour la suite, l'étude a donc été poursuivie sur les trois supports γ-Al_2O_3, TiO_2 et ZrO_2 en considérant uniquement le plus faible taux de dopage (environ 1,4 molécules.nm^{-2}), dans la mesure où de telles teneurs ne semblent pas altérer la nature des solides et permettent d'observer des variations significatives en termes de capacité d'adsorption de COS. Mais, le type de dopant a été diversifié : étude de l'influence de césium, magnésium et calcium outre celle du sodium et du potassium. Les courbes présentant l'évolution des quantités de COS adsorbé en fonction du temps obtenues par thermogravimétrie sont données en Annexe 8. L'ensemble des données concernant les capacités d'adsorption mesurées est reporté dans le Tableau 2.

A partir des données reportées dans le Tableau 2, la Figure 2 propose une représentation graphique des capacités d'adsorption de COS massiques et surfaciques mesurées par ATG pour les trois supports non dopés et dopés en sodium. Pour les trois supports, ces résultats mettent en évidence une augmentation de la capacité d'adsorption du COS entraînée par le dopage. Ce gain de capacité varie toutefois en fonction de la nature du support.

Bien que la zircone et l'oxyde de titane dopés par le sodium (notés par la suite respectivement ZrO_2-Na et TiO_2-Na) présentent des surfaces spécifiques inférieures à celles de l'alumine dopée par le sodium (Al_2O_3-Na), leurs capacités d'adsorption massiques dépassent celle de l'alumine ; par conséquent, les capacités surfaciques d'adsorption de COS pour ces solides sont également supérieures à celles de l'alumine. Le dopage a donc un effet plus prononcé dans le cas de ZrO_2 et de TiO_2 que dans celui de l'alumine. Ceci suggère que la modification des propriétés de surface dépend de la nature du support.

Tableau 2 : Capacités d'adsorption de COS obtenues pour les trois supports dopés avec différents cations. nd : solide non dopé (la quantité totale de COS adsorbé est mesurée par ATG au palier sous atmosphère de COS, la quantité de COS chimisorbé est mesurée après désorption sous He à température ambiante, la quantité physisorbée correspond à la différence des deux).

Solide – cation	Quantité totale de COS adsorbé		Quantité de COS chimisorbé (molécules.nm^{-2})	Quantité de COS physisorbé (molécules.nm^{-2})
	g COS/100 g de solide	molécules.nm^{-2}		
Al_2O_3-nd	1,09	0,45	0,35	0,10
Al_2O_3-Na	1,57	0,66	0,55	0,11
Al_2O_3-K	1,46	0,64	0,55	0,09
Al_2O_3-Cs	1,16	0,52	0,45	0,07
Al_2O_3-Mg	1,17	0,48	0,39	0,09
Al_2O_3-Ca	1,23	0,52	0,43	0,09
ZrO_2-nd	0,83	0,53	0,43	0,10
ZrO_2-Na	1,83	1,49	1,27	0,22
ZrO_2-K	1,79	1,43	1,19	0,24
ZrO_2-Cs	1,75	1,45	1,23	0,22
ZrO_2-Mg	1,70	1,34	1,04	0,30
ZrO_2-Ca	1,12	1,17	0,85	0,32
TiO_2-nd	0,79	0,47	0,30	0,17
TiO_2-Na	1,84	1,17	1,02	0,15

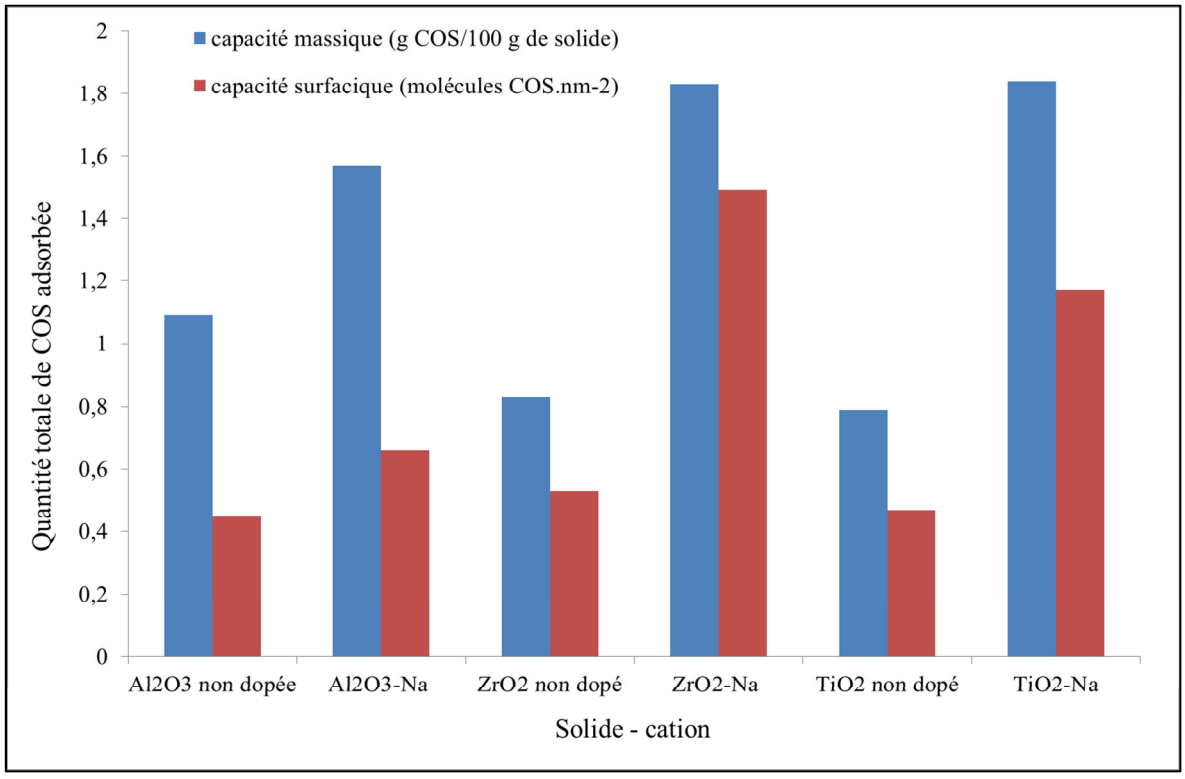


Figure 2 : Capacités d'adsorption massiques et surfaciques vis-à-vis de COS déterminées par ATG pour les trois supports non dopés et faiblement dopés en sodium.

La Figure 3 propose une représentation graphique des capacités d'adsorption surfaciques de COS mesurées par ATG pour les alumines et zircones dopées par des cations alcalins et alcalino-terreux.

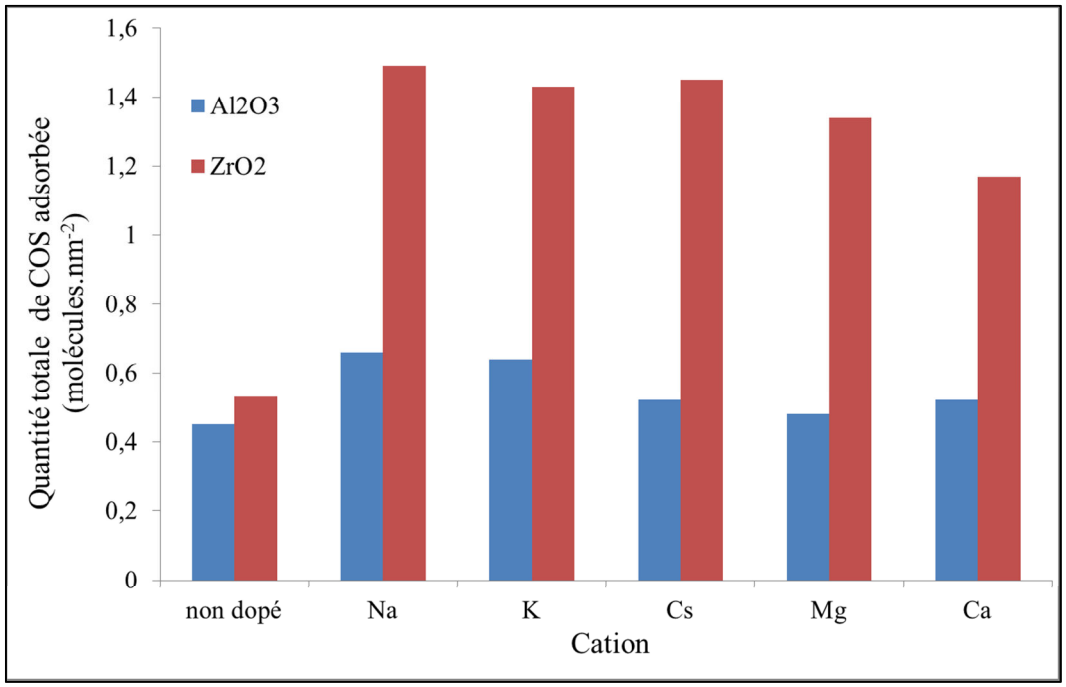


Figure 3 : Capacités d'adsorption surfaciques de COS pour les alumines et zircones dopées par les cations : Na, K, Cs, Mg et Ca.

Pour les deux supports Al_2O_3 et ZrO_2, des capacités d'adsorption supérieures sont observées suite au dopage par les cations alcalins par rapport au dopage par des cations alcalino-terreux. Ceci pourrait être attribué à un caractère électropositif moins marqué des cations alcalino-terreux comparativement aux cations alcalins. Cependant, les capacités devraient alors également augmenter en passant du sodium, au potassium, au césium et de même du magnésium au calcium. Comme le taux de dopage est faible, les écarts induits d'un cation à l'autre ne sont sans doute pas assez marqués pour pouvoir être détectés.

Le dopage par des cations alcalins ou alcalino-terreux se traduit ainsi par une augmentation de la capacité d'adsorption surfacique du COS, d'intensité variable en fonction de la nature du support et du dopant. La charge, l'électropositivité et/ou la taille des cations sont ainsi à prendre en compte afin de comprendre l'influence du dopage sur l'adsorption du COS. Le dopage par des cations alcalins ou alcalino-terreux entraîne effectivement une modification des propriétés acido-basiques de surface (*Cf.* Chapitre II Section 2.2), dont nous étudierons l'influence sur les mécanismes d'adsorption dans la section suivante.

Rappelons que lors de l'adsorption de COS, une réaction d'hydrolyse partielle est observée sur les solides non dopés, entrainant la formation de CO_2 et de groupements SH de surface et/ou d'H_2S à partir du COS. Dans la mesure où un dispositif de thermogravimétrie ne mesure qu'une variation de masse, les expériences de thermogravimétrie ne permettent pas d'identifier la nature des molécules adsorbées ni leurs quantités relatives dans les cas où plusieurs molécules seraient impliquées. L'étude des solides dopés a donc été complétée par des expériences d'adsorption suivies sur banc de perçage.

2. Influence du dopage sur la formation et l'adsorption des composés CO_2, H_2S et H_2O

L'adsorption et la désorption de COS ont été suivies sur banc de perçage afin de déterminer les capacités d'adsorption des solides dopés et surtout pour étudier l'influence du dopage sur la réaction d'hydrolyse partielle du COS *via* le suivi de la formation de CO_2, H_2S et H_2O. Cette étude a été restreinte à un seul type de dopant, à savoir le sodium et l'étude de l'influence du taux de dopage n'a été menée que sur l'alumine.

2.1 Détermination des quantités de COS adsorbé

Les courbes de perçage de COS mesurées lors de la phase d'adsorption de COS présentent la même allure que celles présentées dans le Chapitre IV, et obtenues pour les solides non dopés. Elles sont présentées en Annexe 9. Les capacités d'adsorption de COS déterminées par intégration des courbes de perçage sont reportées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Quantités de COS adsorbé déterminées sur banc de perçage pour des solides non dopés et dopés par du sodium.

Solides	Quantité de COS adsorbé (molécules.nm^{-2})	Variation relative de la capacité d'adsorption après dopage
Al_2O_3 non dopée	0,53	-
Al_2O_3 – 1,42 atomes Na.nm^{-2}	0,80	+51%
Al_2O_3 – 4,56 atomes Na.nm^{-2}	1,1	+108%
ZrO_2 non dopé	0,66	-
ZrO_2 – 1,45 atomes Na.nm^{-2}	1,66	+151%
TiO_2 non dopé	0,61	-
TiO_2 – 1,45 atomes Na.nm^{-2}	1,42	+132%

Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux obtenus lors du suivi de l'adsorption du COS par thermogravimétrie (*Cf.* Tableau 1 et Tableau 2). En effet, les capacités surfaciques d'adsorption du COS augmentent avec le taux de dopage pour l'alumine et cet effet est davantage marqué dans le cas de ZrO_2 et de TiO_2 que dans le cas de de l'alumine.

Par ailleurs, tout comme pour les mesures de capacités d'adsorption réalisées sur les solides non dopés, des écarts pouvant atteindre jusqu'à 23% sont observés pour les mesures réalisées à partir des deux méthodes expérimentales (thermogravimétrie et banc de perçage). L'origine de ces écarts entre les résultats quantitatifs obtenus pour les deux techniques a été discutée dans le Chapitre IV Section 2.

2.2 Composés formés lors de l'adsorption de COS et de la désorption

2.2.1 Phase d'adsorption

Comme pour les solides non dopés, l'évolution des composés COS, CO_2, H_2S et H_2O a été suivie lors des phases d'adsorption de COS et de désorption en température. Lors de l'étape d'adsorption de COS, une détection de CO_2 a été constatée sur les solides testés. L'évolution du signal lié à la présence de CO_2 obtenu pendant l'adsorption du COS sur chaque solide est reportée sur la Figure 4. Cette détection de CO_2 montre clairement que la réaction d'hydrolyse partielle a également lieu sur les solides dopés. Comme pour les solides non dopés, la formation de CO_2 est remarquée au moment du perçage du COS, ce qui suggère un mécanisme similaire, à savoir l'entraînement du CO_2 formé par hydrolyse du COS par le flux du COS (déplacement des équilibres d'adsorption du CO_2 en présence de COS).

La quantité de CO_2 détectée au cours de la phase d'adsorption de COS est cependant plus faible dans le cas des solides dopés que dans celui des solides non dopés, ce qui pourrait suggérer soit un plus faible taux d'hydrolyse du COS sur ces solides, soit une plus forte interaction entre ce CO_2 formé par hydrolyse et la surface de l'adsorbant, diminuant la fraction détectée en phase gaz. Dans ce cas, une quantité plus importante de CO_2 devrait être observée lors de la désorption à haute température dans le cas de ces solides dopés. Une description des composés détectés au cours de la désorption sera présentée dans la prochaine partie.

L'H_2S, qui devrait être formé en part égale avec le CO_2, n'est détecté pour aucun des solides pendant la phase d'adsorption du COS. Comme pour les solides non dopés, cela suggère soit l'interaction du COS avec un hydroxyle de surface avec la formation directe de groupements SH de surface, soit une formation d'H_2S restant adsorbé sur le solide dopé.

Notons aussi que les sites d'adsorption d'H_2S, à savoir les sites acides de Lewis ($Al^{\delta+}$), ont été empoisonnés par le dopage. Ceci serait de nature à diminuer la quantité de groupements SH ou d'H_2S formés et à faciliter leur désorption s'ils sont néanmoins formés sur les solides dopés.

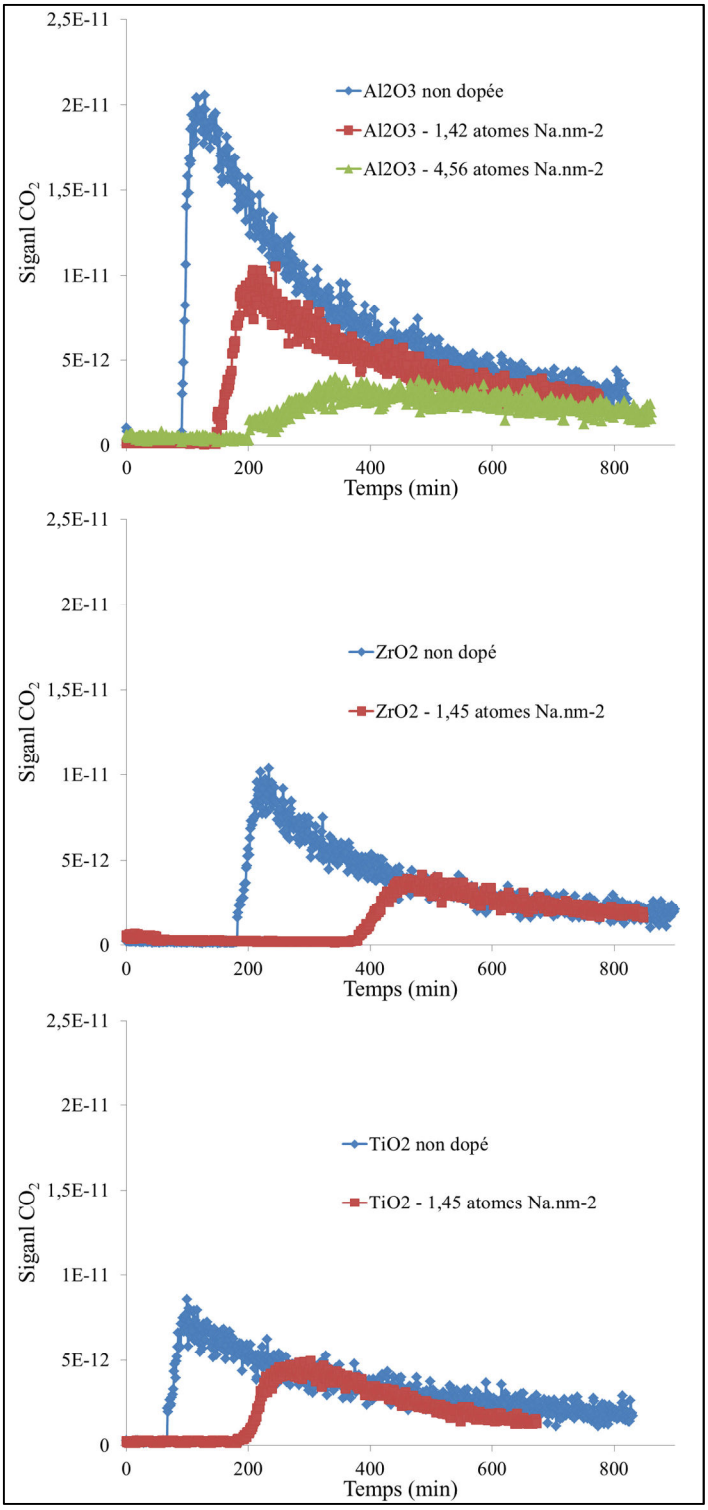


Figure 4 : Formation du CO_2 en phase gaz lors de la phase d'adsorption du COS sur les solides dopés. Comparaison avec les signaux mesurés pour le solide non dopé. L'intensité des signaux est exprimée en unité arbitraire.

2.2.2 Phase de désorption en température

Lors de la phase de désorption en température, certaines quantités de COS, CO_2, H_2S et H_2O ont été observées. Les signaux de ces composés sont reportés sur la Figure 5 pour l'alumine, la Figure 6 pour le ZrO_2 et Figure 7 pour le TiO_2.

Désorption du COS :

Quelle que soit la nature du support, la quantité de COS désorbée est plus faible sur les solides dopés qu'elle ne l'était sur les solides non dopés. Pourtant, les solides dopés montrent une capacité d'adsorption plus élevée pour le COS. La désorption de quantités plus importantes de COS par les solides dopés serait donc attendue. La diminution des quantités de COS désorbées suggère donc soit une augmentation de la force des interactions entre le COS et la surface des solides qui nécessiterait des températures plus élevées pour permettre sa désorption, soit par un taux d'hydrolyse du COS plus élevé lors de l'adsorption ou à la désorption en température.

Dans le cas de l'alumine, il est à noter que le dédoublement du pic observé pour le solide non dopé disparaît avec le dopage : un des sites d'adsorption aurait donc été neutralisé par le dopage ou rendu plus fort, au point que le COS qui s'y adsorbe ne serait pas désorbé à la température de 250°C.

Désorption d'eau :

La quantité d'eau désorbée est également plus faible dans le cas des solides dopés comparativement au cas des solides non dopés ce qui suggère une limitation soit de l'adsorption d'H_2S sur les sites acide de Lewis soit de la formation de groupements SH de surface. En effet, dans le Chapitre IV, il a été proposé que l'eau observée serait *a priori* formée par la dissociation des groupements SH formés ou d'H_2S adsorbés lors de l'étape d'adsorption et la recombinaison du proton généré avec un groupement hydroxyle voisin. Dans les deux cas, les sites acides de Lewis seraient nécessaires soit pour l'adsorption d'H_2S, soit pour la formation de groupements SH de surface. Or, comme nous l'avons discuté dans le Chapitre II Section 2.2.1, le dopage semble entraîner l'empoisonnement des sites acides de Lewis ($Al^{\delta+}$), ce qui indique qu'une quantité plus faible d'H_2S sera adsorbée ou qu'une quantité plus faible de groupements SH serait formée (et dissociées par la suite). La plus faible quantité d'eau formée sur les solides dopés pourrait ainsi être liée à l'empoisonnement des sites acides de Lewis ($Al^{\delta+}$) sur ces solides. Ce phénomène est essentiellement observé dans le cas de l'alumine car pour les autres supports, les quantités d'eau formée à la désorption dans le cas des solides non dopés sont déjà très faibles.

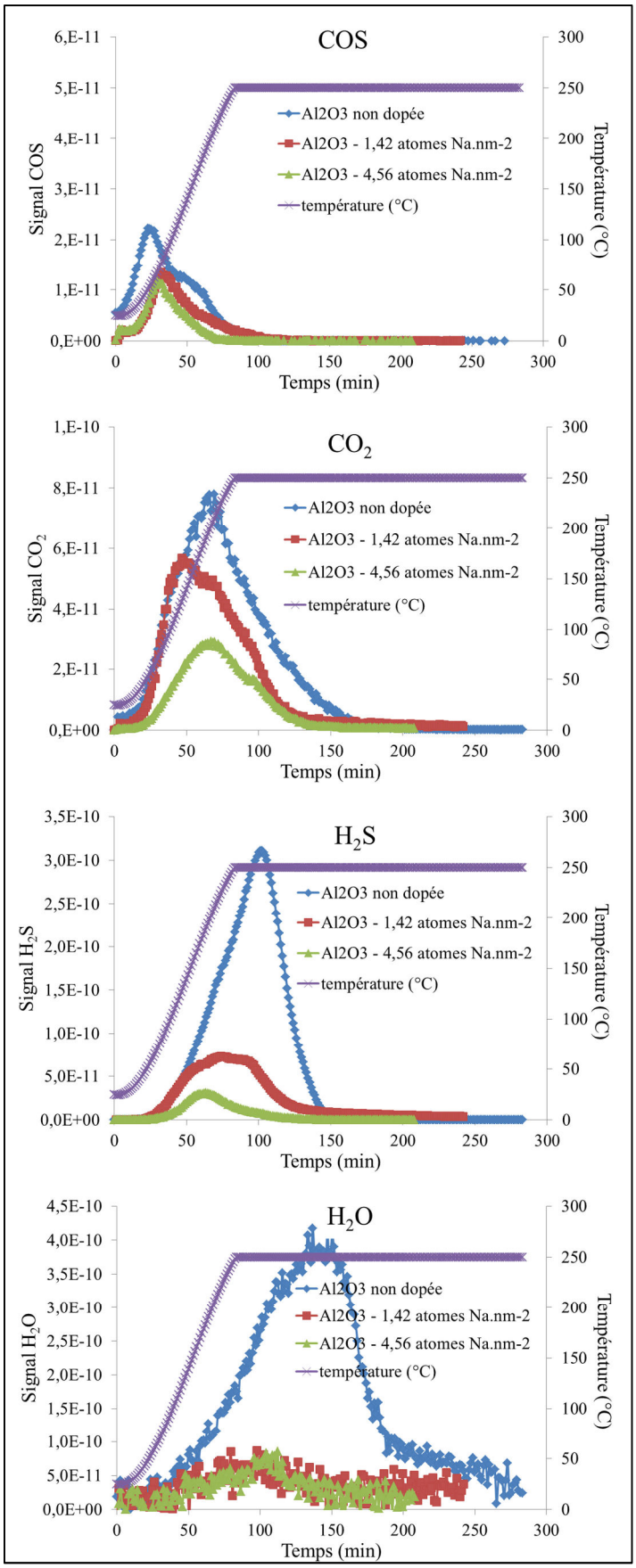


Figure 5 : Signaux des composés COS, CO_2, H_2S et H_2O observés lors de la désorption sur l'alumine non dopée et dopée avec 1,42 et 4,56 atomes de $Na.nm^{-2}$. L'intensité des signaux est exprimée en unité arbitraire.

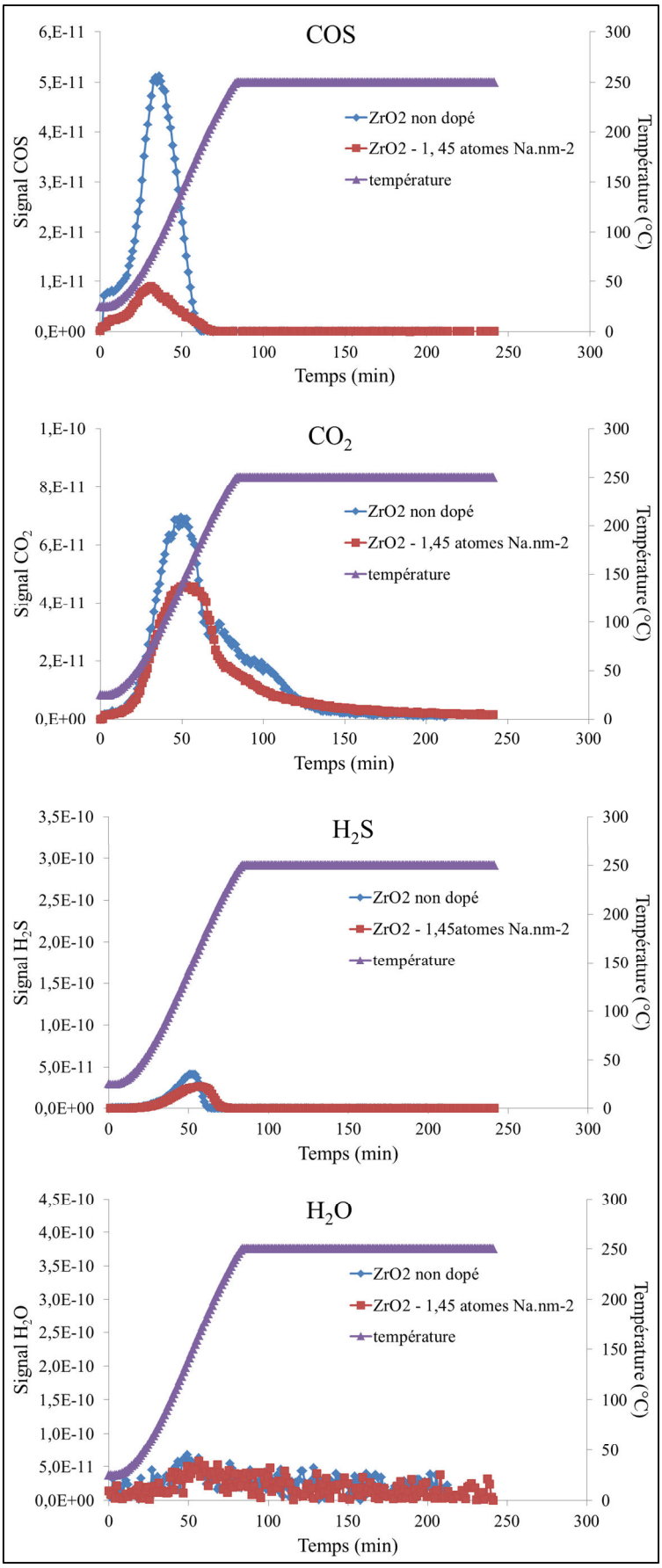


Figure 6 : Signaux des composés COS, CO_2, H_2S et H_2O observés lors de la désorption sur le ZrO_2 non dopé et dopé avec 1,45 atomes de Na.nm^{-2}. L'intensité des signaux est exprimée en unité arbitraire.

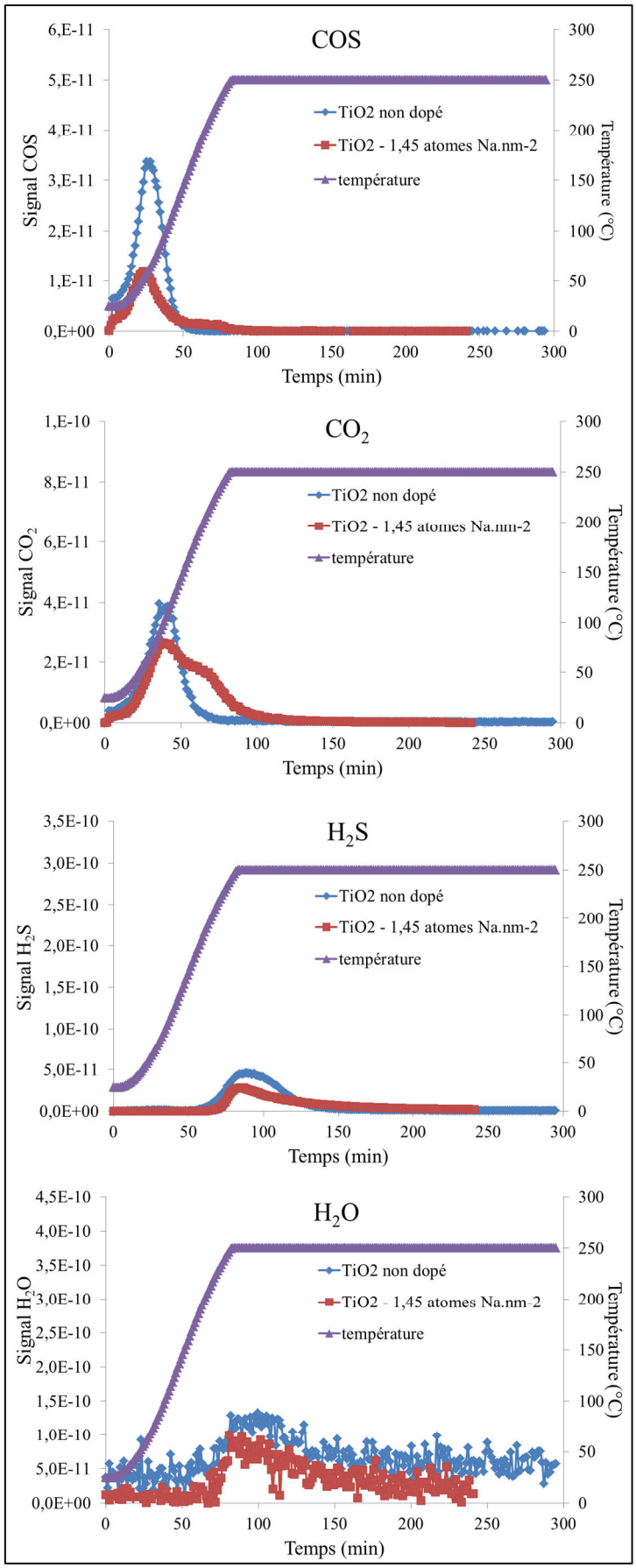


Figure 7 : Signaux des composés COS, CO_2, H_2S et H_2O observés lors de la désorption sur le TiO_2 non dopé et dopé avec 1,45 atomes de Na.nm^{-2}. L'intensité des signaux est exprimée en unité arbitraire.

Désorption de CO_2 et H_2S :

Comme pour les solides non dopés, une désorption de CO_2 et d'H_2S est constatée lors de la montée en température sous flux de gaz inerte et les signaux observés pour ces deux composés présentent comme précédemment deux contributions avec un premier pic de désorption qui apparaît à la même température pour le CO_2 et l'H_2S et qui coïncide avec le début de la disparition du COS. Cette formation simultanée de CO_2 et H_2S serait le reflet d'une hydrolyse partielle du COS au cours de sa désorption comme cela a été discuté dans le Chapitre IV Section 3.2. Les molécules d'eau nécessaires pour cette réaction d'hydrolyse seraient formées par la dissociation des groupements SH ou d'H_2S et la recombinaison du proton généré avec un groupement hydroxyle voisin.

L'attribution des pics de désorption relatifs aux deux processus (désorption de CO_2 et H_2S formés par hydrolyse partielle du COS au moment de la désorption et désorption de CO_2 et H_2S déjà générés à la surface (éventuellement sous forme de groupements SH de surface) dès la phase d'adsorption) est reportée dans le Tableau 4.

Pour les deux composés CO_2 et H_2S, l'intensité des deux pics est clairement plus faible sur les solides dopés. Ceci pourrait traduire une moindre hydrolyse partielle du COS et la désorption d'une plus faible quantité de CO_2 et H_2S. La diminution de l'hydrolyse partielle du COS serait due d'une part, à la présence de moindre quantité de COS pendant la désorption et d'autre part, à la présence d'une quantité plus faible d'eau liée à la formation de moins de groupements SH sur les solides dopés. Alternativement, les quantités plus faibles de CO_2 et H_2S désorbés pourraient être consécutives à des températures de désorption insuffisamment élevées, dans l'hypothèse où du CO_2 et de l'H_2S seraient en interaction plus forte avec la surface.

Les températures de désorption du pic lié à l'hydrolyse partielle du COS pendant la désorption sont reportées sur la Figure 8.

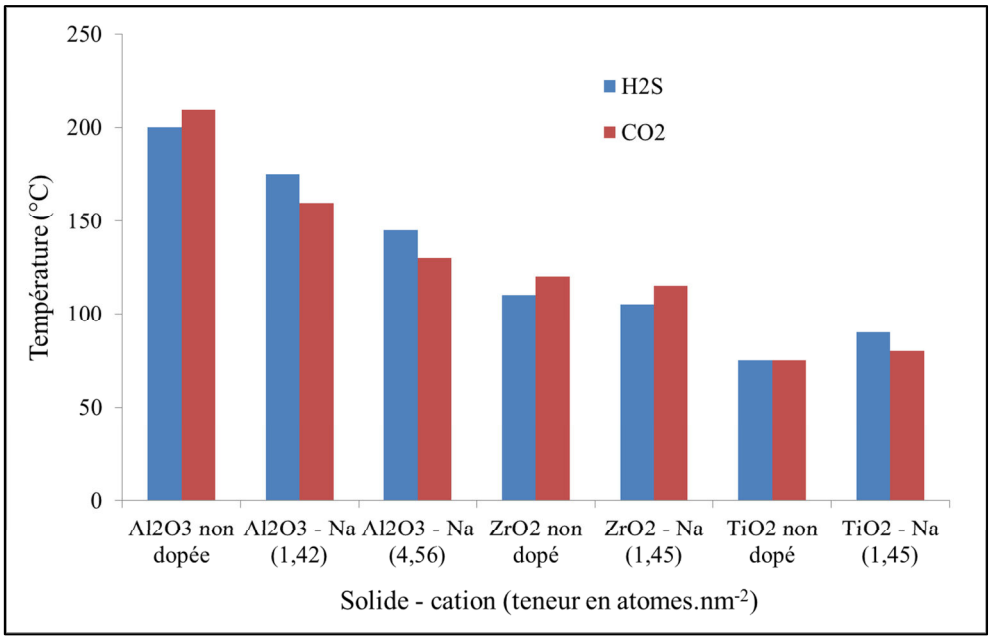


Figure 8 : Températures de désorption de CO_2 et H_2S associées à l'hydrolyse partielle du COS intervenue pendant la phase de désorption.

La température de désorption du CO_2 et d'H_2S formés lors de l'hydrolyse partielle du COS pendant la désorption est plus faible pour les solides dopés. Ces solides ont une basicité accrue par rapport au solide non dopé. L'hydrolyse du COS nécessiterait donc une température d'activation plus faible pour ces solides. Ceci est cohérent avec les résultats de la littérature, qui montrent une activité catalytique supérieure vis-à-vis de l'hydrolyse de COS pour les solides les plus basiques.[2] Les plus faibles quantités de CO_2 détectées à l'adsorption et à la désorption seraient donc plutôt dues à une désorption incomplète de ce CO_2 à 250°C suite à une plus forte interaction du CO_2 avec la surface des solides dopés qu'avec celle des solides non dopés. Ce point fera l'objet d'une étude détaillée dans le Chapitre VI.

Tableau 4 : Décomposition des courbes de désorption du CO_2 et d'H_2S pendant la phase de désorption en température. : pics attribués à l'hydrolyse partielle du COS au moment de la désorption.*

Solide – cation (teneur en atomes.nm^{-2})	Composé	pic	T (°C)
Al_2O_3	H_2S	1*	200
		2	250
	CO_2	1	120
		2*	210
Al_2O_3 – Na (1,42)	H_2S	1*	175
		2	250
	CO_2	1*	160
		2	220
Al_2O_3 – Na (4,56)	H_2S	1*	145
		2	245
	CO_2	1*	130
		2	250
ZrO_2	H_2S	1*	110
		2	150
	CO_2	1*	120
		2	225
ZrO_2 – Na (1,45)	H_2S	1*	105
		2	175
	CO_2	1*	115
		2	190
TiO_2	H_2S	1*	75
		2	245
		3	250
	CO_2	1*	75
		2	115
TiO_2 – Na (1,45)	H_2S	1*	90
		2	250
		3	250
	CO_2	1*	80
		2	245

Par la suite, nous avons cherché à étudier la nature des sites d'adsorption du COS sur les solides dopés.

3. Identification des sites d'adsorption

L'adsorption du COS a été suivie par spectroscopie infrarouge afin d'étudier l'effet des cations sur les espèces générées.

Dans la mesure où une réaction d'hydrolyse partielle du COS a été mise en évidence précédemment, des expériences d'adsorption de CO_2 ont aussi été réalisées dans les mêmes conditions afin de permettre d'attribuer les espèces liées à son adsorption. Des résultats très similaires ont été obtenus pour les trois supports. Par conséquent, seuls les résultats obtenus sur l'alumine faiblement dopée en sodium (1,42 atomes.nm^{-2}) seront présentés ici.

La comparaison des spectres infrarouge obtenus après adsorption de COS et après adsorption de CO_2 (*Cf.* Figure 9) montre que les bandes d'absorption à 1334 et 1574 cm^{-1} sont attribuées à l'espèce thiocarbonate d'hydrogène (HTC). Le décalage des nombres d'ondes des bandes d'absorption entre le solide dopé et celui non dopé pourrait provenir d'une éventuelle perturbation induite par la présence de sodium et/ou de la variation de la force d'interaction entre le COS et la surface de l'adsorbant. Notons aussi la disparition de la bande d'absorption à 1991 cm^{-1} attribuée à l'interaction du COS avec les sites acides de Lewis. Ceci est cohérent avec l'hypothèse d'une inhibition de la formation de ces sites par le dopage.

Les autres bandes d'absorption à 1232, 1292, 1440, 1650, 1697 et 1770 cm^{-1} sont dues à des espèces formées suite à l'adsorption du CO_2.

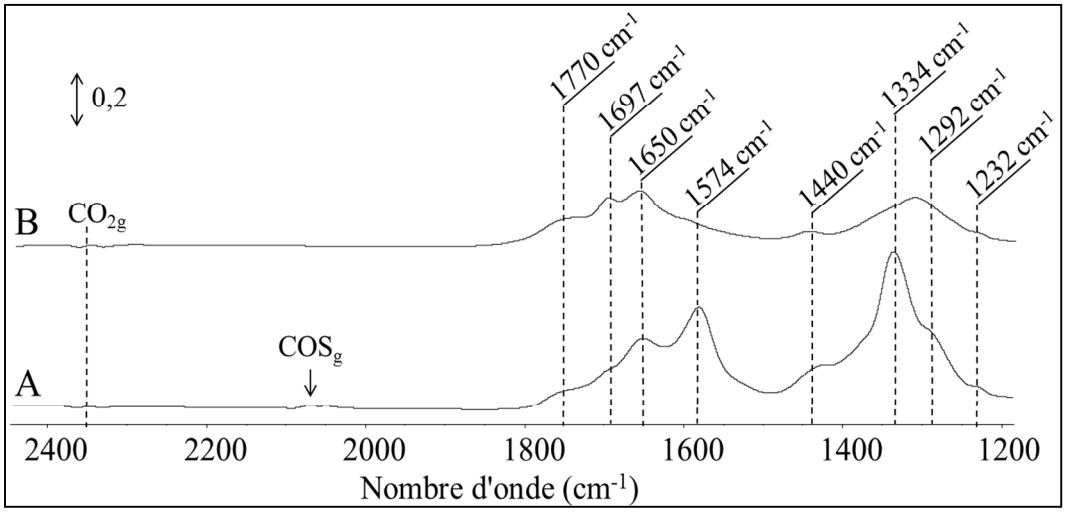


Figure 9 : Comparaison des spectres infrarouge obtenus après adsorption de COS ou de CO_2 sur l'alumine faiblement dopée en sodium. A : Spectre infrarouge obtenu après adsorption de COS soustrait du spectre de référence après 240 min d'adsorption. B : Spectre infrarouge obtenu après adsorption de CO_2 soustrait du spectre de référence après 240 min d'adsorption.

En se référant au spectre de l'alumine non dopée pour laquelle les bandes des hydrogénocarbonates se situent à 1234, 1481 et 1645 cm^{-1} (*Cf.* Chapitre III, Tableau 5), les

bandes à 1232 et 1650 cm^{-1} sont attribuées à l'espèce hydrogénocarbonate (HC) et les autres à des groupements carbonates de surfaces. Ceci confirme l'hydrolyse partielle du COS en CO_2 et groupements SH de surface et/ou H_2S sur l'alumine dopée. Comme les bandes d'absorption caractéristiques des espèces formées lors de l'adsorption du CO_2 apparaissent immédiatement lors de la mise en contact du COS avec l'alumine dopée (*Cf*. Figure 10), l'occurrence de la réaction d'hydrolyse partielle du COS est immédiate après adsorption du COS, comme dans le cas du solide non dopé.

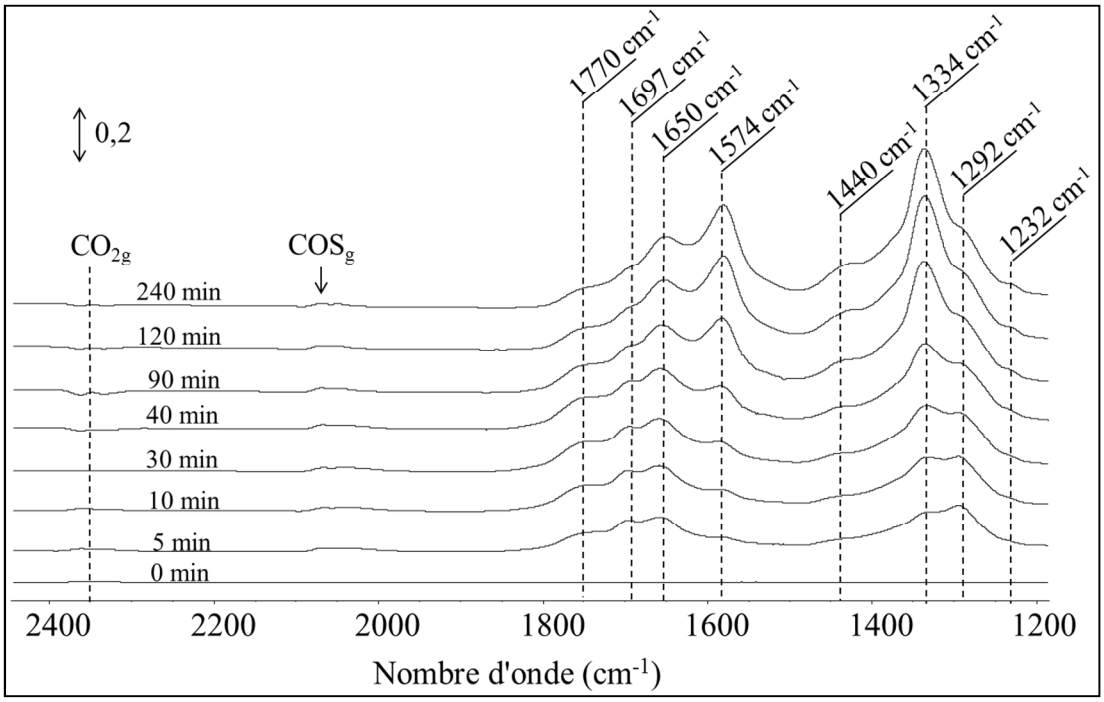


Figure 10 : Evolution des spectres infrarouge obtenu en fonction du temps lors de l'adsorption de COS sur l'alumine faiblement dopée par du sodium. Spectres soustraits du spectre de référence (spectre de l'alumine dopée et activée en température obtenu avant adsorption).

Une bande d'absorption à 2571 cm^{-1} est aussi observée (*Cf*. Figure 11). Son intensité est plus faible que celle observée dans le cas de l'alumine non dopée, ce qui suggère une moindre formation de groupements SH (en accord avec une diminution de l'hydrolyse) ou une dissociation moindre de l'H_2S sur le solide dopé. Ceci est en accord avec les résultats obtenus sur le banc de perçage (désorption d'H_2S moins quantitative) et renforce l'hypothèse d'une moindre formation de groupements SH de surface à cause de la plus faible quantité de sites acides de Lewis ($Al^{\delta+}$).

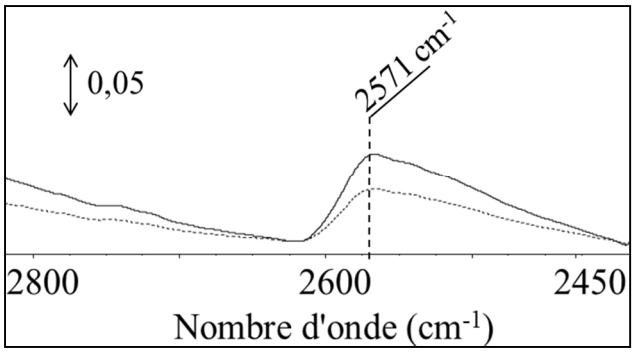


Figure 11 : Focus sur la bande d'absorption IR caractéristique des groupements SH. Spectres infrarouge soustraits du spectre de référence. Trait plein : alumine non dopée ; Pointillés : alumine faiblement dopée en sodium.

Les groupements hydroxyles de surface sont aussi perturbés suite à l'adsorption de COS (*Cf.* Figure 12). La bande d'absorption à 3752 cm^{-1} serait donc bien attribuée aux groupements les plus basiques (probablement de type μ_1-OH) perturbés par le dopant et qui, suite à l'interaction avec le COS, aura une intensité négative sur le spectre soustrait après 240 min d'adsorption du COS. La deuxième bande d'absorption à 3684 cm^{-1} semble être moins perturbée, elle est attribuée à des groupements μ_2-OH, moins réactifs que les μ_1-OH, ce qui pourrait expliquer sa moindre perturbation. La contribution positive à 3619 cm^{-1} pourrait correspondre à des espèces hydrogénocarbonates.

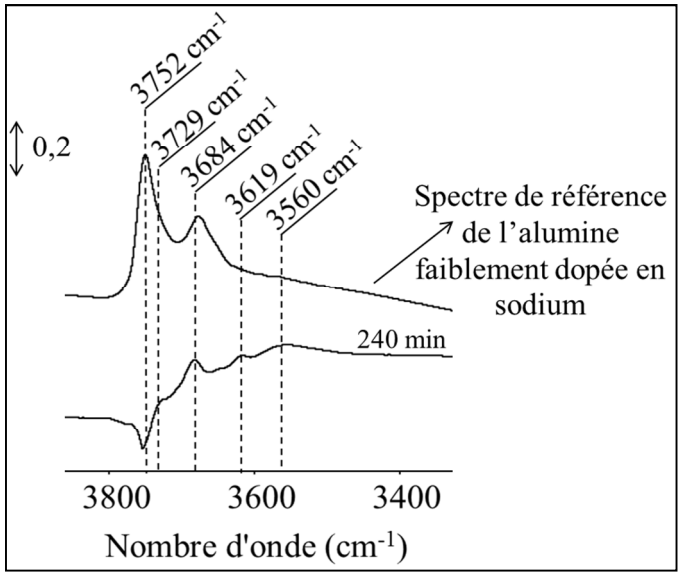


Figure 12 : Comparaison entre le spectre de référence de l'alumine faiblement dopée en sodium et le spectre soustrait du spectre de référence après 240 min d'adsorption du COS.

Ces résultats montrent que, même après dopage, l'adsorption du COS intervient toujours par interaction du COS avec un groupement hydroxyle de surface et une formation

de l'espèce HTC comme dans le cas des solides non dopés. L'effet du dopant serait donc de renforcer la basicité des groupements hydroxyles déjà présents sur la surface et de diminuer l'acidité des sites où se formeraient les groupements SH.

En effet, pour les solides non dopés, une certaine quantité de groupements hydroxyles « inactifs » a été constatée puisque le nombre de molécules de COS adsorbé est inférieur à la densité de groupements hydroxyles de surface de ces solides. Dans la mesure où l'adsorption de COS sur les solides dopés intervient également par interactions avec les groupements hydroxyles de surface (comme dans le cas des solides non dopés), l'augmentation de la capacité d'adsorption de ces solides suggère une augmentation avec le dopage de la basicité de groupements hydroxyles auparavant non réactifs vis-à-vis du COS, permettant ainsi leur interaction avec le COS. Ceci conduirait à une augmentation de la densité de sites d'adsorption effectifs pour le COS.

4. Discussion : quel impact des dopants sur les sites de surface ?

Dans cette partie, l'objectif est de discuter des différents résultats obtenus de manière à clarifier la manière dont les dopants parviennent à modifier la réactivité des sites de surface intervenant lors de l'adsorption du COS.

Les expériences d'adsorption de monoxyde de carbone sur des solides activés à 450°C suivies par spectroscopie infrarouge montrent une diminution du nombre de sites acides de Lewis ($Al^{\delta+}$) jusqu'à leur disparition complète lors de l'introduction d'une quantité de plus en plus importante de dopants. La formation des sites acides de Lewis ($Al^{\delta+}$) lors de l'activation en température des supports est donc inhibée par la présence de dopants alcalins ou alcalino-terreux. En effet, au moment de la préparation des supports dopés par imprégnation, la surface du support est dans son état « complètement hydraté » au moment de l'interaction avec la solution d'imprégnation. A ce stade, il n'existe donc pas de site acide de Lewis, l'ensemble des sites de surface étant hydraté.

Parallèlement, il est probable que les cations introduits renforcent la basicité des groupements hydroxyles de la surface puisque les capacités d'adsorption des solides dopés sont bien supérieures à celles des supports. En effet, les groupements hydroxyles sont les sites d'adsorption du COS comme l'indique la formation de thiocarbonate d'hydrogène (HTC). De plus, cette variation de basicité semble être corrélée à l'électropositivité et/ou à la taille du cation. En effet, les cations alcalins entrainent une plus forte augmentation de la quantité de COS adsorbé par unité de surface que les cations alcalino-terreux.

D'autres études expérimentales réalisées sur des oxydes dopés et notamment sur des alumines dopées sont en accord avec ces résultats, à savoir que le dopage par des composés basiques s'accompagne principalement d'une diminution du nombre de sites acides de Lewis et d'une augmentation de la basicité des groupements hydroxyles de surface.[3,4,5,6] En revanche, elles ne donnent pas d'explications claires sur la nature des interactions entre le cation et les espèces de surface de l'oxyde ni sur la manière dont la basicité des supports est amplifiée.

Une étude réalisée par modélisation moléculaire par M. Digne *et al.*[7] propose un échange entre l'atome d'hydrogène d'un groupement hydroxyle et le cation (Na^+), qui entrerait ainsi en interaction directe avec l'atome d'oxygène de surface (*Cf.* Figure 13). Il propose d'ailleurs une interaction préférentielle avec des protons des groupements OH de type μ_3 considérés comme les plus acides.

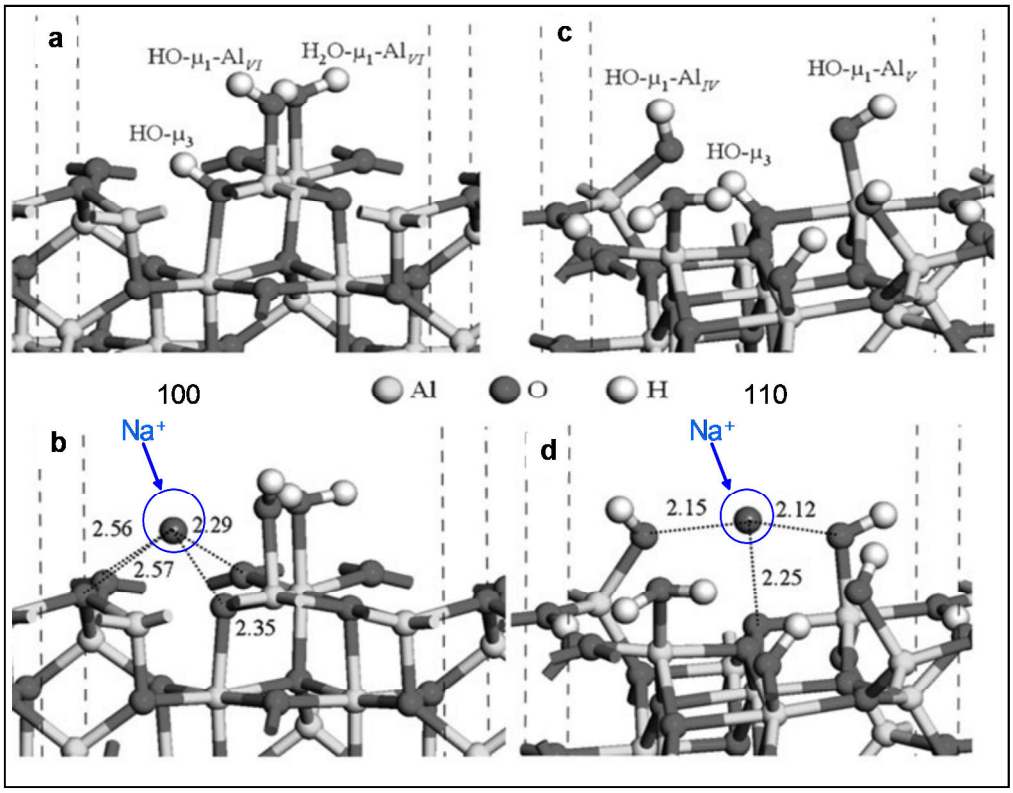


Figure 13 : Proposition d'interaction du Na^+ avec les groupements de la surface d'alumine. a : plan (100) avec un taux de recouvrement de 8,8 OH/nm². b : plan (100) après introduction du Na^+. c : plan (110) avec un taux de recouvrement de 11,8 OH/nm². d : plan (110) après introduction de Na^+.

Cette étude considère l'ajout d'un cation sur une surface plus ou moins déshydratée. Elle permet d'expliquer l'exaltation de la basicité par une électropositivité du cation supérieure à celle du proton. Du fait de sa plus grande électropositivité du sodium

comparativement au proton, la substitution du proton du groupement hydroxyle par le cation Na^+ entraîne une augmentation de la basicité de l'atome d'oxygène et de fait exalte la basicité du matériau. Cette augmentation de basicité globale des solides rendrait certains groupements hydroxyles suffisamment basiques pour pouvoir adsorber du COS. Le fait que le dopage avec des cations alcalino-terreux entraîne moins de gain en capacité d'adsorption du COS serait lié au fait qu'ils sont moins électropositif que les cations alcalins, d'où une moindre augmentation de la basicité du matériau : moins de sites seraient rendus suffisamment basiques. Par ailleurs, ce phénomène permet également d'expliquer la baisse constatée du nombre de groupements hydroxyles.

En revanche, cette étude ne commente pas l'empoisonnement des sites acides de Lewis observé en présence de sodium. Pour expliquer cet empoisonnement, une hypothèse possible est que lors du traitement thermique (et après le départ d'eau physisorbée), la présence de dopant empêcherait la formation de sites acides de Lewis. Les cations ayant échangés des protons interagiraient avec les atomes d'oxygène des groupements hydroxyles portés par des sites de Lewis potentiels, stabilisant ainsi ces groupements hydroxyles. En empêchant leur condensation avec des groupements hydroxyles voisins, les cations présents en surface inhiberaient ainsi l'élimination de ces groupements OH et donc la formation de sites acides de Lewis. Cette présence d'un certain nombre de groupements hydroxyles à côté des sites acides de Lewis potentiels est en cohérence avec ce qui a déjà été proposé dans la littérature.[8]

5. Conclusions

Ce chapitre a été dédié à l'étude de l'effet du dopage sur l'adsorption de COS. Celle-ci montre une augmentation quasi linéaire des capacités d'adsorption (principalement des capacités de chimisorption mais celles de physisorption augmentent également) des solides dans la gamme de dopage étudiée (1,4 à 9,3 atomes.nm^{-2}). Il faut cependant limiter ce dopage afin d'éviter la formation d'autres phases cristallines par dissolution du support. Et cette augmentation dépend de la nature du cation et notamment de son caractère électropositif (adsorbants dopés par des cations alcalins légèrement plus capacitifs que ceux dopés par des cations alcalino-terreux) et de celle du support. Les capacités d'adsorption de la zircone et de l'oxyde de titane sont beaucoup plus impactées par les dopants que celles de l'alumine à même taux de dopage.

L'augmentation de la quantité physisorbée pourrait être attribuée à la physisorption de COS sur les cations introduits. Quant à celle de la quantité chimisorbée, elle est attribuée à une augmentation de la densité de sites effectifs pour le COS due à l'exaltation de la basicité du matériau par échange de certains protons par les cations dopants tous plus électropositifs que le proton. En effet, d'après l'étude infrarouge, la nature des sites d'adsorption n'a pas changé puisque l'adsorption de COS et de CO_2 s'effectue toujours par interaction avec des groupements OH de surface, et *via* la formation d'espèces thiocarbonate d'hydrogène, hydrogénocarbonates, et carbonates de surface.

Les cations ayant substitués des protons, seraient susceptibles d'interagir avec les groupements OH voisins et de les stabiliser et notamment ceux à l'origine des sites de Lewis. Les cations empêcheraient donc la formation des sites acides de Lewis ($Al^{\delta+}$) ce qui expliquerait la diminution, voire la disparition de ces sites sur les spectres infrarouge après adsorption de CO. Ceci permet également de comprendre la diminution de la quantité de groupements SH formés.

Enfin, la réaction d'hydrolyse partielle du COS en CO_2 et groupements SH de surface et/ou H_2S a toujours lieu et semble même être plus facile : il semblerait en effet que la température d'activation soit plus faible sur les solides dopés. Cependant, de plus faibles quantités de COS, CO_2, H_2S et H_2O sont observées lors des phases de désorption en température sur ces solides ce qui n'est pas cohérent avec une réaction d'hydrolyse favorisée. Une hypothèse possible est que la force des sites d'adsorption soit augmentée avec le dopage, au point qu'il ne soit plus possible de désorber les espèces adsorbées à la température de 250°C.

6. Références

(1) Hoggan, P. E.; Aboulayt, A.; Pieplu, A.; Nortier, P.; Lavalley, J. C. Mechanism of COS Hydrolysis on Alumina. *Journal of Catalysis* **1994,** *149,* 300-306.

(2) Rhodes, C.; Riddel, S. A.; West, J.; Williams, B. P.; Hutchings, G. J. The Low-Temperature Hydrolysis of Carbonyl Sulfide and Carbon Disulfide: a Review. *Catalysis Today* **2000,** *59,* 443-464.

(3) Horiuchi, T.; Hidaka, H.; Fukui, T.; Kubo, Y.; Horio, M.; Suzuki, K.; Mori, T. Effect of Added Basic Metal Oxides on CO2 Adsorption on Alumina at Elevated Temperatures. *Applied Catalysis A: General* **1998,** *167,* 195-202.

(4) Fischer, L.; Harle, V.; Kasztelan, S.; de la Caillerie, J. B. D. Identification of Fluorine Sites at the Surface of Fluorinated Gamma-Alumina by Two-Dimensional MAS NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2000,** *16,* 85-91.

(5) Ivanov, V. A.; Pieplu, A.; Lavalley, J. C.; Nortier, P. Effect of Sodium Oxide on the Morphology and Basicity of Alumina. *Applied Catalysis A-General* **1995,** *131,* 323-334.

(6) Saad, A. B. M.; Ivanov, V. A.; Lavalley, J. C.; Nortier, P.; Luck, F. Comparative-Study of the Effects of Sodium Impurity and Amorphization on the Lewis Acidity of Gamma-Alumina. *Applied Catalysis A-General* **1993,** *94,* 71-83.

(7) Digne, M.; Raybaud, P.; Sautet, P.; Guillaume, D.; Toulhoat, H. Quantum Chemical and Vibrational Investigation of Sodium Exchanged Gamma-Alumina Surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007,** *9,* 2577-2582.

(8) Liu, X. S.; Truitt, R. E. DRFT-IR Studies of the Surface of Gamma-Alumina. *Journal of the American Chemical Society* **1997,** *119,* 9856-9860.

Chapitre VI

Etude du vieillissement des solides

Les résultats obtenus à ce stade ont permis de caractériser l'interaction du COS avec les solides en présence ou en absence de dopants, l'effet bénéfique du dopage par des cations alcalins sur les capacités d'adsorption des supports alumine, oxyde de titane et zircone. En effet, cela permet d'exalter la basicité des hydroxyles de surface et donc de rendre plus de sites suffisamment basiques pour pouvoir adsorber le COS. Cependant, considérant les critères de mise en œuvre industrielle, un bon adsorbant ne doit pas seulement avoir de bonnes capacités d'adsorption initiales, il doit également être stable dans le temps puisqu'il s'agit souvent d'un solide envisagé pour durer sur plusieurs cycles d'adsorption/désorption. De plus, une réaction d'hydrolyse partielle du COS en CO_2 et groupements SH de surface et des indications sur une possible formation de soufre ont aussi été identifiées. Ces phénomènes sont susceptibles d'influencer les capacités d'adsorption des solides vis-à-vis de COS. L'étude du vieillissement des adsorbants fait l'objet de ce chapitre.

Ainsi, des cycles d'adsorption/désorption du COS ont été réalisés sur le banc de perçage permettant à la fois le suivi de la variation des capacités d'adsorption et de la variation du taux d'hydrolyse partielle. Le cyclage a aussi été suivi par spectroscopie infrarouge pour évaluer si la nature et la quantité des espèces adsorbées évoluent au cours des cycles, ce qui pourrait alors expliquer une modification des capacités d'adsorption. Enfin, les solides usagés ont été caractérisés de manière à pouvoir expliquer les variations des performances observées, ainsi que la possible formation de soufre déposé sur les matériaux.

1. Évolution du comportement des solides au cours des cycles

Les solides non dopés et faiblement dopés en sodium ont été testés sur banc de perçage sur trois ou quatre cycles d'adsorption/désorption. Pour l'alumine, le solide moyennement dopé a aussi été testé. Les régénérations ont été effectuées dans les mêmes conditions que le prétraitement, à savoir un traitement thermique à 250°C sous hélium pendant 3h.

1.1 Variation de la capacité d'adsorption

Les valeurs des capacités d'adsorption initiales et après une ou plusieurs régénérations des différents solides vis-à-vis du COS sont présentées sur la Figure 1 et les courbes

d'adsorption du COS correspondantes mesurées sur banc de perçage sont données en Annexe 10.

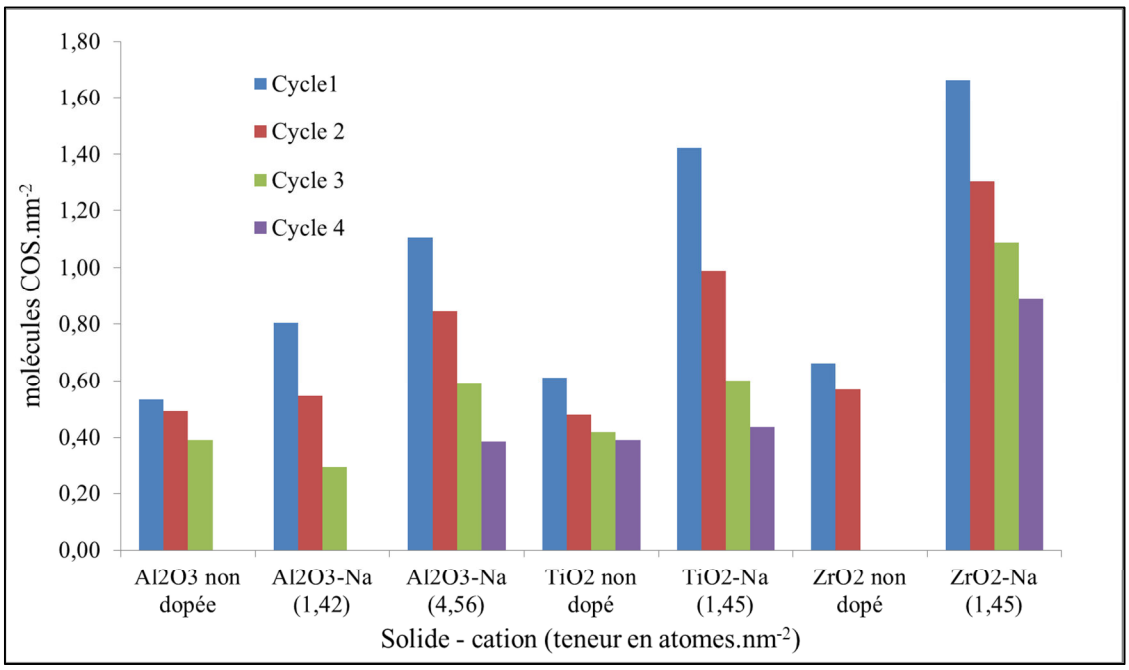


Figure 1 : Variation de la capacité d'adsorption des solides avec le cyclage.

Pour tous les solides, la capacité d'adsorption surfacique de COS diminue avec le cyclage. Le calcul du pourcentage de perte de capacité d'adsorption par rapport à la capacité d'adsorption initiale (cycle 1) est présenté dans le Tableau 1 : proportionnellement, cette perte de performance est plus importante pour les solides dopés.

Tableau 1 : Perte de capacité d'adsorption du COS des solides testés par rapport au cycle 1.

	Cycle	Solide – cation (teneur en atomes.nm^{-2})						
		Al_2O_3 non dopée	Al_2O_3 – Na (1,42)	Al_2O_3 – Na (4,56)	TiO_2 non dopé	TiO_2 – Na (1,45)	ZrO_2 non dopé	ZrO_2 – Na (1,45)
perte de capacité / cycle 1 (%)	1	-	-	-	-	-	-	-
	2	8	32	23	21	31	14	21
	3	27	63	47	31	58	-	35
	4	-	-	65	36	69	-	47

Plusieurs phénomènes pourraient être à l'origine de cette baisse de capacité d'adsorption :

- une régénération incomplète,
- un blocage de l'accès du COS du fait de la formation d'espèces stériquement encombrantes,
- une diminution du nombre de sites d'adsorption : l'analyse de la réaction d'adsorption du COS a montré qu'une réaction d'hydrolyse partielle du COS a lieu au moment de l'adsorption. La charge ne contenant pas d'eau, cette réaction implique des groupements hydroxyles de surface qui interagissent avec le COS adsorbé pour former du CO_2 et de l'H_2S ou des groupements SH de surface. Ces groupements hydroxyles pourraient ne pas être régénérés, d'où une baisse de leur nombre au cours des cycles.

L'ensemble de ces hypothèses sera examiné après avoir étudié l'effet du cyclage sur l'hydrolyse partielle. En effet, cette étude apportera des données supplémentaires qui nous aideront à mieux comprendre les phénomènes mis en jeu.

1.2 Effet du cyclage sur l'hydrolyse partielle du COS

Les signaux mesurés par spectrométrie de masse pour les composés COS, CO_2, H_2S et H_2O ont été suivis pour tous les cycles lors de l'adsorption de COS et pendant la désorption en température. L'effet du cyclage étant similaire pour l'ensemble des solides, seuls les résultats obtenus sur l'alumine non dopée seront présentés. Néanmoins, l'ensemble des données obtenues est reporté en Annexe 11.

Il a été discuté dans les Chapitres IV et V que le signal du CO_2 (observé pendant la l'adsorption du COS et pendant la désorption) ainsi que celui d'H_2S (observé pendant la désorption) pouvaient donner une indication sur le taux d'hydrolyse partielle du COS. Le signal du CO_2 obtenu pendant la phase d'adsorption du COS est reporté pour les différents cycles sur la Figure 2.

Ces résultats montrent que, parallèlement à la diminution de la capacité d'adsorption au cours du cyclage, le signal du CO_2 diminue d'un cycle à l'autre. Ceci donne une première indication d'une possible baisse de l'hydrolyse partielle du COS.

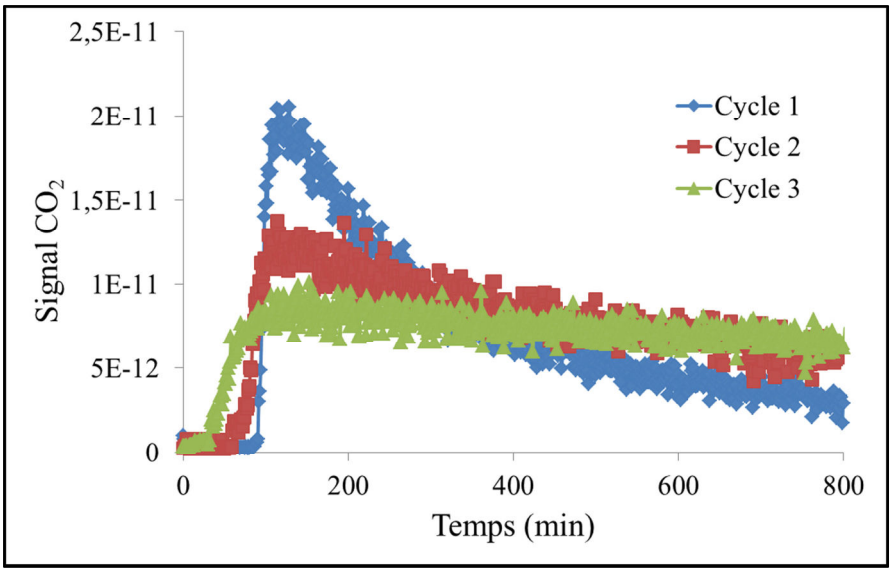


Figure 2 : Évolution du signal du CO_2 détecté pendant la phase d'adsorption de COS au cours des cycles pour l'alumine non dopée .

Les signaux mesurés pour les composés COS, CO_2, H_2S et H_2O pendant l'étape de désorption en température sont présentés sur la Figure 3. La quantité de COS désorbé est de plus en plus faible probablement à cause de la diminution de la quantité adsorbée. Pour les composés CO_2 et H_2S, nous remarquons toujours la présence de deux pics de désorption. Comme proposé dans les Chapitres IV et V, ces deux pics ont été attribués de la manière suivante :

- le premier pic est issu de la désorption de CO_2 ou d'H_2S formés par l'hydrolyse partielle du COS au cours de l'étape de désorption,
- le deuxième pic est dû à la désorption différée de CO_2 resté adsorbé et à la recombinaison sous forme d'H_2S des groupements SH tous deux préalablement générés par l'hydrolyse partielle du COS au cours de l'étape d'adsorption.

L'hydrolyse partielle de COS qui intervient pendant la désorption dépend de la quantité de COS désorbée. Cette quantité diminue au cours du cyclage induisant une baisse de l'intensité du pic attribué à ce phénomène.

Pour comparer le taux d'hydrolyse partielle du COS au moment de l'adsorption, seules les quantités de CO_2 et H_2S représentées par le deuxième pic sont à prendre en compte. Dans le cas de l'alumine non dopée, ce deuxième pic est obtenu après 100 minutes de chauffage et pour une température de 250°C. L'intensité de ce pic diminue clairement avec le cyclage, ce qui traduit la formation de quantités moindres de CO_2 et d'H_2S et/ou groupements SH de surface. Par conséquent, l'hydrolyse partielle du COS pendant la phase d'adsorption s'atténuerait au cours des cyclages.

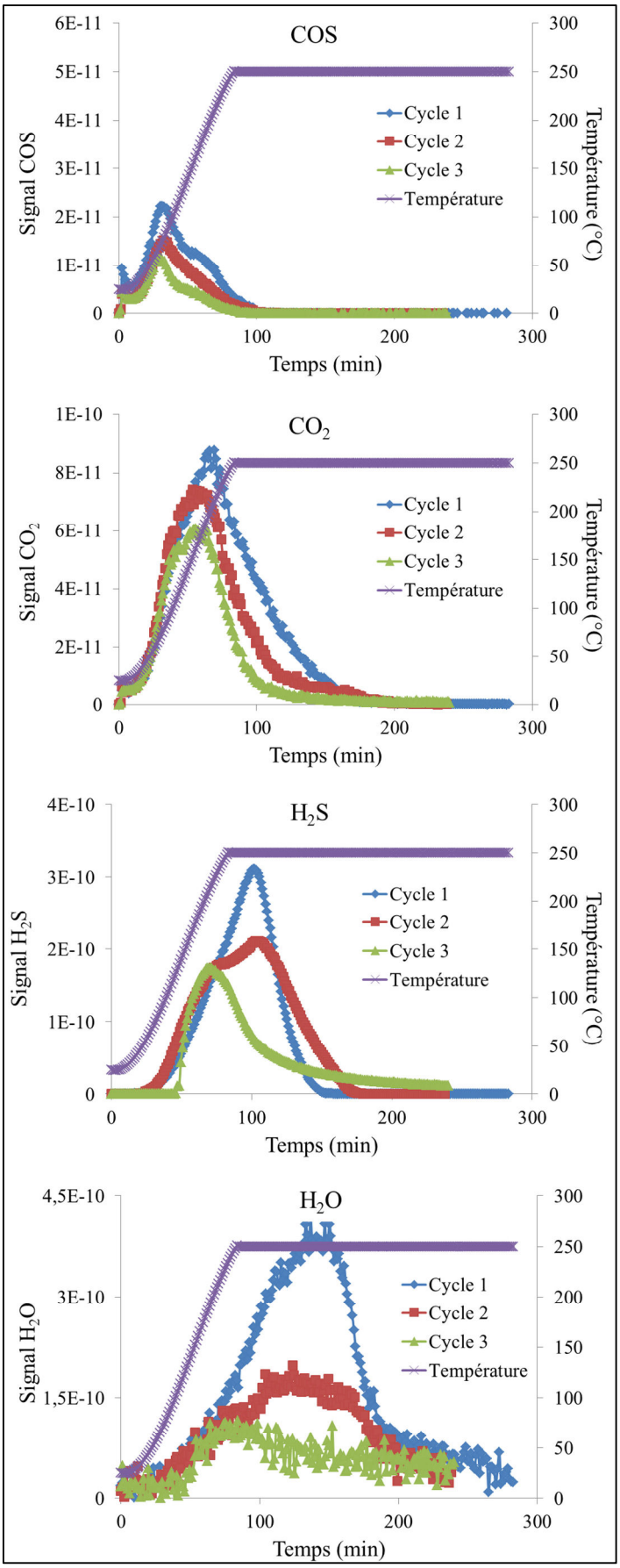


Figure 3 : Évolution des signaux mesurés pour COS, CO_2, H_2S et H_2O pendant la désorption au cours des cycles pour l'alumine non dopée.

L'intensité du signal de l'eau diminue aussi au cours du cyclage. L'origine de la formation d'eau a été décrite dans le Chapitre V comme étant liée à de la dissociation d'H_2S et/ou de groupements SH, ce qui générerait un proton qui se recombinerait par la suite avec un groupement hydroxyle voisin. La diminution du taux d'hydrolyse au cours des cycles lors de l'étape d'adsorption produirait moins de groupements SH, entraînant une moindre production d'eau.

1.3 Bilan

Au cours des cycles, tous les solides perdent en capacités d'adsorption du COS, et le taux d'hydrolyse partielle du COS décroît également. Pour essayer d'identifier la ou les causes de cette diminution de la capacité d'adsorption des solides au cours des cycles, les solides ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge *in situ* et après déchargement. La présence de composés adsorbés devrait se traduire par la présence de bandes résiduelles caractéristiques des composés formés et adsorbés au cours de l'étape d'adsorption du COS (essentiellement HTC, HC et carbonates) sur le solide régénéré. Si la baisse des capacités d'adsorption en COS et du taux d'hydrolyse sont liés à la diminution du nombre de sites d'adsorption, une modification dans la zone des ν_{OH} devrait être observée.

Enfin, l'analyse des solides usagés devrait permettre de mettre en évidence la présence éventuelle de nouveaux composés à la surface des solides, en particulier de soufre, qui pourrait expliquer la coloration jaune de certains solides à l'issue des tests d'adsorption.

2. Suivi des cycles d'adsorption-désorption par spectroscopie infrarouge

Trois cycles d'adsorption/désorption du COS ont été suivis par spectroscopie infrarouge sur les solides non dopés et faiblement dopés par du sodium. Ces cycles ont été mis en œuvre dans les mêmes conditions que les expériences réalisées sur banc de perçage, excepté pour l'étape de régénération réalisée sous vide secondaire et non pas sous flux de gaz inerte. Seules les étapes d'adsorption ont pu être suivies. En effet, le dispositif expérimental ne permet pas l'enregistrement de spectres infrarouge pendant la régénération à cause de la position fixe du four situé au-dessus du compartiment infrarouge. En revanche, un spectre est enregistré après chaque étape de régénération avant l'envoi du pulse de COS suivant.

L'échantillon est initialement activé à 450°C sous vide secondaire puis ramené à température ambiante avant l'introduction de COS. L'adsorption du COS à température ambiante est suivie pendant 4h, puis l'échantillon est déplacé *in situ* vers le four et chauffé à 250°C pendant 3h sous vide secondaire. Un spectre du compartiment vide « Background » est à nouveau enregistré. L'échantillon est ensuite replacé dans sa position initiale dans le spectromètre et un spectre de cet échantillon régénéré est enregistré à température ambiante. Ces spectres d'échantillons régénérés permettent de caractériser l'état de surface du solide après l'étape de désorption. Le COS est ensuite introduit à température ambiante et le deuxième cycle d'adsorption est à nouveau suivi pendant 4h. Au total, trois cycles d'adsorption/désorption de COS ont été réalisés.

2.1 Etude de la phase d'adsorption en fonction du cyclage

Les bandes d'absorption caractéristiques des espèces adsorbées après 240 minutes d'adsorption de COS pour les trois cycles ont été comparées. Un résultat similaire est obtenu pour tous les solides testés et l'exemple de l'alumine non dopée est illustré sur la Figure 4. Les cycles 1, 2 et 3 sont représentés par les spectres noir, rouge et bleu respectivement. Ces spectres infrarouge sont des spectres soustraits des spectres de référence (spectre de l'alumine non dopée activée en température avant adsorption).

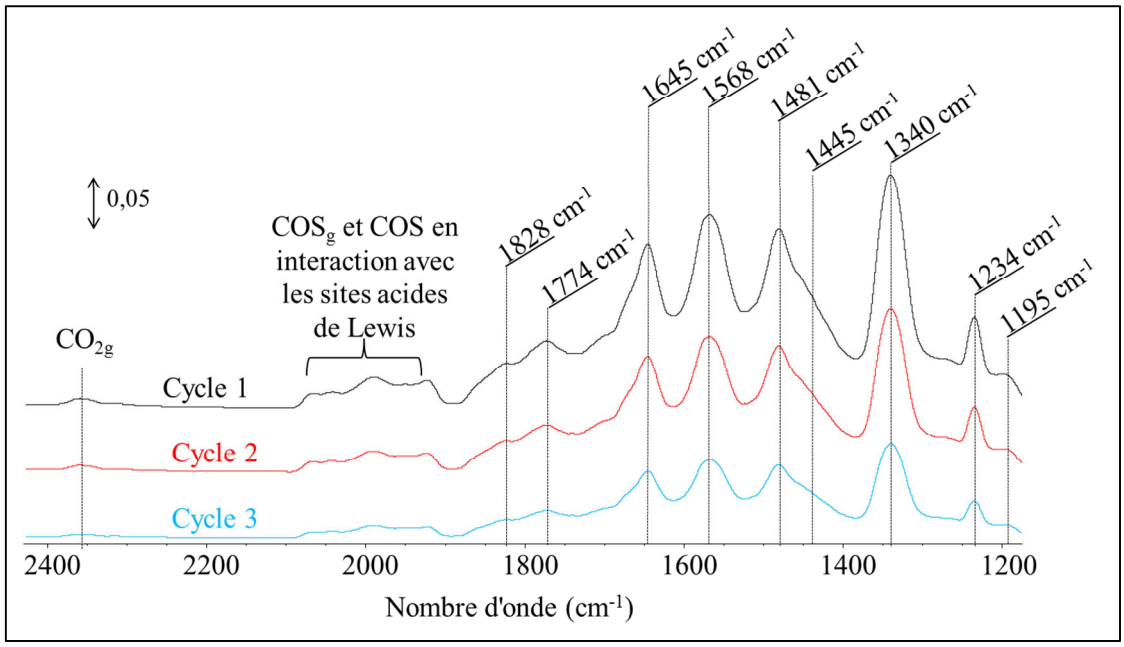


Figure 4 : Spectres infrarouge, soustraits du spectre de référence de l'alumine non dopée activée en température avant adsorption, illustrant les bandes d'absorption des espèces formées suite à l'adsorption de COS sur l'alumine non dopée pour trois cycles d'adsorption. Spectre noir: cycle 1 ; Spectre rouge : cycle 2 ; Spectre bleu : cycle 3.

D'après les résultats présentés dans le Chapitre III Section 2.2.1, les bandes d'absorption à 1340 et 1568 cm^{-1} sont attribuées à l'espèce thiocarbonate d'hydrogène (HTC) et celles à 1234, 1481 et 1645 cm^{-1} à l'espèce hydrogénocarbonate (HC). Les autres bandes d'absorption (1195, 1445, 1774 et 1828 cm^{-1}) sont attribuées à des carbonates de surface.

Une diminution de l'intensité de l'ensemble de ces bandes d'absorption est remarquée lors du cyclage indiquant une moindre adsorption de COS sous forme HTC et une moindre adsorption de CO_2 sous forme HC et carbonates. De plus, l'intensité du CO_{2g} est aussi affaiblie traduisant une moindre formation de CO_2 en phase gaz, et donc *a priori* un taux d'hydrolyse du COS plus faible. Ces résultats sont cohérents avec ceux observés sur banc de perçage qui montrent une diminution de la capacité d'adsorption des solides vis-à-vis du COS lors du cyclage et la formation d'une plus faible quantité de CO_2 en phase gaz.

2.2 Etude des espèces adsorbées résiduelles après régénération

Suite à l'adsorption de COS, l'échantillon est chauffé à 250°C pendant 3h sous vide secondaire. Un spectre infrarouge de l'échantillon régénéré est ensuite enregistré. il permet de caractériser l'état de surface à l'issue de l'étape de désorption.

- Cas des solides non dopés :

Le spectre infrarouge de l'échantillon activé et les deux spectres infrarouge obtenus pour ce même échantillon après la première et la deuxième régénération sont reportés sur la Figure 5 pour l'alumine, sur la Figure 6 pour le ZrO_2, et sur la Figure 7 pour le TiO_2.

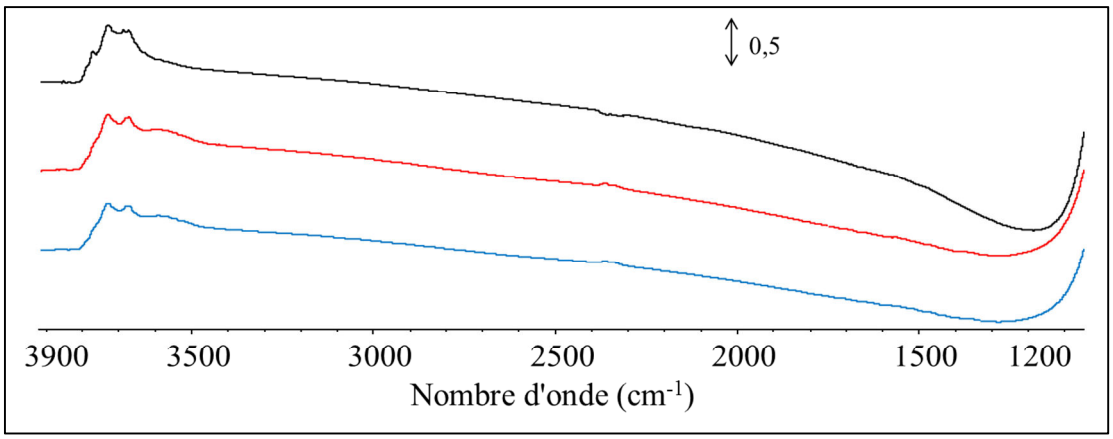


Figure 5 : Spectres infrarouge de l'alumine non dopée. En noir : spectre de l'échantillon activé ; En rouge : spectre de l'échantillon après la première régénération ; En bleu : spectre de l'échantillon après la deuxième régénération.

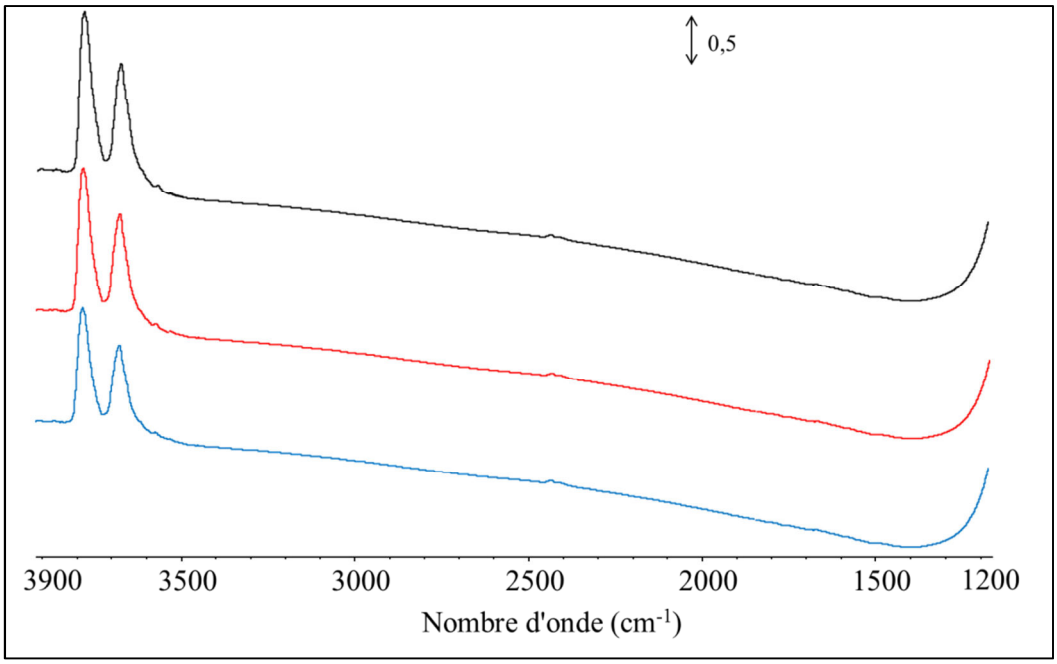


Figure 6 : Spectres infrarouge du ZrO_2 non dopé. En noir : spectre de l'échantillon activé ; En rouge : spectre de l'échantillon après la première régénération ; En bleu :spectre de l'échantillon après la deuxième régénération.

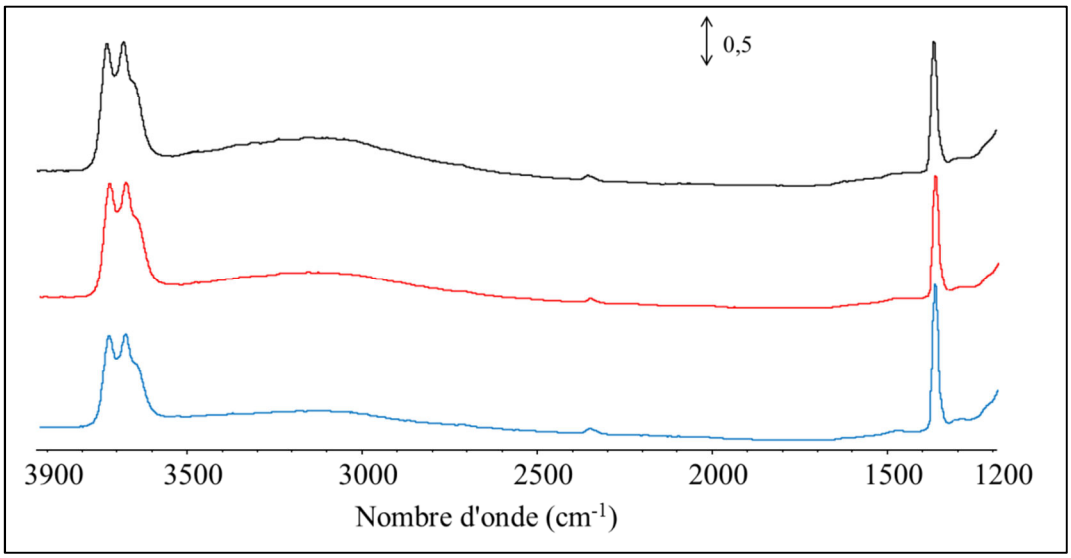


Figure 7 : Spectres infrarouge du TiO_2 non dopé. En noir : spectre de l'échantillon activé ; En rouge : spectre de l'échantillon après la première régénération ; En bleu :spectre de l'échantillon après la deuxième régénération.

Ces spectres infrarouge des solides non dopés régénérés ne présentent aucune bande d'absorption dans la région de 1200 à 2400 cm^{-1} (Zone des HTC et des HC). L'ensemble des espèces adsorbées serait donc désorbé lors du traitement à 250°C sous vide secondaire. Par conséquent, la diminution de la capacité d'adsorption de ces solides au cours du cyclage ne

serait pas liée à la présence de composés résiduels de type HTC et HC à la surface du solide au moment de la phase d'adsorption suivante.

La baisse de la capacité d'adsorption des solides non dopés vis-à-vis du COS pourrait alors être liée à la diminution du nombre des sites d'adsorption, à savoir les groupements hydroxyles de surface. Des agrandissements autour des zones caractéristiques de vibration ν_{OH} des groupements hydroxyles sont reportés sur la Figure 8 pour Al_2O_3, Figure 9 pour ZrO_2 et Figure 10 pour TiO_2.

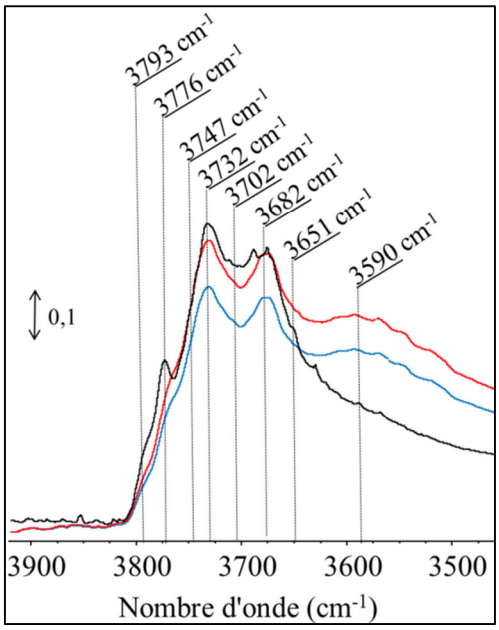


Figure 8 : Alumine non dopée : focus sur la zone caractéristique des vibrations ν_{OH} des spectres présentés sur la Figure 5. En noir : spectre de l'échantillon activé ; En rouge : spectre de l'échantillon après la première régénération ; En bleu :spectre de l'échantillon après la deuxième régénération.

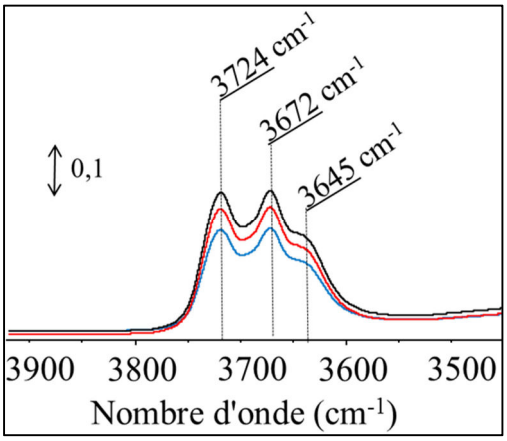


Figure 9 : ZrO_2 non dopé : focus sur la zone caractéristique des vibrations ν_{OH} des spectres présentés sur la Figure 6. En noir : spectre de l'échantillon activé ; En rouge : spectre de l'échantillon après la première régénération ; En bleu :spectre de l'échantillon après la deuxième régénération.

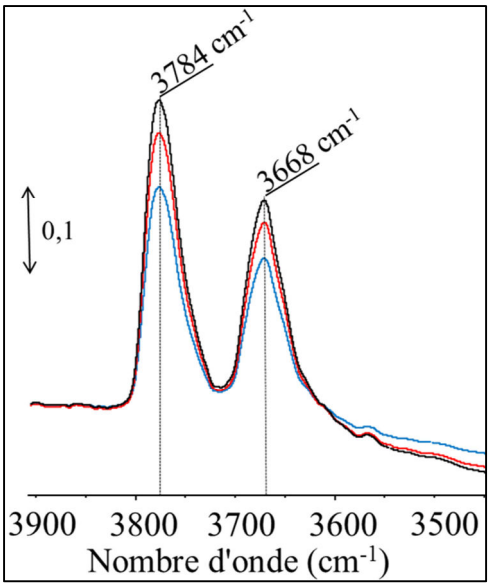


Figure 10 : TiO_2 non dopé : focus sur la zone caractéristique des vibrations ν_{OH} des spectres présentés sur la Figure 7. En noir : spectre de l'échantillon activé ; En rouge : spectre de l'échantillon après la première régénération ; En bleu :spectre de l'échantillon après la deuxième régénération.

Dans les trois cas, les intensités des bandes d'absorption caractéristiques des groupements hydroxyles présents sur les échantillons activés diminuent après chaque cycle d'adsorption/désorption. Les différents types de groupements OH sont concernés par cette atténuation. Cette diminution de la quantité de groupements hydroxyles de surface pourrait donc être l'une des origines de la baisse d'activité de ces solides, via une diminution de la densité de site d'adsorption effectif du COS au cours des cycles. Par ailleurs, l'hydrolyse partielle du COS ayant lieu lors des étapes d'adsorption-désorption consomme des groupements hydroxyles de surface, ce qui est cohérent avec les observations faites par spectroscopie infrarouge.

Une bande d'absorption large entre 3500 et 3600 cm^{-1} apparaît sur les spectres régénérés de l'échantillon d'alumine. Cette bande est souvent attribuée aux liaisons hydrogène induites par la présence de molécules d'eau à la surface.[1] L'eau pourrait provenir de la condensation d'H_2S et/ou de groupements SH avec des groupements hydroxyles voisins. Cependant, la bande d'absorption attribuée à l'apparition de liaisons hydrogène n'est pas observée sur les spectres du ZrO_2 et du TiO_2, obtenus dans les mêmes conditions. Dans ces cas, l'eau probablement formée serait totalement éliminée par le traitement thermique à 250°C sous vide secondaire.

- Cas des solides dopés :

Contrairement aux solides non dopés, les spectres infrarouge des solides dopés régénérés montrent la présence résiduelle d'espèces adsorbées. Le cas de l'alumine faiblement dopée en sodium sera traité à titre d'exemple. Les spectres obtenus après régénération de l'alumine non dopée (désorption en température) sont reportés sur la Figure 11 ; les spectres obtenus au cours des expériences de cyclage avec TiO_2 et ZrO_2 dopés par du sodium sont donnés en Annexe 13.

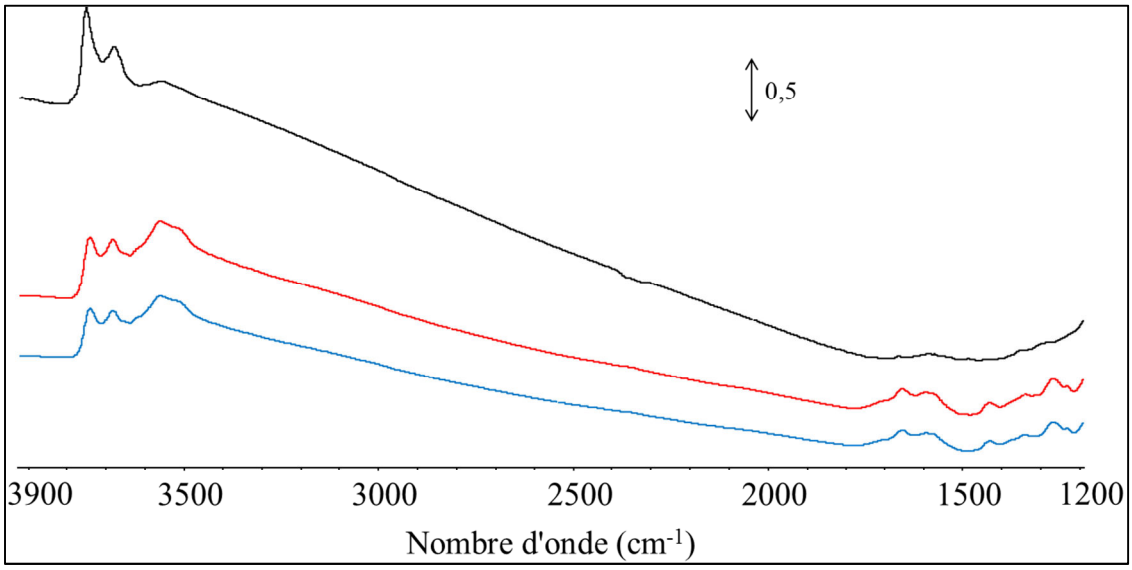


Figure 11 : Spectres infrarouge de l'alumine faiblement dopée en sodium. En noir : spectre de l'échantillon activé ; En rouge : spectre de l'échantillon après la première régénération ; En bleu :spectre de l'échantillon après la deuxième régénération.

L'agrandissement du spectre sur la région entre 1200 et 2400 cm^{-1} (*Cf.* Figure 12) montre que les bandes d'absorption observées sont celles du thiocarbonate d'hydrogène (HTC) (1334 et 1574 cm^{-1}) et des composés formés par l'adsorption de CO_2, à savoir l'hydrogénocarbonate et les carbonates (1232, 1292, 1440, 1650 et 1697 cm^{-1}). La bande d'absorption à 1650 cm^{-1} pourrait aussi être attribuée au bending mode δ_{H2O} de l'eau.[1]

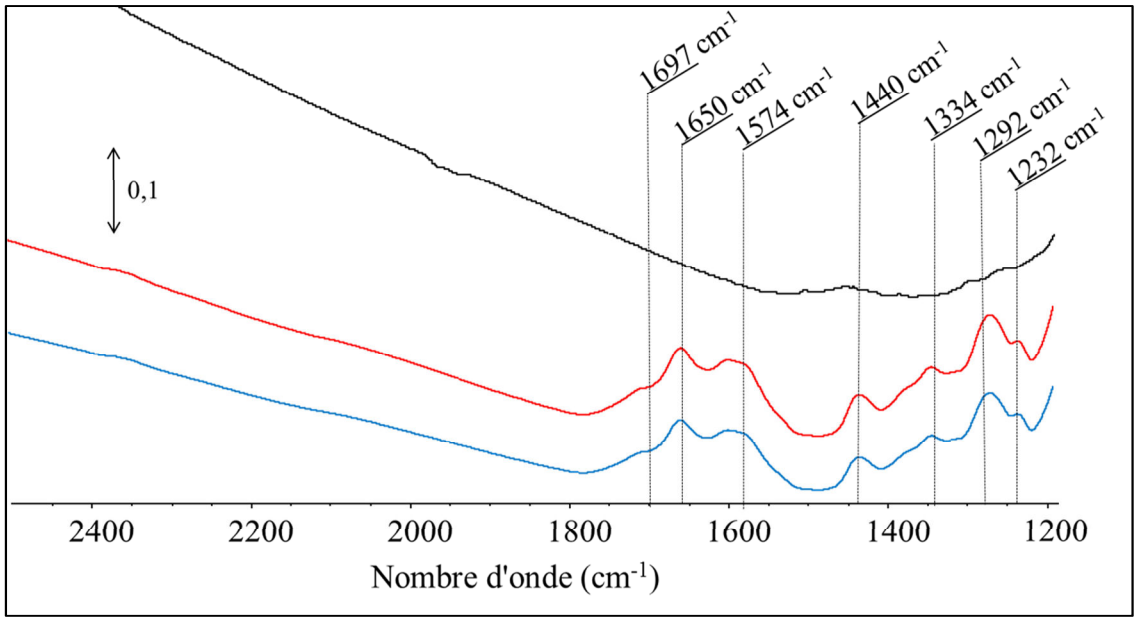


Figure 12 : Focus sur la région 1200-2400 cm^{-1} de la Figure 11. En noir : spectre de l'échantillon activé ; En rouge : spectre de l'échantillon après la première régénération ; En bleu :spectre de l'échantillon après la deuxième régénération.

Un traitement des solides dopés à 250°C sous vide secondaire n'est donc pas suffisant pour éliminer la totalité des espèces adsorbées. Leur force d'interaction avec la surface est donc plus importante sur ces solides dopés que sur les supports non dopés. Ceci est cohérent avec l'augmentation de la basicité des solides par dopage décrite précédemment, et avec les plus faibles quantités désorbées de CO_2 et COS observée lors des expériences sur banc de perçage sur ces solides (*Cf*. Chapitre V Section 2.2.2). Ainsi, la persistance de ces différentes espèces adsorbées après la régénération pourrait bloquer des sites d'adsorption potentiels de COS lors des cycles suivants.

Les groupements hydroxyles de surface sont aussi touchés par le cyclage (*Cf*. Figure 13). Comme pour les solides non dopés, l'intensité du signal caractéristique des groupements OH diminue traduisant une baisse de la quantité de groupements OH disponibles. Les groupements OH les plus basiques du solide dopé (3751 cm^{-1}) semblent être davantage consommés suite à la première adsorption de COS. Ceci est probablement causé par la présence résiduelle de groupements HTC et HC. Par ailleurs, une formation d'eau aurait également lieu sur ces solides non dopés.

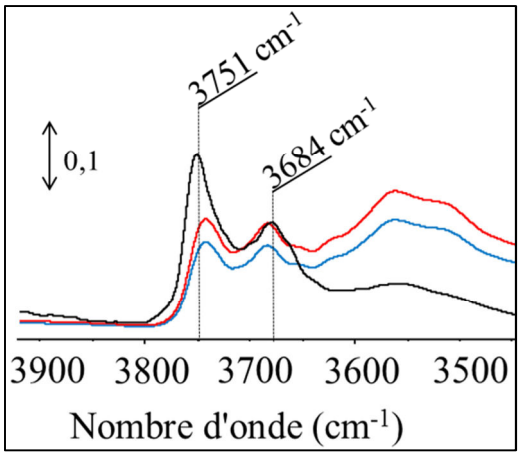


Figure 13 : Focus sur la la zone caractéristique des vibrations νOH des spectres présentés sur la Figure 11. En noir : spectre de l'échantillon activé ; En rouge : spectre de l'échantillon après la première régénération ; En bleu :spectre de l'échantillon après la deuxième régénération.

Pour les solides dopés, deux aspects ont été identifiés comme des origines probables de la baisse de la capacité d'adsorption : la diminution du nombre de sites d'adsorption et la présence de composés non éliminés lors de la régénération. Ceci pourrait expliquer la baisse plus importante de la capacité d'adsorption des solides dopés par rapport aux solides non dopés.

Par ailleurs, les traitements thermiques mis en œuvre lors des étapes de désorption, bien qu'effectués à des températures relativement basses (250°C) pourraient entraîner une variation de la surface spécifique du solide au cours du cyclage, impactant les capacités d'adsorption. Cependant, après vérification, il s'est avéré que ce n'était pas le cas. Que ce soit après, un, deux ou trois cycles, aucune variation significative de la surface spécifique des solides testés n'est observée. Par conséquent, la surface spécifique ne jouerait pas de rôle dans la baisse de la capacité d'adsorption des solides.

Enfin, une coloration jaune de certains solides à l'issue des expériences d'adsorption a été constatée, pouvant être attribuée à la formation de soufre. Nous chercherons dans la suite à caractériser cette possible présence de soufre, ses mécanismes de formation ainsi que son influence éventuelle sur la diminution de la capacité d'adsorption de COS au cours des cycles. Ce dernier point est étudié dans la partie suivante, dédiée à la caractérisation des solides usagés.

3. Caractérisations des adsorbants usagés

Après adsorption du COS (thermobalance, banc de perçage et spectroscopie infrarouge) une coloration jaune plus ou moins intense, et qui disparaît après stockage du solide à l'air, a été constatée sur la plupart des solides (*Cf*. Figure 14).

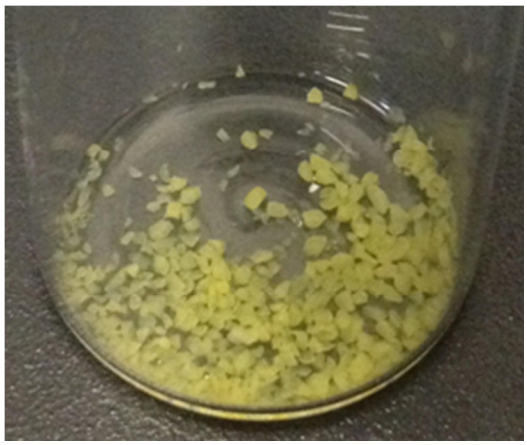


Figure 14 : Coloration jaune de l'alumine non dopée suite à une expérience d'adsorption de COS.

Cette couleur est caractéristique d'un dépôt de soufre élémentaire. De plus, la formation de soufre a également été proposée dans la littérature suite à l'adsorption de COS sur des oxydes métalliques.[2] Afin de vérifier cette hypothèse et de quantifier le soufre éventuellement formé, une méthode d'extraction et de dosage de soufre élémentaire par spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-vis) a été utilisée.[3]

3.1 Technique expérimentale

Le soufre élémentaire présent sur les solides usagés est extrait à l'aide de chloroforme. La solution contenant le soufre élémentaire est alors dosée par spectroscopie UV-visible. En effet, le soufre présente une bande d'absorption caractéristique dans le domaine de l'ultraviolet pour une longueur d'onde de 260 nm.[4]

3.1.1 Extraction du soufre élémentaire

Afin d'extraire le soufre élémentaire, 10 mL de chloroforme sont ajoutés à l'échantillon à analyser. Le mélange est agité pendant 10h à 40°C à l'abri de la lumière et la solution obtenue est prélevée avec une seringue et gardée dans une fiole à l'abri de la lumière. Le solide est de nouveau extrait avec 10 mL de chloroforme de la même manière de façon à

extraire le soufre élémentaire éventuellement restant. Le mélange est ensuite filtré et les deux solutions sont mélangées dans la fiole.

3.1.2 Dosage du soufre élémentaire

Un petit volume de la solution d'extraction est placé dans la cuve UV et le spectre UV-vis est enregistré.

En spectroscopie UV-visible, l'absorbance est reliée à la concentration de l'élément détecté en solution par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \, . \, l \, . \, c$$

avec A l'absorbance, ε le coefficient d'extinction molaire (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) déterminé par étalonnage de l'appareil *via* des étalons externes, l la largeur de la cellule (en cm) et c la concentration (en $mol.L^{-1}$). La quantité de soufre élémentaire est ensuite recalculée à partir de la masse de l'échantillon extrait.

3.1.3 Préparation des solutions étalons

La solution mère des étalons externes est préparée par dissolution de 20 mg de soufre (Aldrich) dans 200 mL de chloroforme ($CHCl_3$). A partir de cette solution de concentration 100 $mg.L^{-1}$, cinq autres solutions sont préparées par dilution à 5, 10, 20, 40 et 60 $mg.L^{-1}$ puis analysées par spectroscopie UV-visible (*Cf*. Tableau 2). La courbe d'étalonnage obtenue est donnée sur la Figure 15.

Tableau 2 : Préparation des solutions étalons de soufre élémentaire à partir de la solution mère et leur absorbance respective.

Volume prélevé de la solution mère (mL)	Volume d'eau ajouté (mL)	Volume total (mL)	Concentration ($mg.L^{-1}$)	Absorbance
2,5	47,5	50	5	0,134
5	45	50	10	0,269
10	40	50	20	0,535
20	30	50	40	1,072
30	20	50	60	1,607

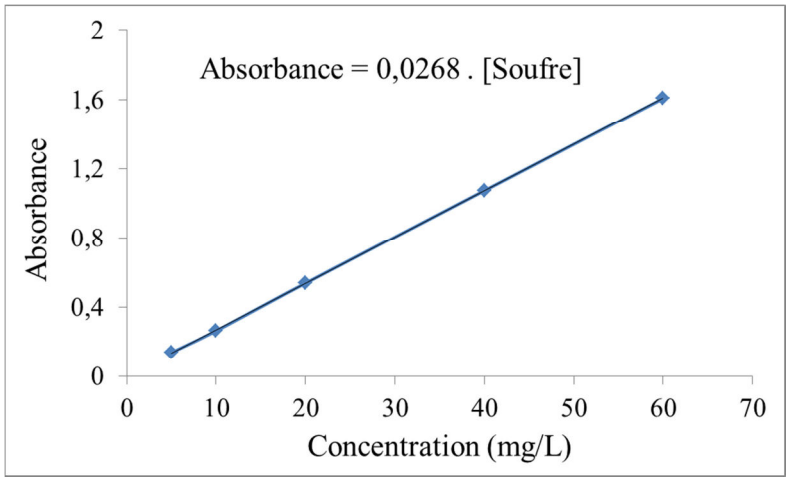


Figure 15: Courbe d'étalonnage du soufre élémentaire dissous dans le chloroforme et analysé par spectroscopie UV-visible.

3.2 Identification et dosage du soufre élémentaire

Les spectres UV-vis obtenus après extraction du soufre sur les échantillons obtenus suite aux expériences d'adsorption de COS présentent tous la même allure. L'exemple du spectre de l'alumine non dopée est présenté sur la Figure 16. L'apparition d'une bande d'absorption à 260 nm montre clairement la présence de soufre élémentaire dans la solution extraite.

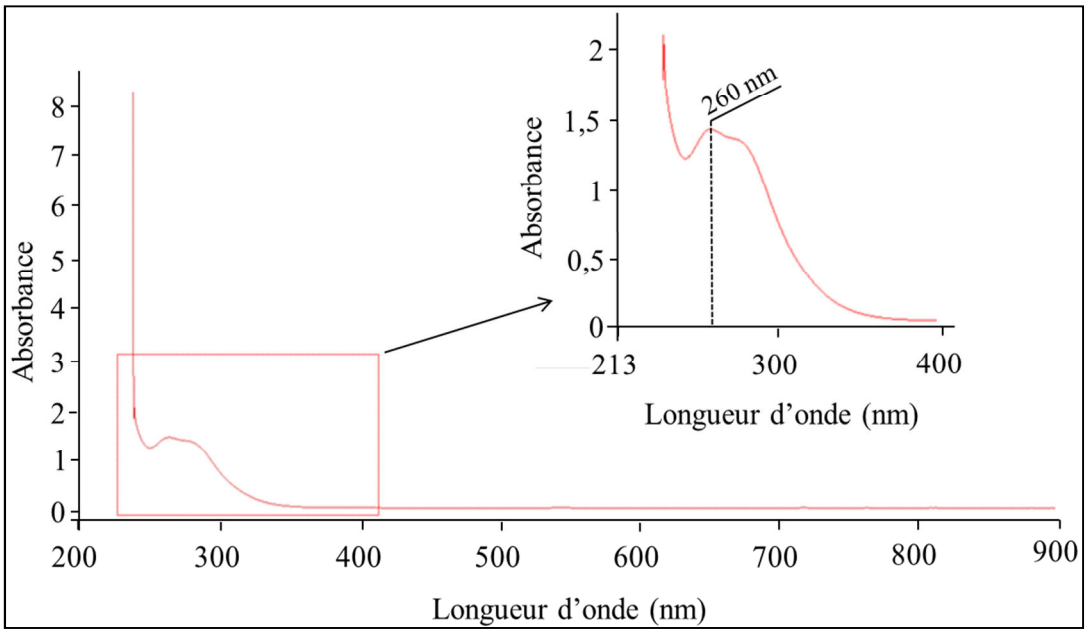


Figure 16 : Spectre UV-vis de la solution extraite suite à l'adsorption du COS sur l'alumine non dopée.

L'utilisation de la courbe d'étalonnage nous permet de calculer la concentration en soufre élémentaire à partir de l'absorbance des échantillons. La connaissance du volume de la

solution extraite permet de calculer la quantité de soufre présente dans cette solution. Afin de pouvoir comparer la quantité de soufre formée avec celle de COS adsorbée, cette quantité a été calculée en équivalent soufre S, et a été exprimée en molécules.nm^{-2} de cet équivalent. La nature du soufre présent n'a cependant pas été déterminée (soufre sous forme moléculaire S_n,[4] cristallisé ou amorphe). Les résultats sont donnés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Quantités de COS adsorbé et d'équivalent soufre formé sur les solides après adsorption de COS en thermobalance.

Solide (teneur en cation en atomes.nm^{-2})	Quantité de COS adsorbé (molécules.nm^{-2})	Quantité d'équivalent soufre formé (molécules.nm^{-2})
Al_2O_3 non dopée	0,45	0,299
Al_2O_3 - Na (1,42)	0,66	0,032
Al_2O_3 - Na (4,56)	1,14	0,004
Al_2O_3 - Na (9,36)	1,61	0,007
Al_2O_3 - K (1,39)	0,64	0,026
Al_2O_3 - K (4,55)	1,18	0,004
Al_2O_3 - K (9,30)	1,86	0,009
Al_2O_3 - Cs (1,39)	0,52	0,020
Al_2O_3 - Mg (1,42)	0,48	0,050
Al_2O_3 - Ca (1,47)	0,52	0,070
ZrO_2 non dopé	0,53	0,195
ZrO_2 - Na (1,45)	1,49	0
ZrO_2 - K (1,42)	1,43	0
ZrO_2 - Cs (1,48)	1,45	0
ZrO_2 - Mg (1,44)	1,34	0,047
ZrO_2 - Ca (1,42)	1,17	0,090
TiO_2 non dopé	0,47	0,226
TiO_2 - Na (1,45)	1,17	0,019

La quantité de soufre élémentaire formée est variable selon l'oxyde considéré : elle est la plus importante sur l'alumine et la plus faible sur la zircone. Par ailleurs, pour tous les oxydes, elle est très fortement abaissée après leur dopage même aux faibles taux. Si ce taux augmente, la quantité de soufre élémentaire continue de baisser jusqu'à devenir nulle dans

certains cas. Enfin, le dopage par les cations alcalins est plus efficace que celui par les cations alcalino-terreux pour diminuer la formation de soufre élémentaire.

Toutes ces extractions ont été réalisées sur des solides issus des expériences d'adsorption menées par thermogravimétrie, sur des échantillons dégazés après adsorption de COS sous flux d'hélium mais non régénérés en température. Le soufre élémentaire présent se forme donc au moment de l'adsorption à température ambiante.

Pour les solides laissés en contact avec l'air pendant un à plusieurs jour et dont la coloration jaune a disparu, aucune présence de soufre n'est détectée (pas d'absorption UV-vis). Au contact de l'air, le soufre élémentaire s'est probablement oxydé en SO_2 gazeux.[5]

Comme les quantités de COS adsorbé et le taux d'hydrolyse évolue au cours des cycles d'adsorption/désorption, la quantité de soufre formée est elle aussi susceptible de varier. Par conséquent, l'extraction du soufre sur des échantillons d'alumine non dopée ayant subis deux ou trois cycles d'adsorption du COS en thermobalance (dans les mêmes conditions expérimentales que dans le cas de l'adsorption/désorption sur le banc de perçage) a été réalisée. Le soufre est extrait après l'étape d'adsorption, soit sur des solides non régénérés. La quantité totale de soufre élémentaire obtenue correspond à la quantité de soufre élémentaire formée sur l'ensemble des cycles. En effet, une certaine quantité de soufre pourrait être désorbée ou vaporisée lors des traitements thermiques régénératifs entre deux adsorptions de COS. On ne peut donc pas considérer qu'en soustrayant la quantité de soufre formée après une adsorption à celle obtenue après deux adsorptions, corresponde à la quantité formée durant la seconde adsorption. Les quantités de soufre mesurées après chaque étape d'adsorption sont reportées dans le Tableau 4. On constate que la quantité de soufre augmente au fur et à mesure des cycles. Il aurait cependant été intéressant d'analyser les teneurs en soufre résiduel à l'issue des étapes de désorption en température, afin de déterminer plus précisément l'effet des traitements thermiques sur les quantités de soufre présent.

Tableau 4 : Quantité de soufre analysé après chaque cycle d'adsorption du COS.

	Quantité d'équivalent soufre S formé (molécules.nm^{-2})
Après une adsorption de COS	0,299
Après deux adsorptions de COS	0,474
Après trois adsorptions de COS	0,555

Avant d'appréhender l'incidence de la formation de soufre sur le cyclage, nous examinerons au préalable les origines possibles de la formation de soufre, ainsi que les sites impliqués et les mécanismes de formation mis en jeu.

3.3 Origine de la formation de soufre

Les composés soufrés COS, H_2S ainsi que les groupements SH de surface sont les sources possibles de formation de soufre élémentaire.

Les résultats de dosage du soufre élémentaire montrent que la quantité de soufre formé sur les solides n'est pas corrélée à la quantité de COS adsorbé. En effet, nous avons vu précédemment (*Cf*. Chapitre V Section 1) que les quantités de COS adsorbé augmentaient avec le taux de dopage. Parallèlement, les résultats obtenus indiquent que la formation de soufre lors de l'adsorption de COS est fortement affectée à la baisse par le dopage. Ainsi la formation de soufre n'est pas observée sur les solides présentant les taux de dopage les plus élevés. Nous reviendrons dans la Section 3.5 de ce chapitre sur les mécanismes possibles à l'origine de la formation de soufre en fonction du dopage.

Des expériences d'adsorption d'H_2S ont également été réalisées afin de déterminer si la formation de soufre pouvait également être observée dans ces cas, ou était uniquement consécutive à l'adsorption de COS. Pour ce faire, l'adsorption d'H_2S a été suivie par thermogravimétrie dans les mêmes conditions que pour les expériences d'adsorption de COS ([H_2S] = 9000 ppmv, prétraitement à 250°C pendant 3h, adsorption à température ambiante pendant 10h, dégazage sous He pendant 4h). Deux solides ont été choisis pour cette série d'expériences : l'alumine non dopée, sur laquelle la quantité de soufre formée suite à l'adsorption du COS était la plus élevée, et l'alumine faiblement dopée en sodium afin de comparer l'effet du dopage.

Suite à l'adsorption d'H_2S, une coloration jaune a été observée sur les deux solides et la présence de soufre élémentaire a été confirmée suite à l'extraction du soufre à partir de ces solides (*Cf*. Tableau 5).

Tableau 5 : Quantité d'H_2S et de soufre élémentaire formés suite à l'adsorption d'H_2S sur l'alumine non dopée et l'alumine faiblement dopée en sodium.

Solide (teneur en cation en molécules.nm^{-2})	Quantité d'H_2S adsorbé (molécules.nm^{-2})	Quantité d'équivalent soufre S formé (molécules.nm^{-2})
Al_2O_3 non dopée	1,14	0,358
Al_2O_3 – Na (1,42)	0,43	0,090

Ces résultats indiquent que la formation de soufre est donc observée indifféremment lors de l'adsorption de COS ou d'H_2S. On sait par ailleurs que l'adsorption de COS conduit également à la formation d'H_2S adsorbé ou de groupements SH de surface par hydrolyse partielle du COS, ces espèces étant également formées lors de l'adsorption directe d'H_2S.

L'H_2S adsorbé ou les groupements SH de surface sont probablement les intermédiaires réactionnels à l'origine de la formation de soufre. En effet, l'adsorption dissociative d'H_2S sur l'alumine conduirait à la formation de groupements SH,[6] ce qui en ferait des intermédiaires possibles pour la formation de soufre, comme cela a déjà été observé suite à l'adsorption de COS sur le MgO.[7] En outre, ces groupements SH ont été proposés, sur la base de calculs de DFT (Density-Functional Theory), comme intermédiaires réactionnels pour la formation de soufre sur le TiO_2 et l'alumine gamma.[8] Enfin, cette étape de formation de soufre à partir des groupements SH de surface a aussi été évoquée dans d'autres types d'études pour lesquelles des mécanismes radicalaires ont été proposés.[9,10]

Quelle que soit la molécule soufrée de départ, une réaction d'oxydo-réduction doit avoir lieu puisque le soufre change de degré d'oxydation (de -2 à 0). Ainsi le COS, les groupements SH et/ou l'H_2S joueraient le rôle de réducteur(s) et l'implication d'un oxydant est donc nécessaire.

Dans la littérature, la formation de soufre suite à l'adsorption de COS sur l'alumine a été observée en présence d'oxygène et un mécanisme pour cette transformation a été proposé.[11] En l'absence de dioxygène, il a été proposé que l'oxydation du COS pourrait se faire par les radicaux (O^{2-})[12] ou par des atomes d'« oxygène actif »[2] de surface. D'autres études identifient la réaction d'hydrolyse partielle du COS en CO_2 et H_2S et proposent une formation du soufre à partir d'H_2S en précisant juste que l'oxydant peut être un atome d'oxygène de surface.[13]

L'hypothèse d'une oxydation de l'H_2S ou du COS à partir d'oxygène gazeux nécessite d'être considérée dans un premier temps, bien que celle-ci impliquerait l'existence de fuite

dans l'ensemble des dispositifs expérimentaux mis en œuvre dans cette étude (dispositif de thermogravimétrie, banc de perçage, dispositif de spectroscopie infrarouge *in situ*). Les expériences d'adsorption du COS suivies par spectroscopie infrarouge sont réalisées sous vide secondaire (une attention particulière à l'évolution de la pression dans la cellule a été portée suite à l'observation de la coloration jaune) et celles suivies en thermobalance en légère dépression, à 950 mbar (pression régulée par un automate). Même si aucun changement anormal de la pression dans les deux cas n'a été constaté, le fait d'être sous vide pourrait permettre une diffusion d'air du milieu extérieur vers le solide. En revanche, sur banc de perçage, l'adsorption du COS s'effectue sous flux et avec une légère surpression (1,2 à 1,4 bar). Dans ce cas, même en présence d'une fuite, celle-ci entrainerait principalement une diffusion des gaz vers l'extérieur, même si cela ne peut totalement garantir l'absence totale d'oxygène provenant de l'air. Cependant, un suivi des gaz par spectrométrie de masse dont la limite de détection est de l'ordre de 1 ppmv avec le détecteur SEM, n'a pas permis de détecter du dioxygène dans aucune des expériences.

Nous avons toutefois cherché à estimer la quantité d'air nécessaire pour la formation de soufre mesuré, dans l'hypothèse d'une fuite de gaz. La quantité d'air nécessaire pour oxyder l'H_2S ou les groupements SH de surface en soufre élémentaire a été calculée à partir des réactions :

$$H_2S + ½\ O_2 \rightarrow S + H_2O \qquad \text{ou} \qquad SH + ½\ O_2 \rightarrow S + OH$$

Compte tenu de la stœchiométrie de la réaction d'oxydation de l'H_2S, de la fraction d'oxygène contenue dans l'air, le volume d'air nécessaire à la réaction peut être calculé selon :

$$V_{air} = 5 \times \frac{n_{soufre}}{2} \times V_{molaire}(25°C, 1\ bar)$$

avec n_{soufre} le nombre de moles de soufre, V_{molaire} (25°C, 1 bar) = 24,8 L.mol^{-1}, le volume molaire d'un gaz supposé parfait à T = 25°C et P = 1 bar.

Dans le cas où de l'alumine non dopée pour laquelle la quantité de soufre formée est la plus importante, la quantité d'air nécessaire à la formation de soufre s'élèverait à 0,72 mL, valeur paraissant possible pour une fuite sur un dispositif expérimental sur la durée d'un test.

En revanche, on constate que les quantités de soufre formé sont très variables d'une expérience à l'autre, et apparaissent comme étant fortement corrélées à la nature des solides mis en œuvre. En particulier, on constate que la formation de soufre est remarquable sur

l'ensemble des solides non dopés, alors que le dopage par des éléments alcalins empêche la formation de soufre. Ceci semble indiquer l'implication du matériau mis en œuvre lors de l'adsorption d'espèces soufrées dans la formation de soufre élémentaire, en faisant intervenir la surface du solide :

- selon un processus catalytique, le réactif oxydant étant l'oxygène de l'air,
- en tant que réactif, l'espèce oxydante étant cette fois constituée par un site de surface.

A ce stade, nous ne considérerons pas la première hypothèse (l'espèce réactive serait l'oxygène de l'air et le matériau agirait comme catalyseur de la formation de soufre), l'étanchéité des dispositifs expérimentaux ayant été contrôlée rigoureusement, *via* des tests d'étanchéité, et l'absence d'air dans le dispositif de chromatographie inverse (banc de perçage) ayant de plus été contrôlée par analyse des gaz par spectrométrie de masse, limite de détection ~1 ppmv avec le détecteur SEM).

Le rôle de sites de surface des adsorbants comme réactifs oxydants est donc l'hypothèse privilégiée pour la suite. Or, les seuls sites qui pourraient facilement accepter des électrons sont les sites acides de Lewis.

3.4 Sites impliqués dans la formation du soufre

Nous avons vu que l'augmentation du taux de dopage entraînait également une diminution des quantités d'H_2S adsorbé et/ou des groupements SH de surface (*Cf.* Chapitre V Section 3) et de la quantité de soufre élémentaire formé à l'issue de l'adsorption de composés soufrés. Or, les sites acides de Lewis de surface ($Al^{\delta+}$) sont parmi les sites de surface les plus particulièrement affectés par le dopage *via* un empoisonnement. Une corrélation entre la formation de soufre et la présence de ces sites pourrait donc exister.

Dans le but de vérifier l'existence ou non d'un lien entre les sites acides de Lewis et la formation de soufre élémentaire, des expériences visant à modifier (augmenter ou diminuer) le nombre de ces sites de Lewis, ont été réalisées sur l'alumine non dopée, solide présentant la quantité de soufre élémentaire formée la plus élevée.

Pour augmenter le nombre des sites acides de Lewis, la température de prétraitement du solide avant adsorption de COS a été augmentée de 250 à 450°C. Au contraire, pour empoisonner ces sites, de la pyridine, molécule interagissant spécifiquement avec les sites acides de Lewis, a été adsorbée à la surface de l'alumine avant introduction de COS. Dans les

deux cas, des expériences d'adsorption du monoxyde de carbone (molécule sonde des sites acides de Lewis) suivies par spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur les deux nouveaux types de solides afin de vérifier l'effet obtenu sur les sites acides de Lewis.

Amplification du nombre de sites acides de Lewis par augmentation de la température d'activation :

La comparaison de l'adsorption du monoxyde de carbone sur l'alumine non dopée prétraitée à 250°C et à 450°C (*Cf.* Figure 17) montre clairement qu'un prétraitement à une température plus élevée entraîne la création d'un nombre plus important de sites acides de Lewis. En effet, une intensité plus importante pour les bandes d'absorption à 2194 et 2184 cm^{-1} (respectivement attribuées à l'interaction du CO avec les sites acides de Lewis moyens et faibles) a été observée. La diminution de l'intensité de la bande d'absorption à 2157 cm^{-1} attribuée à l'interaction du CO avec les sites de Brönsted indique une diminution du nombre de groupements hydroxyles : de manière cohérente, l'application d'un pré-traitement plus sévère entraîne davantage de condensation de groupement hydroxyles.

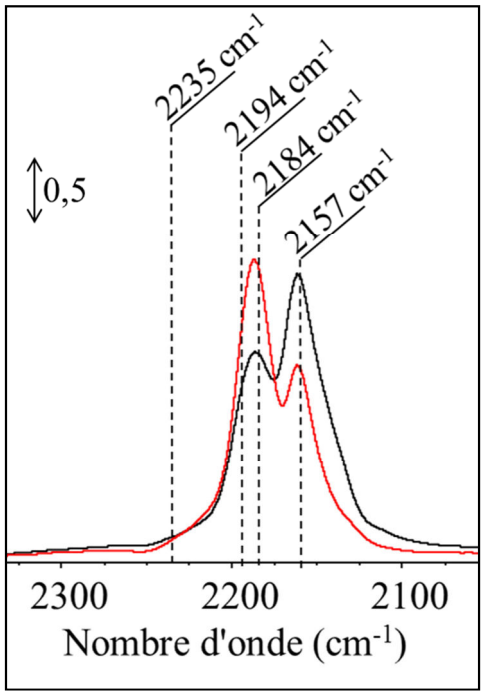


Figure 17 : Zone d'interaction du monoxyde de carbone avec les sites acides de surface. Spectres à saturation soustraits du spectre de référence. En noir : alumine prétraitée à 250°C ; En rouge :alumine prétraitée à 450°C.

L'adsorption de COS a également été étudiée par thermogravimétrie dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment en fonction de la température de prétraitement de l'alumine (450°C au lieu de 250°C). A la fin de l'essai, le soufre éventuellement présent

sur le solide a été extrait par une solution de chloroforme selon le protocole décrit dans la section3.1 de ce chapitre, puis dosé par sepctroscopie UV-visible.

Les quantités de COS adsorbé et de soufre élémentaire formé sont plus importantes que celles obtenues sur le solide prétraité à 250°C (*Cf*. Tableau 6).

Tableau 6 : Comparaison des quantités de soufre élémentaire formé et de COS adsorbé sur l'alumine non dopée prétraitée pour deux températures différentes.

Température de prétraitement de l'alumine non dopée (°C)	Quantité d'équivalent soufre S formé (molécules.nm^{-2})	Quantité de COS adsorbée (molécules.nm^{-2})
250	0,299	0,45
450	0,512	0,56

Ceci montre clairement que l'augmentation du nombre des sites acides de Lewis entraine une augmentation de la quantité de COS adsorbé mais surtout de soufre élémentaire formé.

Empoisonnement des sites acides de Lewis par adsorption de pyridine :

L'empoisonnement des sites acides de Lewis de l'alumine non dopée a été réalisé par pré-adsorption de pyridine. Cette molécule présente un cycle aromatique ayant un atome d'azote capable de se lier spécifiquement aux sites acides de Lewis *via* son doublet non liant. L'expérience a été conduite de la manière suivante :

- prétraitement du solide à 450°C sous vide secondaire pendant 10h ;
- caractérisation des sites acides de surface par introduction de pulses de CO à 77 K et suivi par spectroscopie infrarouge ;
- élimination du CO adsorbé sous vide secondaire par passage à température ambiante ;
- chauffage du solide à 150°C et introduction de la pyridine à cette température (cette température permet de limiter la physisorption de la pyridine[14,15,16]) ;
- refroidissement du solide à 77 K et nouvelle caractérisation des sites acides de Lewis par introduction de pulses de CO à 77 K et suivi par spectroscopie infrarouge.

Les spectres d'adsorption du CO (spectres à saturation soustraits du spectre de référence) avant et après pré-adsorption de la pyridine (*Cf.* Figure 18) montrent que la totalité des sites acides de Lewis ont été empoisonnés par la pyridine.

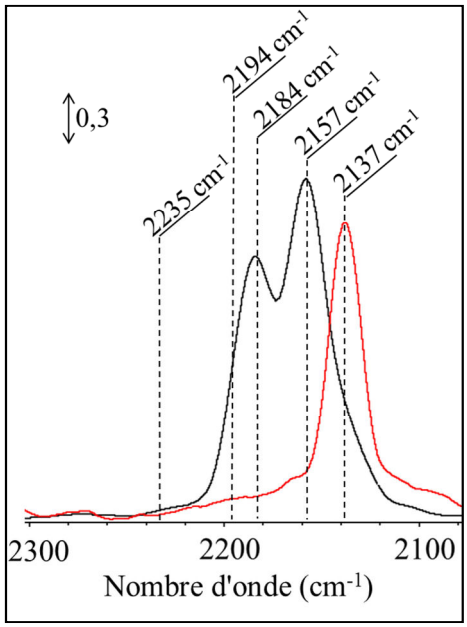


Figure 18 : Zone d'interaction du CO avec les sites acides de Lewis. Spectres soustraits du spectre de référence. En noir : spectre à saturation avant l'introduction de la pyridine. En rouge : spectre à saturation après l'introduction de la pyridine.

Le décalage de la bande d'absorption liée à l'interaction du CO avec les sites de Brönsted en présence de la pyridine pourrait être dû à une interaction de la pyridine avec les groupements OH localisés à côté du site acide de Lewis où la pyridine est adsorbée.

Pour évaluer si cet empoisonnement des sites de Lewis a ou non un impact sur la formation de soufre élémentaire, il fallait pouvoir réaliser l'adsorption du COS sur une alumine sur laquelle de la pyridine aurait été préalablement adsorbée. Comme il s'agit d'une molécule difficile à manipuler, il n'était pas envisageable d'introduire de la pyridine dans le dispositif de thermogravimétrie. Un autre banc d'adsorption a donc été utilisé (*Cf.* Figure 19).



Figure 19 : Banc d'adsorption utilisé pour l'étude de l'influence de la pyridine sur l'adsorption de COS.

L'introduction des gaz se fait d'une manière très similaire à celle utilisée sur le banc de saturation avec analyse en spectroscopie infrarouge. Des essais de référence ont été réalisés sur le dispositif mis en œuvre pour ces expériences, consistant en l'introduction directe du COS sur l'alumine non dopée et celle faiblement dopée en sodium après leur prétraitement. Dans les deux autres compartiments contenant également l'un l'alumine non dopée et l'autre l'alumine faiblement dopée, de la pyridine est dans un premier temps introduite puis du COS y est envoyé dans un second temps.

Les résultats d'extraction du soufre élémentaire de ces quatre solides (*Cf.* Figure 20) montrent que seuls les solides non pré-traités par de la pyridine possèdent du soufre élémentaire à leur surface. Comme attendu, la quantité de soufre formée est bien plus faible sur l'alumine dopée que sur l'alumine non dopée ce qui confirme la pertinence de l'essai. Les solides pré-traités par la pyridine ne possède que très peu de soufre élémentaire à leur surface : l'empoisonnement des sites acides de Lewis permet donc d'éviter la formation de soufre élémentaire.

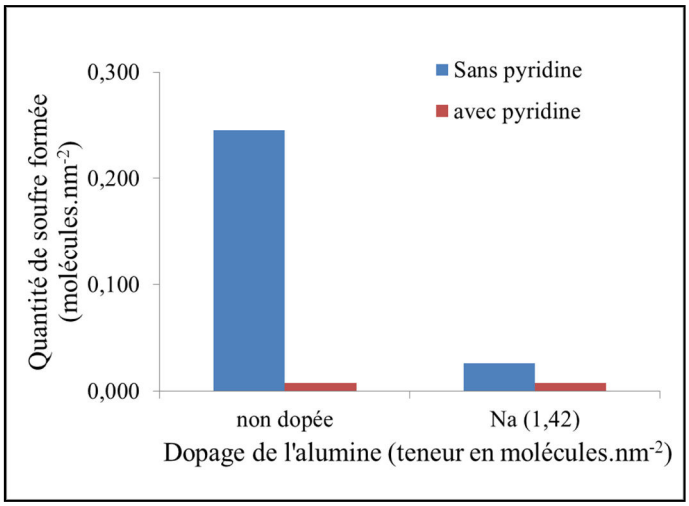


Figure 20 : Quantités de soufre élémentaire formé sur l'alumine non dopée et faiblement dopée en sodium avec ou sans adsorption préalable de pyridine.

Ces deux expériences d'exaltation et d'empoisonnement des sites acides de Lewis permettent de prouver l'implication de ces sites dans la formation du soufre élémentaire.

3.5 Mécanisme de formation du soufre

Les études menées tendent à prouver que le soufre élémentaire se formerait à partir d'H_2S ou des groupements SH avec une implication des sites acides de Lewis.

Cependant, d'après les données thermodynamiques recueillies dans la base de données du logiciel HSC Chemistry[17], il n'existerait pas de réaction chimique thermodynamiquement favorable conduisant à la formation de soufre élémentaire à partir d'H_2S gazeux et en l'absence de dioxygène gazeux (*Cf.* Tableau 7).

Tableau 7 : Enthalpies libres des réactions de formation de soufre élémentaire ou moléculaire à partir d'H_2S, d'après la base de données de constantes thermodynamiques contenue dans le logiciel HSC Chemistry 6.1.[17]

Réaction	ΔG à 100°C (exprimée en kJ par mole d'H_2S consommée)
$H_2S_{(g)} \rightarrow S + H_{2(g)}$	36,4 kJ.mol^{-1}
$8\ H_2S_{(g)} \rightarrow S_8 + 8\ H_{2(g)}$	40,9 kJ.mol^{-1}

Il faut donc sans doute considérer non pas des molécules libres en phase gaz mais des molécules adsorbées : le COS est adsorbé sous forme d'HTC, le CO_2 sous forme d'HC et de carbonates et l'H_2S est adsorbée sur les sites acides de Lewis avec une possibilité de former des groupements SH. Les groupements SH ou l'H_2S sous forme adsorbée pourraient ainsi, *a*

priori, être à l'origine de la formation de soufre, comme discuté plus haut. La formation de soufre après adsorption d'H_2S sur des alumines a effectivement été reportée dans la littérature, la réaction de dissociation de l'H_2S en soufre et hydrogène étant d'après certains auteurs rendue possible considérant les différents réactifs et produits de réaction en interaction avec la surface, ce qui serait susceptible de modifier les enthalpies libre de réaction de dissociation de l'H_2S non favorable en phase gaz et en l'absence de dioxygène.[18]

La formation de soufre à partir d'H_2S adsorbé ou de groupements SH de surface serait ainsi envisageable, par exemple par réaction de condensation entre ces espèces de surface et des groupements OH de surface. Ceci conduirait à une formation d'eau précédemment mentionnée, ainsi qu'à la formation de soufre moléculaire en interaction avec la surface des oxydes.

Cependant, ces groupements SH n'ont été observés par spectroscopie infrarouge que sur l'alumine et pas sur les autres supports. Ceci pourrait s'expliquer soit par un faible coefficient d'extinction molaire pour les espèces adsorbées formés sur le TiO_2 et le ZrO_2 par rapport à l'alumine soit par une transformation plus rapide de ces groupements sur ces solides ce qui rendrait difficile leur observation par spectroscopie infrarouge. Dans tous les cas, des expériences complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre le mécanisme de formation du soufre élémentaire qui malheureusement, n'a pas pu être clairement établi dans cette étude. En revanche, quelques points clés comme l'implication des sites acides de Lewis ont pu être démontrés.

3.6 Influence de la formation de soufre sur la capacité d'adsorption

L'adsorption de COS sur les solides engendre plusieurs réactions parallèles comme son hydrolyse partielle et la formation de soufre élémentaire. La formation de soufre élémentaire impliquerait les groupements SH dont la quantité détectée par infrarouge est atténuée sur les solides dopés. Les capacités d'adsorption de tous les solides diminuent au cours du cyclage et la consommation des groupements hydroxyles de surface ainsi que la présence de groupements HC, HTC et carbonates adsorbés même après traitement thermique (*Cf.* Section 2.2 de ce chapitre) sont les raisons que nous avons avancées pour cette baisse d'activité.

La présence de soufre élémentaire, formé lors de l'adsorption de COS, pourrait aussi altérer la capacité d'adsorption des solides par le blocage d'accès du COS aux sites d'adsorption. En revanche, elle ne peut pas être considérée comme l'unique raison de

désactivation puisqu'une diminution de la capacité d'adsorption vis-à-vis du COS au cours du cyclage a été observée même pour les solides pour lesquels la formation de soufre n'est pas observée (alumines dopées en sodium ou potassium, TiO_2 dopé en sodium, ZrO_2 faiblement dopé en sodium, potassium et césium). De plus, une forte diminution de la capacité d'adsorption lors de cycles d'adsorption de COS-désorption en température est observée pour les solides dopés, qui présentent pourtant une moindre formation de soufre élémentaire par rapport aux solides non dopés. Il est donc plus probable que la baisse de la capacité d'adsorption des solides au cours des cycles successifs soit liée à une consommation des groupements hydroxyles, et à la présence de composés adsorbés résiduels de types HC, HTC et carbonates, et à moindre égard à la formation de soufre élémentaire.

4. Conclusions

Après avoir étudié l'adsorption de COS sur les solides dopés ou non dopés. L'étude du vieillissement de ces solides a été réalisée. Il a été démontré que la capacité d'adsorption des solides diminuait avec le cyclage. La baisse de la capacité d'adsorption des solides dopés est plus marquée que celle des solides non dopés. Les origines probables de cette baisse de capacité d'adsorption ont été discutées. Pour l'ensemble des solides, une consommation des groupements hydroxyles a été constatée. Ces groupements hydroxyles sont consommés lors de la réaction d'hydrolyse partielle du COS en CO_2 et groupements SH de surface pendant la phase d'adsorption et lors de la formation d'eau pendant la phase de désorption, et ne sont pas régénérés. De plus, la présence de groupements adsorbés résiduels (HTC, HC et carbonates) a été observée sur les solides dopés après régénération à 250°C ce qui pourrait expliquer la forte atténuation de leur capacité d'adsorption de COS. Les caractérisations des solides usagés ont montré que les surfaces spécifiques des solides ne changent pas au cours du cyclage et que la formation de soufre élémentaire ne serait pas la principale cause de la baisse de la capacité d'adsorption des solides.

L'origine de la formation de soufre élémentaire a été étudiée. Le dioxygène de l'air ne serait pas *a priori* l'oxydant impliqué dans cette réaction, sauf à considérer un rôle catalytique des supports. L'implication des sites acides de Lewis ($Al^{\delta+}$) dans la formation de soufre a été démontrée : ils interviennent en permettant l'adsorption dissociative de l'H_2S, et donc en agissant comme des oxydants pour cette réaction (sites accepteurs d'électrons). Le rôle des sites acides de Lewis ($Al^{\delta+}$) a été mis en évidence par des expériences complémentaires. L'augmentation du nombre de ces sites par la mise en œuvre d'une température d'activation

plus élevée entraine une augmentation de la quantité de soufre élémentaire formé consécutivement à l'adsorption de COS. De même, l'empoisonnement de ces sites par la pyridine avant l'adsorption de COS montre une baisse de la quantité de soufre formé.

Même si le mécanisme complet de la formation de soufre n'a pas pu être clarifié, il est proposé que la formation de soufre passe par des intermédiaires adsorbés comme des molécules d'H_2S ou groupements SH fixés sur les sites acides de Lewis, qui permettraient la formation de soufre par condensation avec des groupements hydroxyles voisins.

5. Références

(1) Kirsch, H.; Wirth, J.; Tong, Y. J.; Wolf, M.; Saalfrank, P.; Campen, R. K. Experimental Characterization of Unimolecular Water Dissociative Adsorption on Alpha-Alumina. *Journal of Physical Chemistry C* **2014,** *118,* 13623-13630.

(2) Wang, L.; Zhang, F.; Chen, J. M. Carbonyl Sulfide Derived From Catalytic Oxidation of Carbon Disulfide Over Atmospheric Particles. *Environmental Science and Technology* **2001,** *35,* 2543-2547.

(3) Elise Laperdrix. Influence et stabilité des espèces sulfates ; Etude de l'oxydation sélective de H2S sur une alumine promue par l'oxyde de cuivre et sur des phosphates d'éléments de transition. *Thèse*, 1999.

(4) Eckert, B.; Steudel, R. Molecular Spectra of Sulfur Molecules and Solid Sulfur Allotropes. *Topics in Current Chemistry* **2003,** *231,* 31-98.

(5) Gad, S. C. Sulfur Dioxide. In *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*; Wexler, P., Ed.; Academic Press: Oxford, 2014.

(6) J.M.H.Lo; T.Ziegler; P.D.Clark H2S Adsorption on Gamma Al2O3 Surfaces : a Density Functional Thery Study. *Journal of Physical Chemistry* **2011,** *115,* 1899-1910.

(7) Liu, Y.; Ma, Q.; He, H. Comparative Study of the Effect of Water on the Heterogeneous Reactions of Carbonyl Sulfide on the Surface of Alpha-Al2O3 and MgO. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2009,** *9,* 6272-6286.

(8) Arrouvel, C.; Toulhoat, H.; Breysse, M.; Raybaud, P. Effects of PH2O, PH2S, PH2 on the Surface Properties of Anatase-TiO2 and Gamma-Al2O3: a DFT Study. *Journal of Catalysis* **2004,** *226,* 260-272.

(9) Yan, J. D.; Yang, J. L.; Liu, Z. Y. SH Radical: The Key Intermediate in Sulfur Transformation During Thermal Processing of Coal. *Environmental Science and Technology* **2005,** *39,* 5043-5051.

(10) Zhu, J.; Petit, K.; Colson, A. O.; Debolt, S.; Sevilla, M. D. Reactions of Hs. and S.- With Molecular-Oxygen, H2S, Hs-, and S2- - Formation of So2.-, Hssh.-, Hss.2-, and Hss. *Journal of Physical Chemistry* **1991,** *95,* 3676-3681.

(11) Wu, H. B.; Wang, X.; Chen, J. M.; Yu, H. K.; Xue, H. X.; Pan, X. X.; Hou, H. Q. Mechanism of the Heterogeneous Reaction of Carbonyl Sulfide With Typical Components of Atmospheric Aerosol. *Chinese Science Bulletin* **2004,** *49,* 1231-1235.

(12) Liu, Y. C.; He, H.; Xu, W. Q.; Yu, Y. B. Mechanism of Heterogeneous Reaction of Carbonyl Sulfide on Magnesium Oxide. *Journal of Physical Chemistry A* **2007,** *111,* 4333-4339.

(13) Liu, Y. C.; He, H.; Mu, Y. J. Heterogeneous Reactivity of Carbonyl Sulfide on Alpha-Al2O3 and Gamma-Al2O3. *Atmospheric Environment* **2008,** *42,* 960-969.

(14) Ren, B.; Wu, D. Y.; Tian, Z. Q. In-Situ Raman Spectroscopic Studies of Pyridine Adsorption on Different Transition Metal Surfaces. In *In-Situ Spectroscopic Studies of Adsorption at the Electrode and Electrocatalysis*; Sun, S. G., Christensen, P. A., Wieckowski, A., Eds.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2007.

(15) Nastova, I.; Skapin, T.; Pejov, L. Effect of Partial Fluorination on the Lewis Sites of Microcrystalline Gamma Alumina Studied by Adsorption of Pyridine As a Probe Molecule: A Quantum Chemical Cluster Model Study. *Surface Science* **2011,** *605,* 1525-1536.

(16) Pejov, L.; Skapin, T. Adsorption of Pyridine on the Lewis Acid Sites of Microcrystalline Gamma Alumina: a Quantum Chemical Cluster Model Study. *Chemical Physics Letters* **2004,** *400,* 453-461.

(17) HSC Chemistry [6.1], Outotec research. 2007.

(18) Startsev, A. N.; Kruglyakova, O. V.; Chesalov, Y.; Ruzankin, S. Ph.; Kravtsov, E. A.; Larina, T. V.; Paukshtis, E. A. Low Temperature Catalytic Decomposition of Hydrogen Sulfide into Hydrogen and Diatomic Gaseous Sulfur. *Topics in Catalysis* **2013,** *56,* 969-980.

Conclusion générale

Le sulfure de carbonyle COS est une des impuretés présentes dans le gaz naturel, les gaz de synthèse issus des procédés de gazéification, les gaz de combustion, ainsi que dans les coupes hydrocarbures liquides propane-propylène issues du pétrole. La présence de COS dans ces charges est problématique à plusieurs égards, du fait de sa propension à empoisonner les catalyseurs situés dans les procédés en aval (synthèse Fischer-Tropsch, polymérisation des oléfines), de sa corrosivité, de sa toxicité, et des impacts possibles sur l'environnement.

Au niveau industriel, l'élimination spécifique du COS est réalisée à partir de procédés d'adsorption ou d'hydrolyse catalytique, mettant en œuvre des adsorbants ou catalyseurs composés d'oxydes métalliques basiques.

L'objectif de ce travail de thèse visait à étudier les mécanismes d'interaction du COS avec la surface d'oxydes modèles, les phénomènes de compétition d'adsorption avec le CO_2 et l'H_2S, le vieillissement des adsorbants, et de rationnaliser l'ensemble des études précédemment menées dans la littérature.

Pour ce faire, trois supports oxydes modèles de basicité variée ont été choisis, une alumine gamma, un oxyde de zirconium et un oxyde de titane. La présence d'interactions de type chimique et physique a été mise en évidence entre le COS et les surfaces pour l'ensemble de ces oxydes. En accord avec la littérature existante, il a été montré que la chimisorption du COS intervenait par réaction avec les groupements hydroxyles de surface, pour mener à la formation d'un complexe thiocarbonate d'hydrogène. Parmi les trois supports, et du fait de la présence de sites OH de surface de basicité plus élevée, le ZrO_2 montre la capacité d'adsorption surfacique la plus élevée suivi par le TiO_2 puis l'alumine. La présence d'un certain nombre de groupements hydroxyles inactifs de basicité insuffisante a été constatée pour les trois supports, sans toutefois pouvoir quantifier le nombre de groupements hydroxyles impliqués par ailleurs dans l'adsorption du COS pour chaque solide.

Nous avons cherché à moduler l'acido-basicité de surface en réalisant des dopages des matériaux. Le dopage a été réalisé par imprégnation à sec pour les trois cations alcalins Na^+, K^+ et Cs^+, ainsi que les deux cations alcalino-terreux Ca^{2+} et Mg^{2+}. La caractérisation des espèces de surface a permis de mettre en évidence une diminution du nombre de groupements hydroxyles et un empoisonnement des sites acides de Lewis de surface suite à l'introduction de dopants alcalin ou alcalino-terreux. L'effet du dopant intervient au niveau de l'échange de certains protons des groupements hydroxyles de surfaces (réactions acide-base), et également

par des interactions longues distances entre les cations et les autres groupements hydroxyles de surface mises en évidence par spectroscopie infrarouge. L'empoisonnement des sites acides de Lewis s'effectue en empêchant la formation de ces sites lors de l'étape de calcination des solides après l'étape d'imprégnation. La présence de ces dopants favorise les interactions entre la surface des oxydes et le COS, une augmentation des capacités d'adsorption quasi-linéaire ayant été constatée en fonction du dopage sur la gamme de concentration explorée. Toutefois, la nature des sites d'adsorption ne semble pas être affectée en présence de dopants, lesquels, du fait de leur électropositivité, modifient la réactivité des supports en exaltant la basicité de certains groupements OH de surface.

Par ailleurs une hydrolyse partielle du COS a été observée lors de la mise en contact du COS avec la surface des oxydes, entraînant la formation et la co-adsorption de CO_2, et la formation d'H_2S adsorbé ou de groupements SH de surface. L'étude de l'adsorption simultanée des trois espèces COS, CO_2 et H_2S menée par chromatographie inverse et spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence des compétitions d'adsorption entre COS et CO_2, réagissant en partie avec les mêmes groupements hydroxyles de surface, alors que l'H_2S interagit de préférence avec les sites acides de Lewis (lequel n'entretient ainsi pas de compétition d'adsorption directe avec le COS).

L'étude du vieillissement a montré que la capacité d'adsorption des solides ainsi que le taux d'hydrolyse partielle du COS diminuaient au cours des cycles d'adsorption/désorption en température. La baisse d'activité des solides non dopés a été attribuées à la baisse du nombre de groupements hydroxyles, consommés par la réaction d'hydrolyse partielle et non régénérés. Les mêmes phénomènes ont été observés pour les solides dopés, pour lesquels l'adsorption du COS est davantage perturbée par la présence résiduelle de composés thiocarbonates d'hydrogène, hydrogénocarbonates et carbonates non éliminés lors des étapes de désorption en température. Les interactions du COS avec la surface étant en partie plus fortes, la surface n'est plus entièrement régénérée à la température de 250°C.

La formation de soufre élémentaire à l'issue d'expériences d'adsorption de COS ou H_2S a été caractérisée. Alors que ce phénomène n'a été que relativement peu explicité dans la littérature, souvent attribué à la présence d'oxygène gazeux, l'implication des sites acides de Lewis a été mise en évidence. Les sites acides de Lewis, en facilitant l'adsorption et la dissociation d'H_2S, semblent agir comme des oxydants – accepteurs d'électrons – pour cette réaction se produisant par la formation d'intermédiaires adsorbés (groupements SH).

Le mécanisme complet de la formation de soufre élémentaire n'a cependant pas pu être complètement clarifié. Les groupements hydroxyles impliqués et inactifs du point de vue

de l'adsorption de COS n'ont pas pu être quantifiés précisément. Par ailleurs, la quantification des espèces formées suite à l'hydrolyse partielle du COS n'a pas été possible, ce qui aurait permis de comparer les taux d'hydrolyse partielle entre les solides. La combinaison de ces informations avec la connaissance des quantités de soufre élémentaire formé permettrait d'établir des bilans de matières complets pour chaque cycle d'adsorption/désorption. La quantification du soufre élémentaire après chaque étape de régénération aiderait également à mieux appréhender l'effet du traitement thermique des solides usagés sur le devenir du soufre précédemment formé.

In fine, l'originalité de ce travail réside dans l'étude de l'adsorption de COS par chromatographie inverse en présence des compétiteurs CO_2 ou H_2S, dans les caractérisations de l'adsorption de COS après des prétraitements par des molécules sondes poisons de sites de surface spécifiques (pyridine), et dans l'étude du vieillissement des solides lors des cycles d'adsorption/désorption en température ayant permis de caractériser et de proposer des mécanismes de formation de soufre élémentaire.

Cette étude, en apportant des éclairages sur les paramètres clés intervenant dans les interactions entre COS et des surfaces d'oxydes, devrait permettre de contribuer au développement de nouveaux matériaux utilisables pour l'adsorption de COS au niveau industriel, ainsi qu'à l'optimisation des conditions de régénération des adsorbants usagés. Dans certains cas, et notamment pour les solides dopés, des températures de régénération supérieures à 250°C pourront être nécessaires.

Au-delà de l'application de ces connaissances pour les procédés de purification par adsorption, le savoir acquis autour des compétitions d'adsorption entre COS, CO_2 et H_2S et des mécanismes d'interaction avec les surfaces d'oxydes pourra également contribuer à la mise au point de procédés d'hydrolyse catalytique du COS plus performants, *via* le développement de nouveaux catalyseurs moins sensibles à la présence de CO_2 ou d'eau potentiellement inhibitrice de la réaction d'hydrolyse.

La connaissance des mécanismes d'interaction de COS, CO_2 et H_2S pourra aussi contribuer à l'établissement d'un modèle de compréhension pour la réaction d'hydrolyse, et, après des études expérimentales complémentaires, permettre l'établissement d'un modèle cinétique prenant en compte l'ensemble des aspects mis en évidence (compétitions d'adsorption). Une étude de la réaction d'hydrolyse catalytique à basse température ($T < 100°C$) serait à ce titre enrichissante.

Annexes

1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée afin de caractériser les phases cristallines des solides de l'étude. Le diffractomètre utilisé est un PANALYTICAL XPERT Pro en configuration Bragg-Brentano (réflexion) avec un tube de rayons X à anticathode de Cu (longueur d'onde Kα1 = 1,5406Å), équipé de fentes de divergence programmables, d'un monochromateur secondaire à cristal de graphite, et d'un détecteur X'Celerator. Les analyses sont réalisées « pas à pas », avec une durée de 300 s/pas, et un pas de 0,33°, dans une gamme angulaire comprise entre 5 et 80°.

2. Mesure de la surface spécifique par adsorption-désorption d'azote (BET)

Les surfaces spécifiques des solides de l'étude ont été mesurées à partir d'expériences de physisorption d'azote. Le modèle BET (Brunauer, Emett et Teller) a été utilisé pour calculer la surface spécifique des solides. L'appareil utilisé pour les mesures d'adsorption d'azote est un ASAP 2420 de Micromeritics. Il est nécessaire de disposer au minimum une surface de 15 à 20 m^2 dans la cellule (la masse d'échantillon doit être prise en fonction de ce paramètre). Un prétraitement à 250°C pendant 3h sous vide (~ 10^{-6} Torr) est réalisé avant l'analyse. La mesure de pression relative s'effectue en quatre points, afin d'affiner la mesure de surface spécifique, ce qui permet d'avoir une précision à ± 5%.

3. Préparation des solutions d'imprégnation

Les masses et volume de réactifs utilisées pour la préparation des solutions d'imprégnation utilisées pour le dopage des solides sont présentées dans le Tableau 1. Le mode opératoire de préparation des solides dopés est présenté dans le Chapitre II Section 1.2.

Tableau 1 : Calcul des quantités d'eau et de précurseur nécessaires pour obtenir la teneur d'imprégnation visée.

Support	**Cation**	**Teneur visée (atomes.nm^{-2})**	**Masse du précurseur _hydraté (g)**	**m_{eau} (g)**	**Volume ajouté (mL)**	**Masse de solide (g)**	**Teneur attendue (atomes.nm^{-2})**
γ-Al_2O_3	Na^+	1,50	1,97	50	10	15	1,49
γ-Al_2O_3	Na^+	5,28	7,25	50,03	9	15,03	5,30
γ-Al_2O_3	Na^+	12,76	17,07	50,1	10	15,1	12,70
γ-Al_2O_3	K^+	1,50	2,54	50,05	10	14,87	1,52
γ-Al_2O_3	K^+	5,28	8,42	50,04	10	15,05	5,23
γ-Al_2O_3	K^+	12,76	19,26	50,01	9	15,03	12,70
γ-Al_2O_3	Cs^+	1,50	14,36	50,1	10	14,96	1,45
γ-Al_2O_3	Mg^{2+}	1,50	12,66	50,04	11	15	1,49
γ-Al_2O_3	Ca^{2+}	1,50	12,35	50,06	10	15,07	1,53
ZrO_2	Na^+	1,50	1,16	40,07	8	15,01	1,52
ZrO_2	K^+	1,50	1,64	40,1	9	15,14	1,47
ZrO_2	Cs^+	1,50	6,03	40,11	7	15,05	1,43
ZrO_2	Mg^{2+}	1,50	8,20	40,07	8	14,93	1,49
ZrO_2	Ca^{2+}	1,50	7,67	40	8	15,06	1,54
TiO_2	Na^+	1,50	0,82	21,01	4	10,01	1,46

Tableau 2 : Réactifs et solutions utilisés pour l'imprégnation des supports.

Solide	**N°CAS**	**Fournisseur**	**Impuretés**
NaOH	1310-73-2	Carlo Erba	Hg (< 0,1 ppm)
KOH	1310-58-3	Sigma Aldrich	K_2CO_3 (< 2%)
CsOH	21351-79-1	Sigma Aldrich	-
$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	13446-18-9	Sigma Aldrich	Cl^- (< 0,001%); PO_4^{3-} (< 5ppm); Sr (< 0,0005%); SO_4^{2-} (< 0,0005%); K^+ (< 0,0005%)
$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	13477-34-4	Sigma Aldrich	Pb (< 0,0005%); NH_4^+ (< 0,0005%)

4. Dispositif de caractérisation par spectroscopie infrarouge

4.1 Principe

La spectroscopie infrarouge (IR) exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets. Elle peut être appliquée à des échantillons liquides ou solides. Pour ces derniers, elle est souvent utilisée pour la caractérisation des espèces chimiques présentes à la surface du solide. Plusieurs modes de vibrations peuvent être détectés, à savoir l'étirement symétrique et antisymétrique, le cisaillement, la bascule, l'agitation et la torsion. Très souvent, ces modes de vibrations sont détectées dans la région de moyen infrarouge (400 à 4000 cm^{-1}) qui est majoritairement explorée.

4.2 Mise en œuvre

Les solides sont broyés puis pressés (pression entre 10 et 15 tonnes) sous forme de pastilles cylindriques (ayant une masse entre 20 et 35 mg). La pastille autosupportée est ensuite placée dans la cellule infrarouge et fixée au niveau du four tubulaire (*Cf*. Figure 1) afin d'être prétraitée *in situ* sous vide secondaire préalablement à l'enregistrement des spectres IR, et le cas échéant à l'adsorption des molécules sonde.

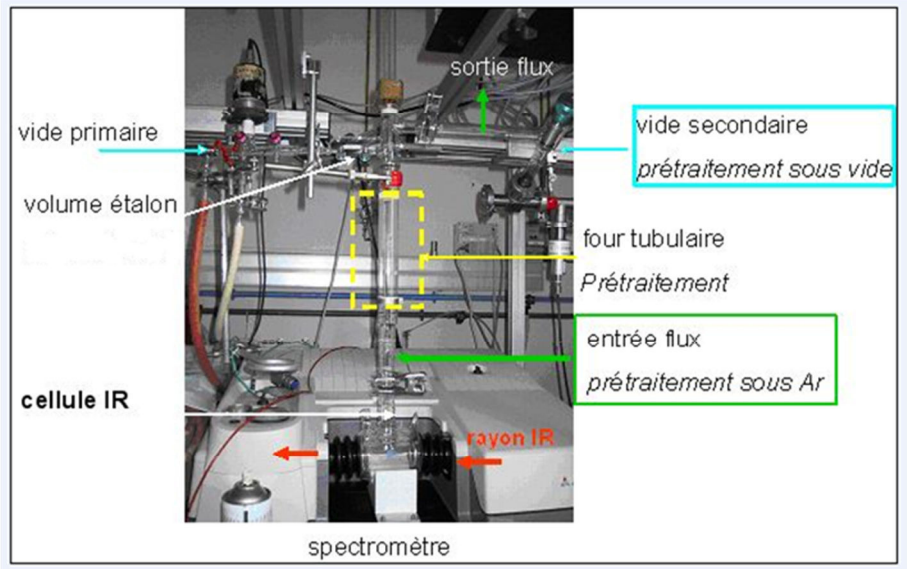


Figure 1 : Présentation de la cellule Infrarouge.

Une température suffisamment élevée (sans excéder la température du changement de phase d'un solide ni celle du prétraitement initial afin de préserver la surface spécifique) est

nécessaire afin d'éliminer l'eau et les carbonates résiduels. L'alumine gamma et le l'anatase sont prétraités à 450°C (400°C pour le ZrO_2) sous vide secondaire pendant 10 h.

Après le prétraitement de la pastille, le spectromètre (NEXUS 670) est refroidi avec de l'azote liquide et un spectre du compartiment vide est enregistré, il sera désigné sous le nom de « Background ». Ce spectre sera soustrait automatiquement par le logiciel (OMNIC) de tous les spectres enregistrés par la suite. L'échantillon est ensuite descendu jusqu'au contact avec le faisceau infrarouge, et sa position est ajustée de façon à avoir le spectre le plus net possible. Une fois sa position ajustée, un spectre de l'échantillon activé est enregistré avant contact avec le gaz à adsorber (ce spectre sera appelé par la suite « spectre de référence »).

L'ouverture de la vanne du volume étalon du côté de la cellule infrarouge permet d'envoyer la totalité du gaz vers l'échantillon (préalablement sous vide secondaire). Le signal des spectres présentés par la suite a été systématiquement corrigé de la masse et de la surface spécifique des échantillons.

4.3 Adsorption de CO

Après l'activation du solide, des petits incréments de CO ont été successivement introduits afin de saturer la surface (*Cf*. Tableau 3). Un spectre infrarouge est enregistré après chaque pulse de CO injecté.

Tableau 3 : Pulses de CO introduits sur les solides activés.

N° pulse	**nCO par pulse (*µ*mol)**	**nCO cumulés des 5 pulses (*µ*mol)**	**nCO total (*µ*mol)**
1 à 5	0,482	2,41	2,41
6 à 10	0,964	4,82	7,23
11 à 15	4,82	24,1	31,33
16 à 20	9,64	48,2	79,53
21 à 25	28,92	144,6	224,13
26 à 30	48,2	241	465,13

Le suivi de l'évolution de l'aire des bandes d'absorption attribuées aux sites acides de Lewis en fonction de la quantité de CO introduite permet de repérer à partir de quelle quantité de CO introduite cumulée la surface est saturée en CO. En effet, un changement de la pente

est observé lorsque la saturation est atteinte. L'exemple de l'alumine gamma est donné sur la Figure 2.

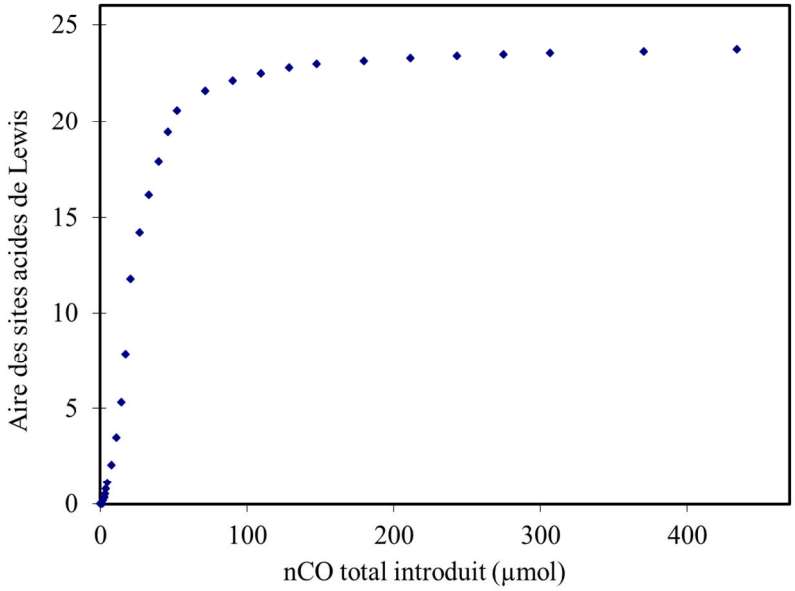


Figure 2 : Evolution de l'aire de la bande d'absorption des sites acides de Lewis de l'alumine non dopée en fonction du nombre de moles du CO introduites.

La quantité de CO introduite permettant l'atteinte de la saturation est presque indépendante de la nature du support (*Cf.* Tableau 4).

Tableau 4 : Quantité de CO nécessaire pour saturer la surface de chaque solide.

Solide	**Quantité de CO introduite à saturation (μmol.m^{-2})**	**Quantité de CO introduite à saturation (molécules.nm^{-2})**
γ-Al_2O_3	0,87	0,52
TiO_2	0,84	0,48
ZrO_2	0,86	0,52

Ceci montre que la capacité d'adsorption surfacique du CO de chaque solide est suffisamment élevée pour permettre l'utilisation de cette technique pour une analyse des sites de surface.

5. Principe du système de mesure de la thermobalance Rubotherm

Le système de mesure de la thermobalance est non symétrique et effectué par couplage magnétique. Trois positions différentes, illustrées sur la Figure 3 sont possibles :

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

Un intervalle de temps est déterminé, où la balance va effectuer périodiquement une mesure de zéro afin de corriger la dérive lors d'une mesure. 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 celle des expériences d'adsorption de COS.

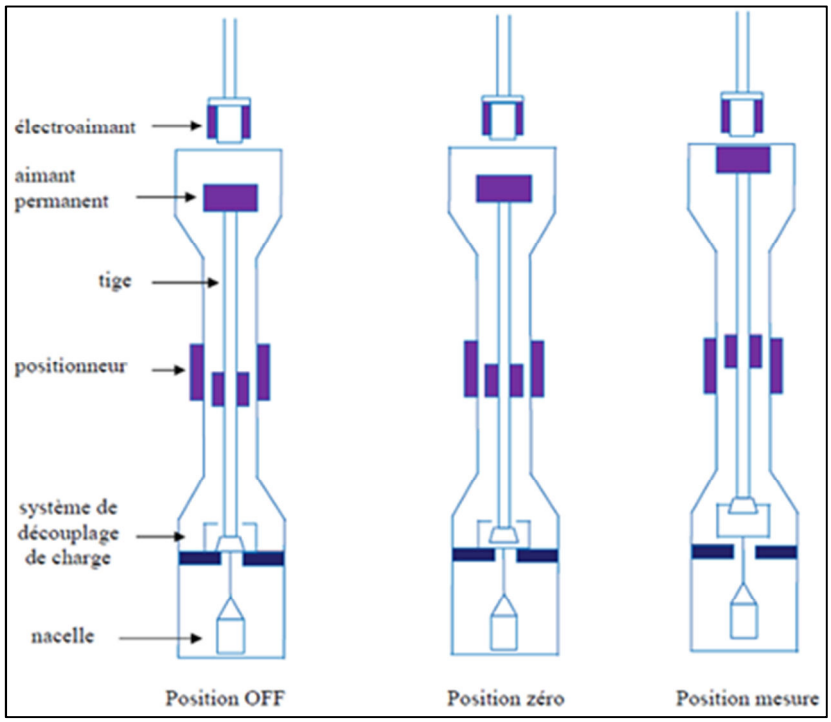


Figure 3 : Principe du système de mesure de la thermobalance Rubotherm.

6. Etalonnage des composés COS, CO_2 et H_2S

Lors de l'étude de l'adsorption de COS sur banc de perçage, présenté dans le Chapitre IV, le CO_2 et l'H_2S ont été identifiés comme étant des produits de la réaction d'hydrolyse partielle du COS. Afin d'essayer de les quantifier, des courbes d'étalonnage des signaux mesurés par spectrométrie de masse pour ces trois gaz ont été réalisées. La variation du signal en fonction de la concentration pour chaque gaz est reportée dans le Tableau 5 et les courbes d'étalonnage sont présentées dans le Chapitre IV, Section 1.2.3.

Tableau 5 : Signal mesuré par spectrométrie de masse pour chaque gaz en fonction de la concentration..

COS			
Débit de COS 1000 ppmv ($NL.h^{-1}$)	Débit He ($NL.h^{-1}$)	Concentration en COS (ppmv)	Signal mesuré ($.10^{11}$)
2,2	18,3	107	0,51
2,2	10,9	168	0,79
2,2	8,2	211	0,98
2,2	5,5	285	1,32
2,2	2,7	441	2,08
CO_2			
Débit de CO_2 1000 ppmv ($NL.h^{-1}$)	Débit He ($NL.h^{-1}$)	Concentration en CO_2 (ppmv)	Signal mesuré ($.10^{11}$)
4,38	18,3	193	0,65
4,38	10,9	285	1,03
4,38	8,2	347	1,29
4,38	5,5	444	1,76
4,38	2,7	620	2,68
H_2S			
Débit d'H_2S 1000 ppmv ($NL.h^{-1}$)	Débit He ($NL.h^{-1}$)	Concentration en H_2S (ppmv)	Signal mesuré ($.10^{11}$)
2,14	18,3	105	0,21
2,14	10,9	163	0,34
2,14	8,2	206	0,44
2,14	5,5	281	0,64
2,14	2,7	437	1,15

7. Etude de l'adsorption de COS par thermogravimétrie : Influence du taux de dopage

La Section 1.1 du Chapitre V a été dédiée à l'étude de l'influence du dopage sur l'adsorption de COS. L'influence de la quantité de dopant sur la capacité d'adsorption a été réalisée sur l'alumine dopée avec trois teneurs en sodium et en potassium (*Cf.* Figure 4 et Figure 5 respectivement).

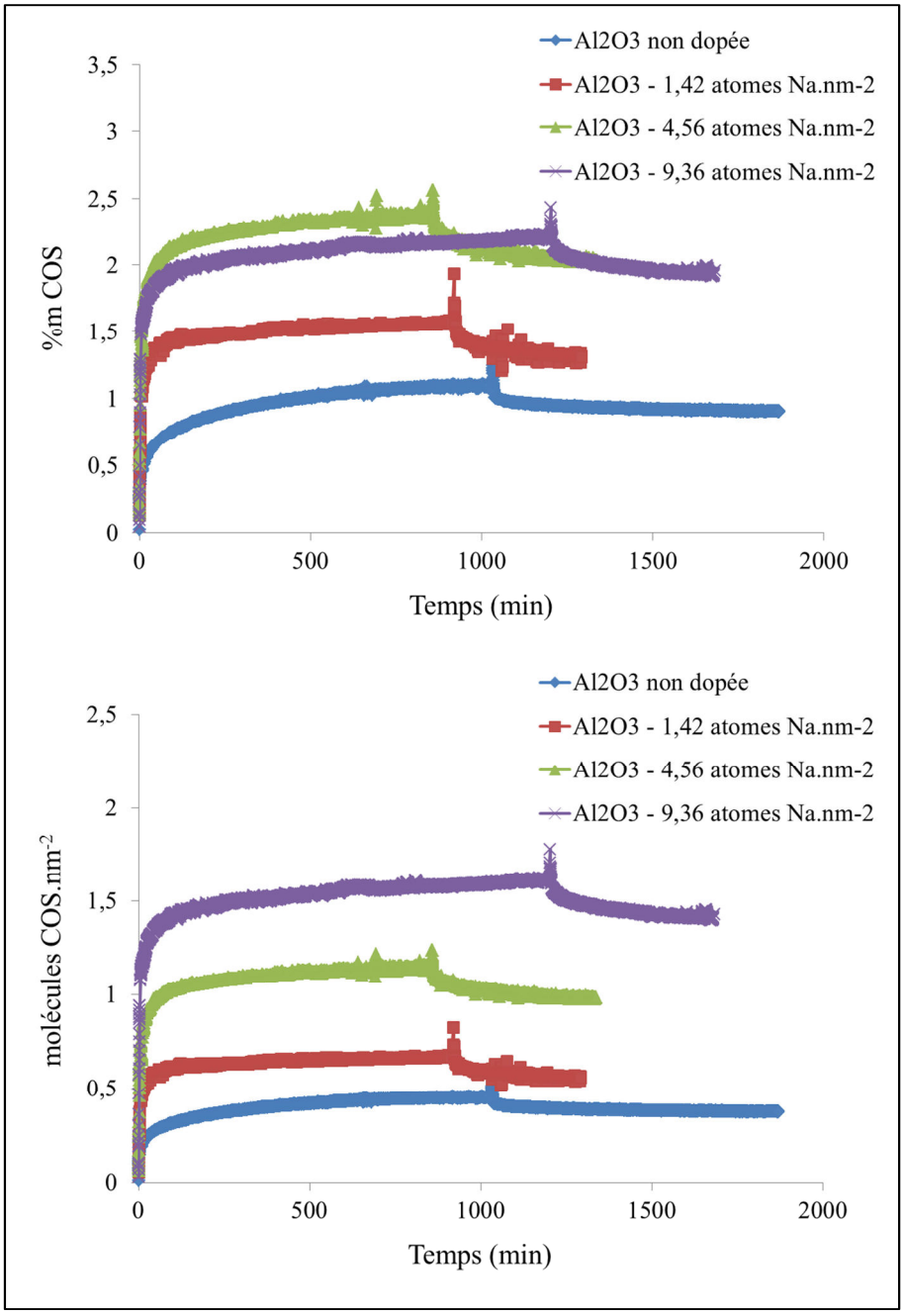


Figure 4 : Courbes d'adsorption du COS sur l'alumine dopée par trois teneurs en sodium, comparaison avec l'alumine non dopée. A : Pourcentage de la masse adsorbée ;B : calcul de la quantité adsorbée en molécules COS.nm^{-2}.

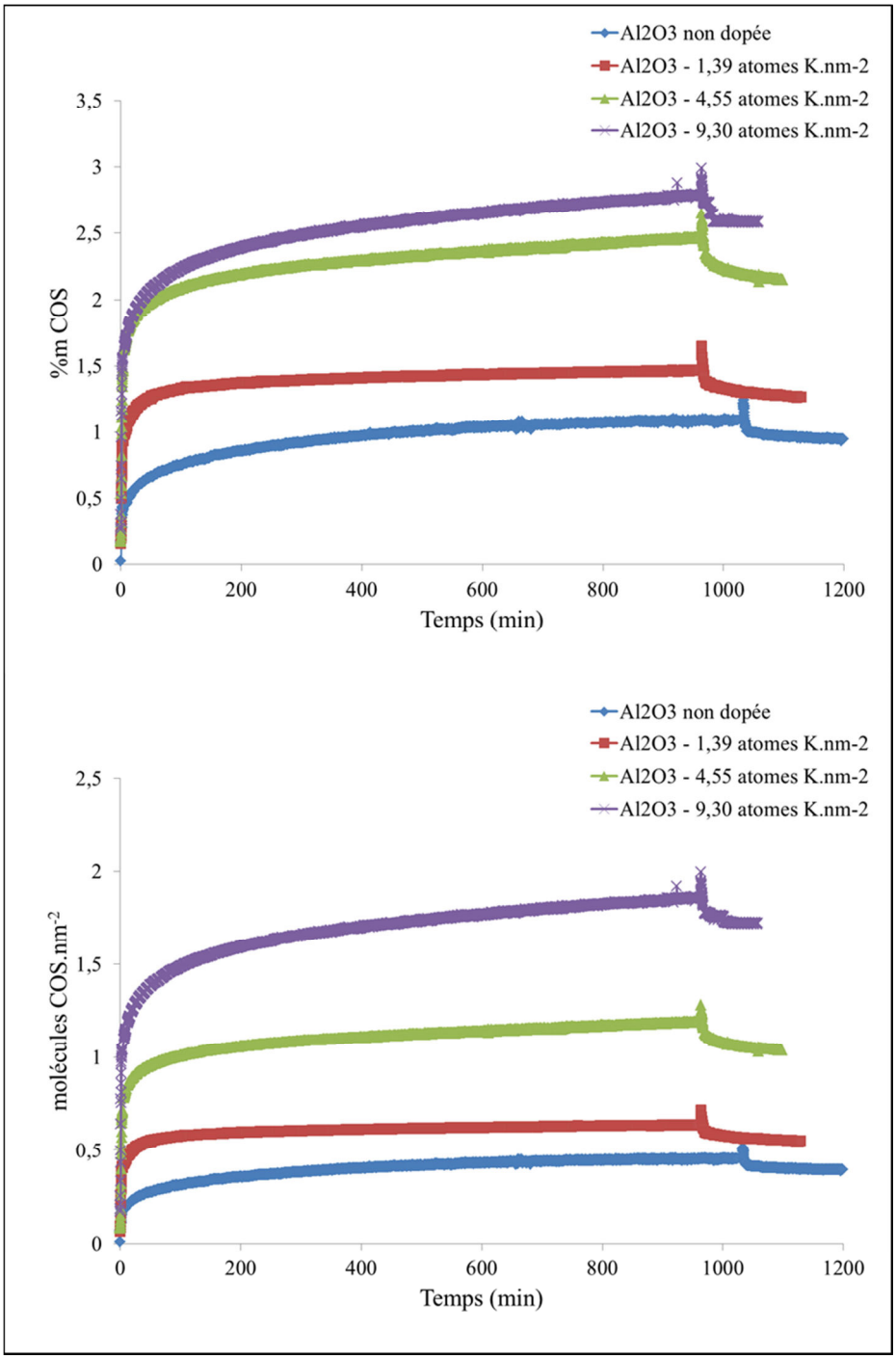


Figure 5 : Courbes d'adsorption du COS sur l'alumine dopée pour trois teneurs en potassium, comparaison avec l'alumine non dopée. A : Quantités adsorbées en pourcentage massique ; B :Quantités adsorbées exprimées en molécules de COS.nm^{-2}.

8. Etude de l'adsorption de COS par thermogravimétrie : Solides non dopés et faiblement dopés

L'influence de la nature du cation sur l'adsorption de COS a été discutée pour l'alumine, le ZrO_2 et le TiO_2 avec un faible taux de dopage (environ 1,4 atomes.nm^{-2}) dans le Chapitre V Section 1.2. Les courbes d'adsorption de COS sur les alumines dopées sont reportées sur la Figure 6, celles sur les ZrO_2 dopés sur la Figure 7 et celles sur les TiO_2 dopés sur la Figure 8.

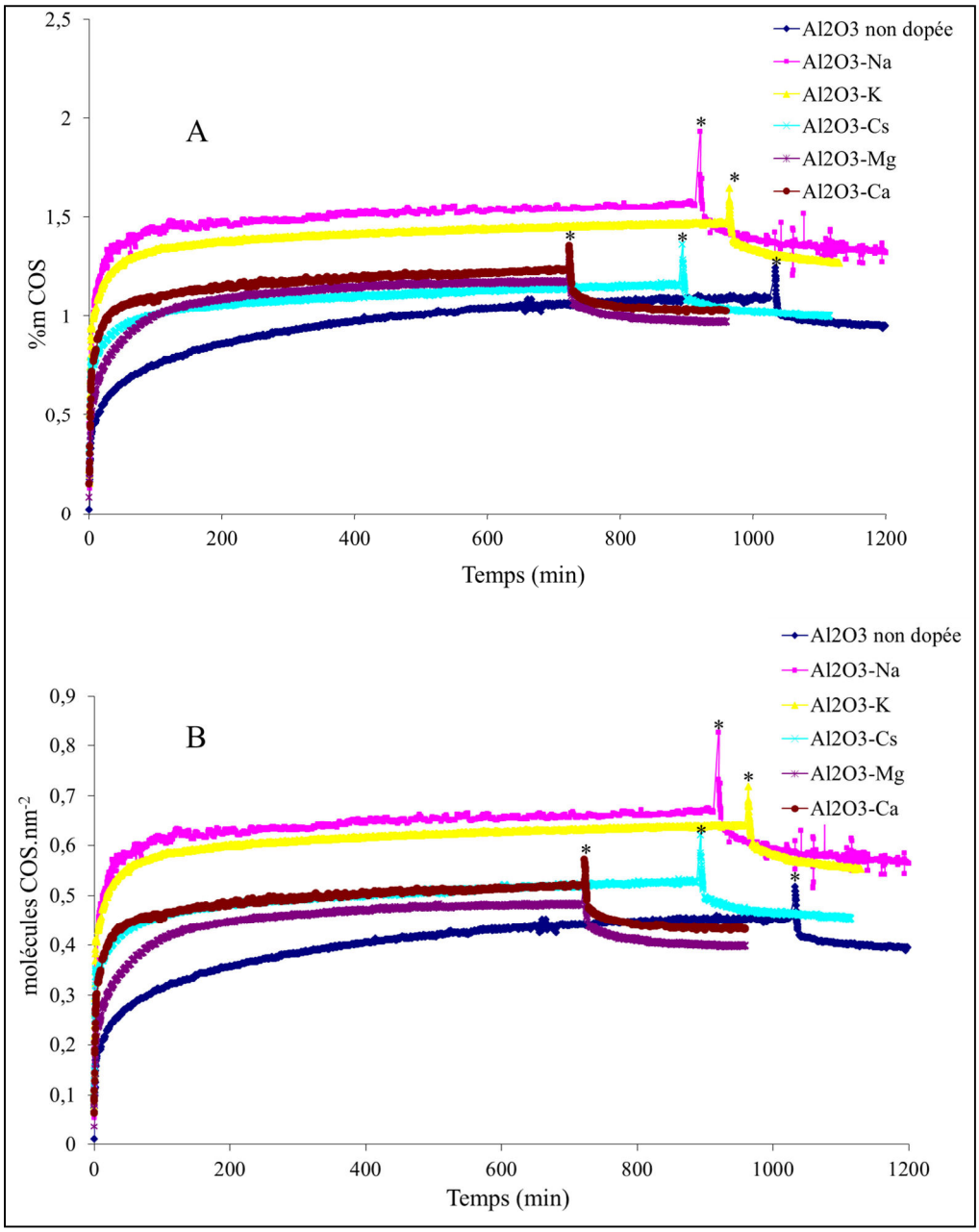


*Figure 6 : Influence de la nature du cation sur la capacité d'adsorption de l'alumine. * : dégazage sous He. A : Quantités adsorbées en pourcentage massique ; B :Quantités adsorbées exprimées en molécules de COS.nm^{-2}.*

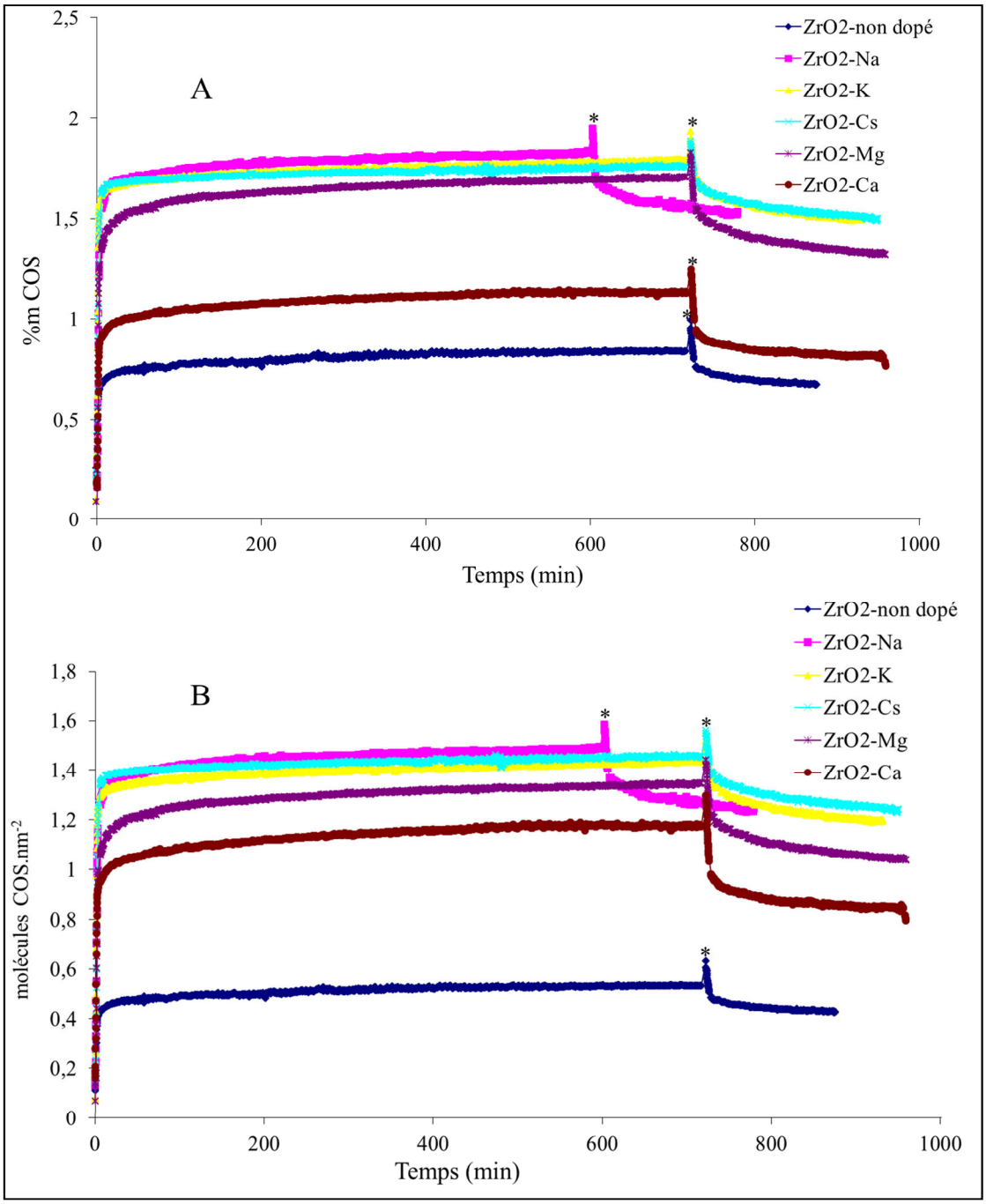


*Figure 7 : Influence de la nature du cation sur la capacité d'adsorption du ZrO_2. * : dégazage sous He. A : Quantités adsorbées en pourcentage massique ; B :Quantités adsorbées exprimées en molécules de COS.nm^{-2}.*

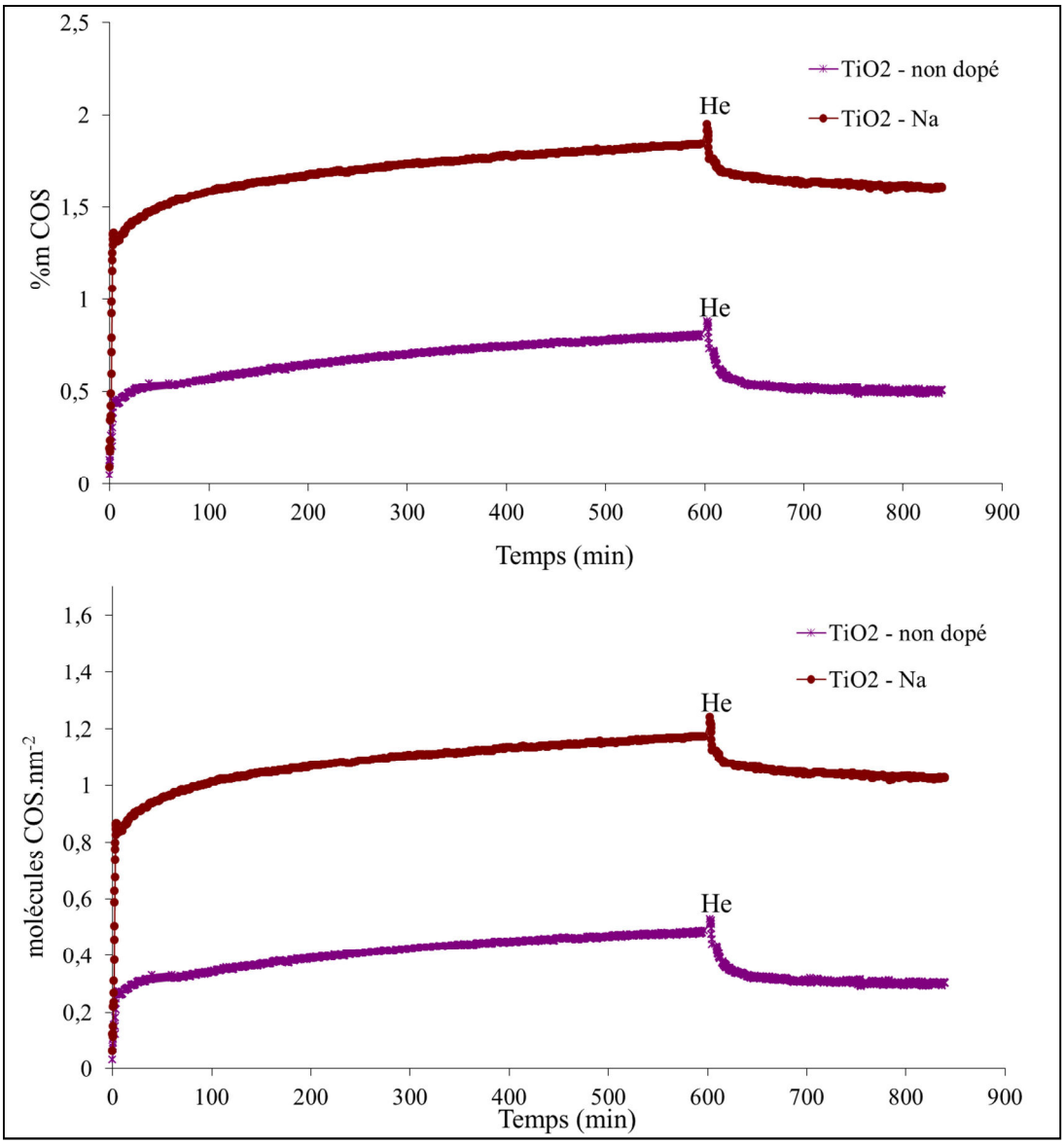


Figure 8 : Influence du dopage sur la capacité d'adsorption du TiO_2. A : Quantités adsorbées en pourcentage massique ; B :Quantités adsorbées exprimées en molécules de COS.nm^{-2}.

9. Courbes d'adsorption du COS obtenus sur banc de perçage : Influence du dopage

Les capacités d'adsorption mesurées sur banc de perçage pour les solides faiblement dopés ont été discutées dans le Chapitre V, Section 2.1. L'ensemble des courbes de perçage obtenues est reporté sur la Figure 9.

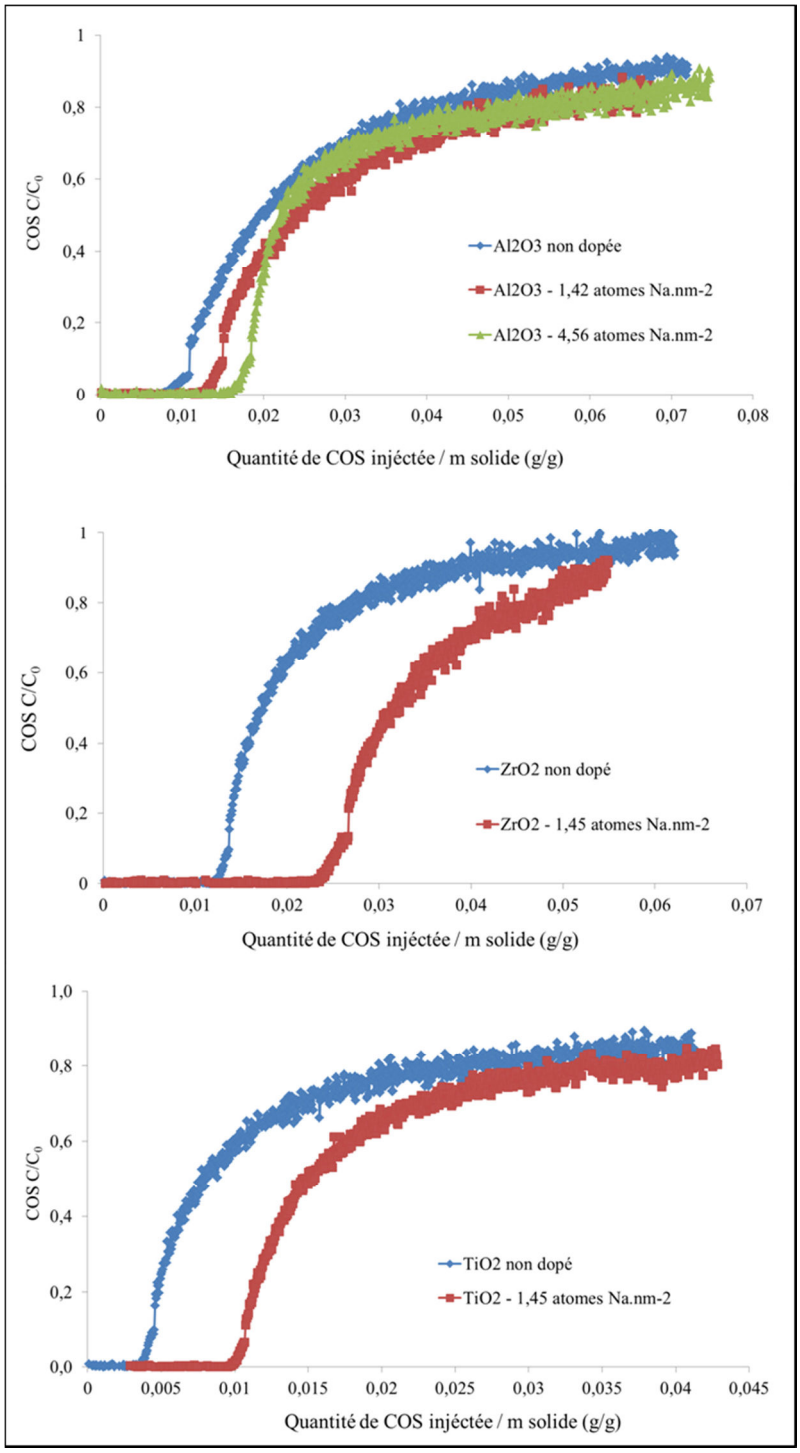


Figure 9 : Courbes d'adsorption du COS obtenues sur le banc de perçage. Comparaison entre les solides non dopés et ceux dopés en sodium (deux teneurs pour l'alumine).

10. Courbes d'adsorption du COS obtenus sur banc de perçage : Influence du cyclage

Le Chapitre VI a été dédié à l'étude du vieillissement des solides. Les courbes de perçage obtenues en fonction des cycles d'adsorption/désorption du COS sont reportées sur la Figure 10 pour les alumines dopées, la Figure 11 pour les ZrO_2 dopés et la Figure 12 pour les TiO_2 dopés.

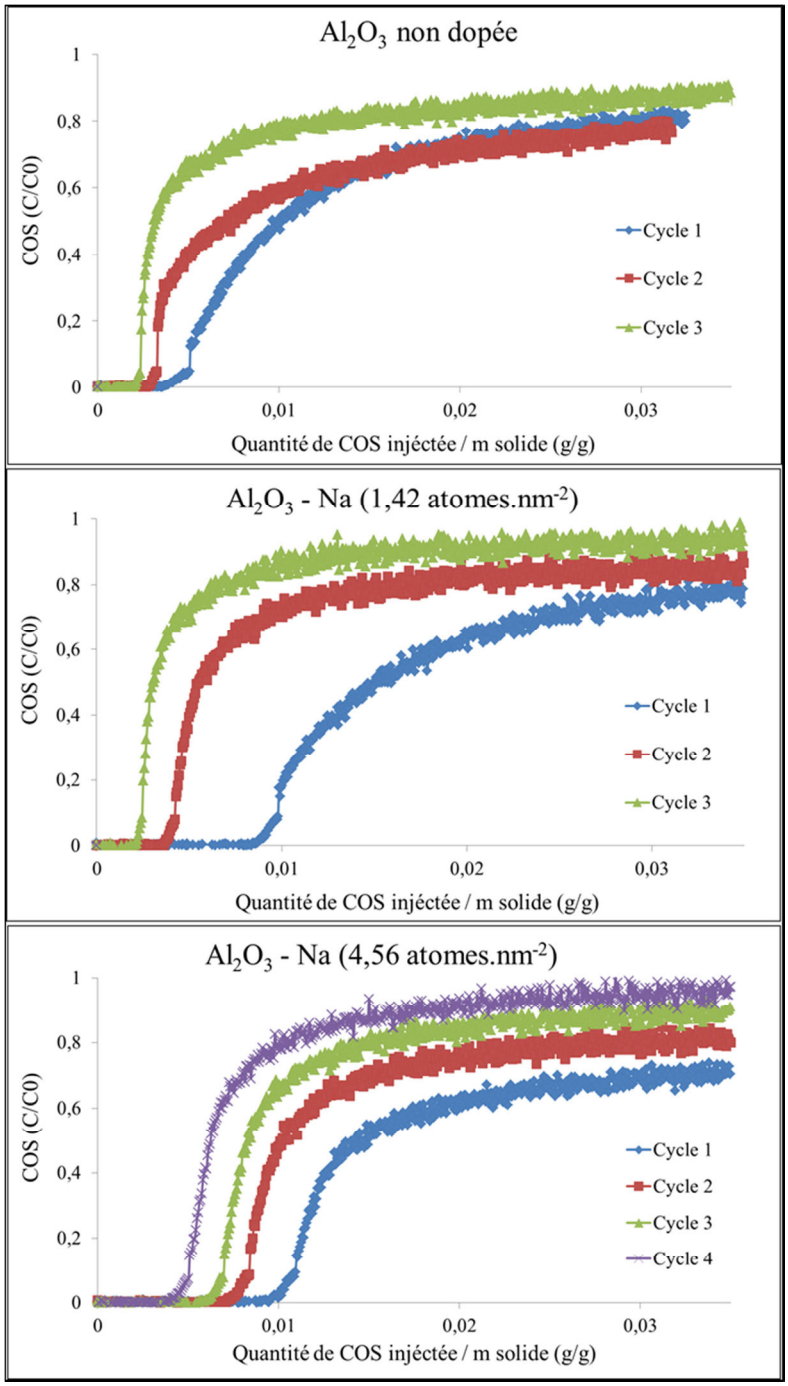


Figure 10 : Courbes de perçage de COS obtenues pour l'alumine non dopée et les alumines dopées pour deux teneurs différentes de sodium.

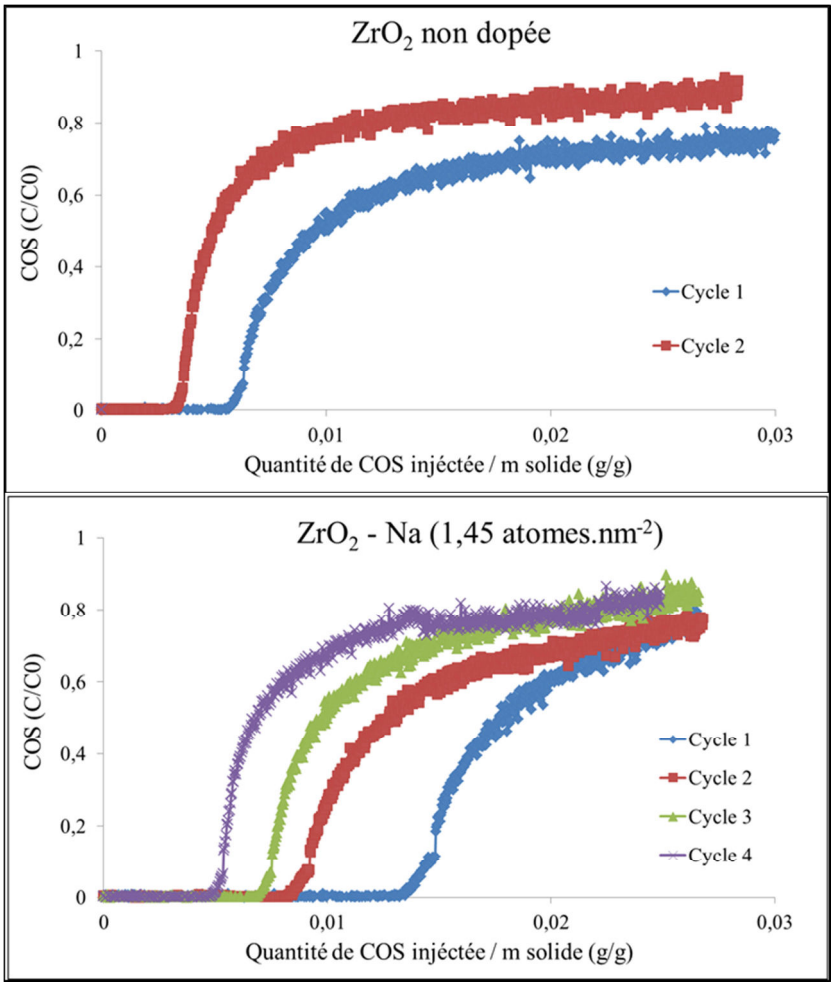


Figure 11 : Courbes de perçage de COS obtenues pour le ZrO_2 non dopé et dopé par du sodium.

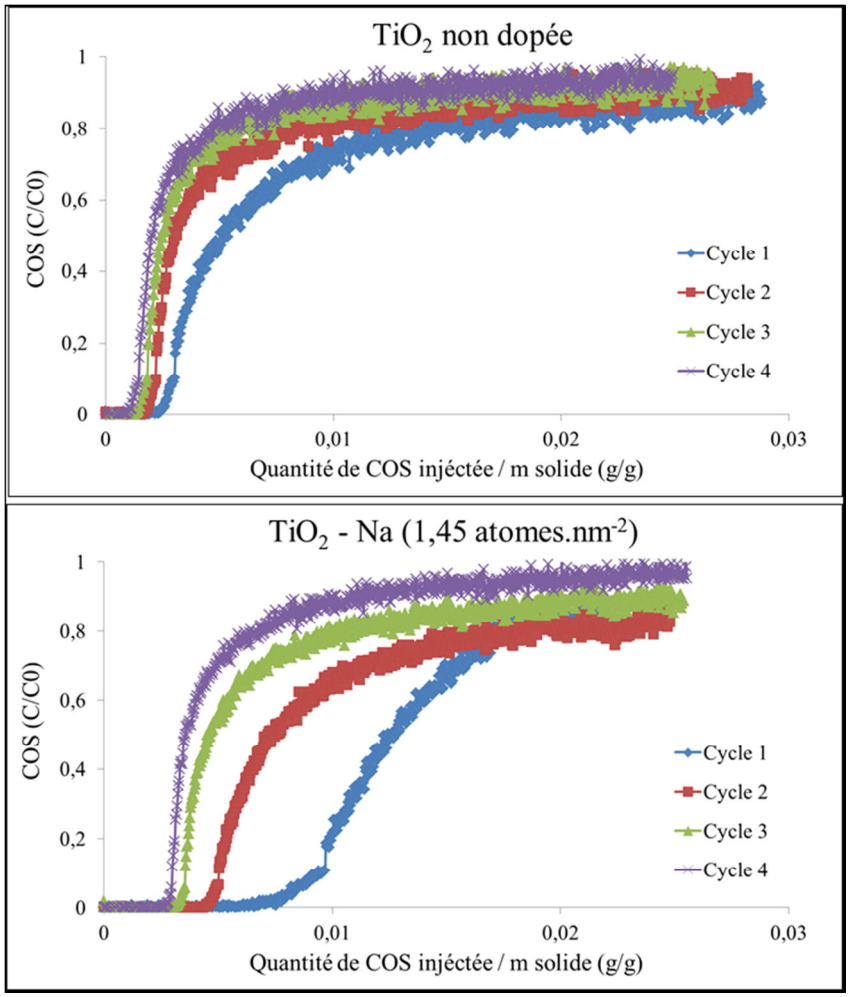
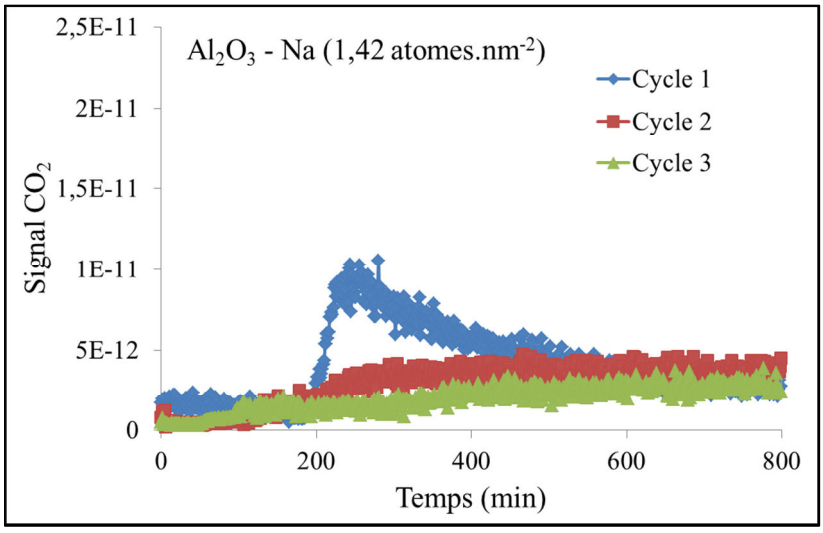


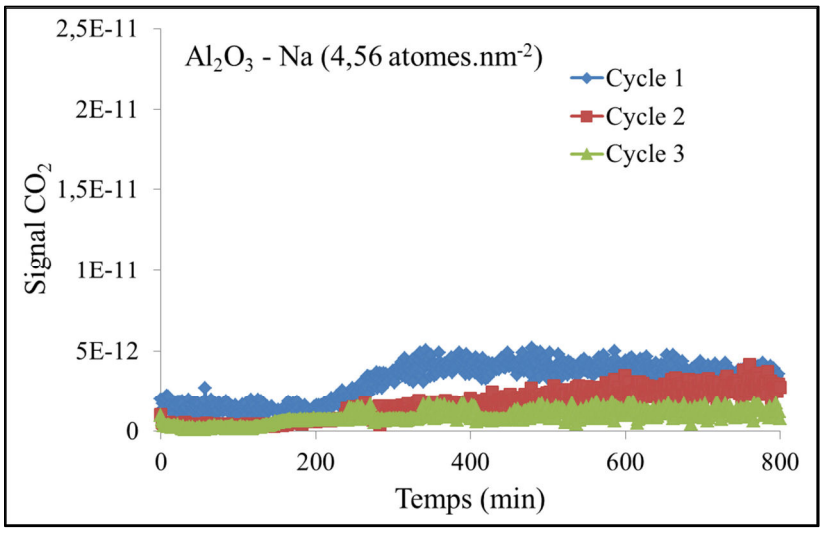
Figure 12 : Courbes de perçage de COS obtenues pour le TiO_2 non dopé et dopé par le sodium.

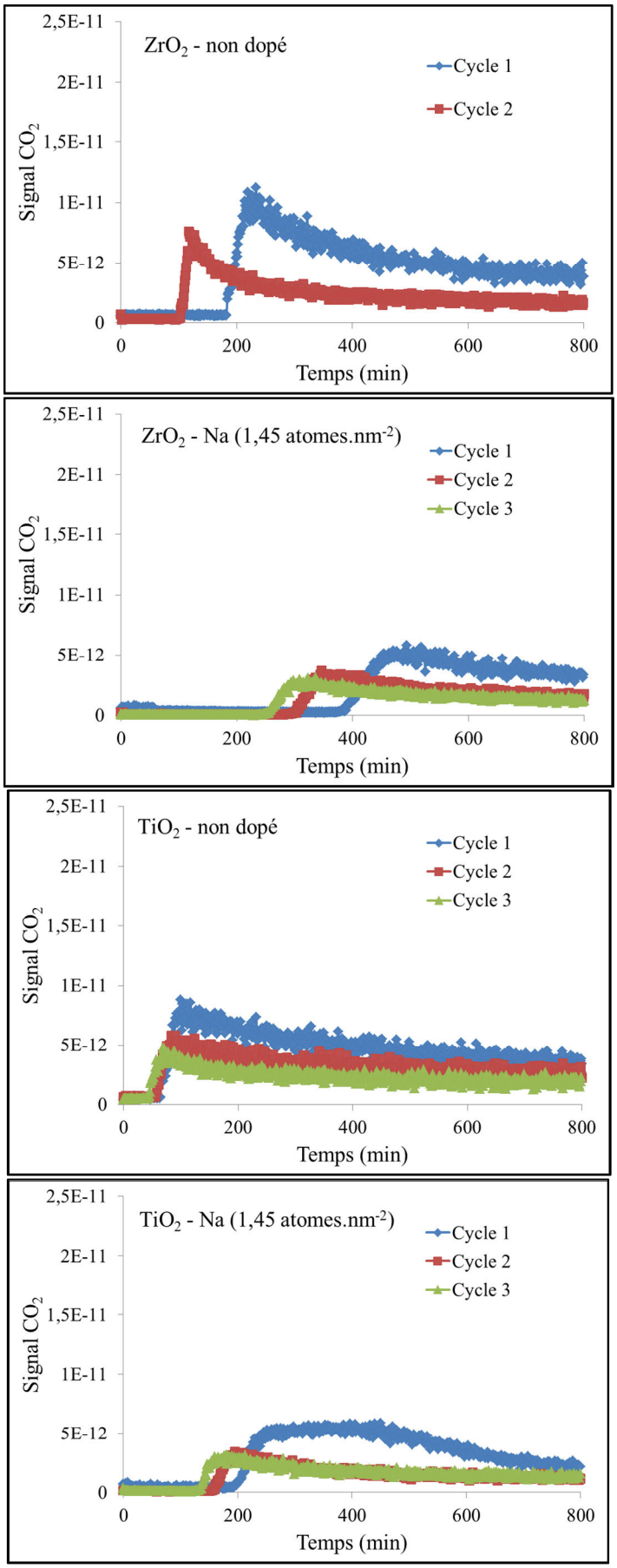
11. Courbes de désorption de chacun des composé COS, CO_2, H_2S et H_2O en fonction de la nature du solide : Effet du cyclage

L'étude du vieillissement des solides lors des cycles d'adsorption-désorption en température a été présentée dans le Chapitre VI. L'ensemble des courbes de désorption (observées sur banc de perçage) des espèces CO_2, COS, H_2S et H_2O auxquelles il a été fait référence sont reportées ci-après.

1- Courbes de désorption de CO_2 pendant la phase d'adsorption de COS :

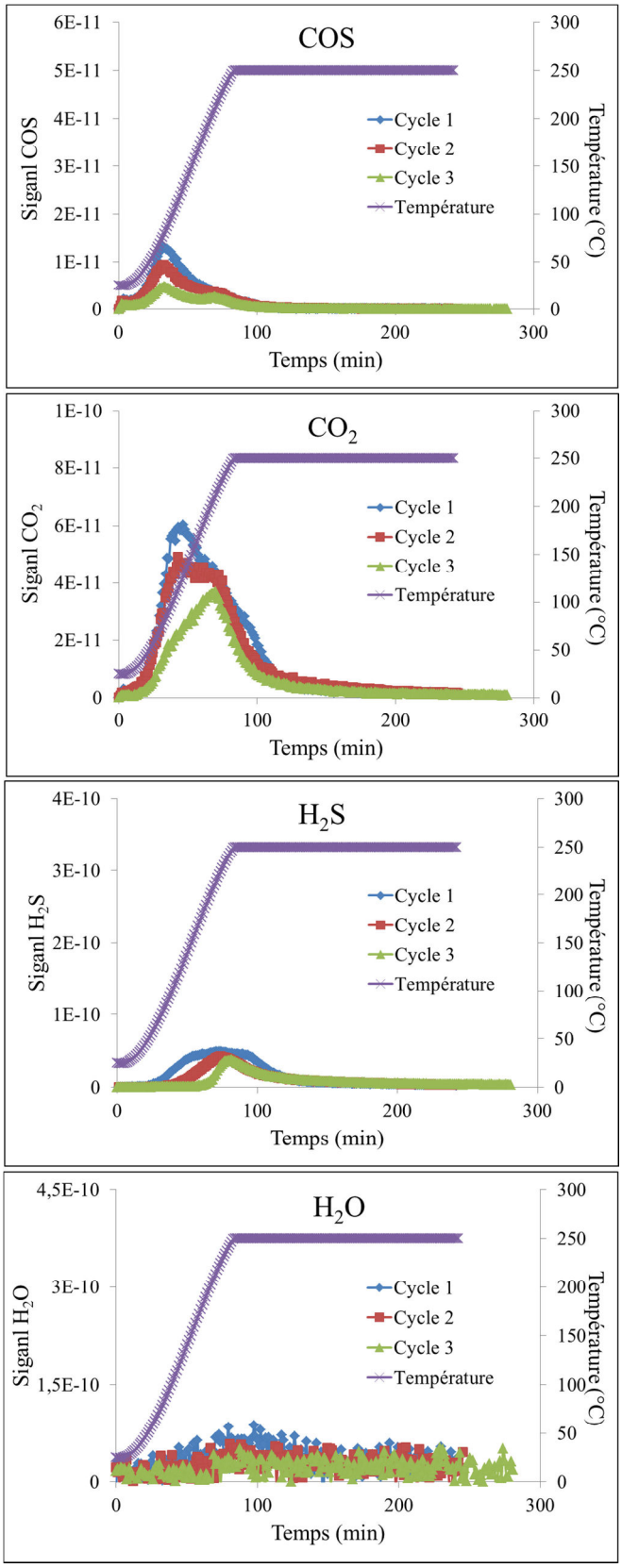




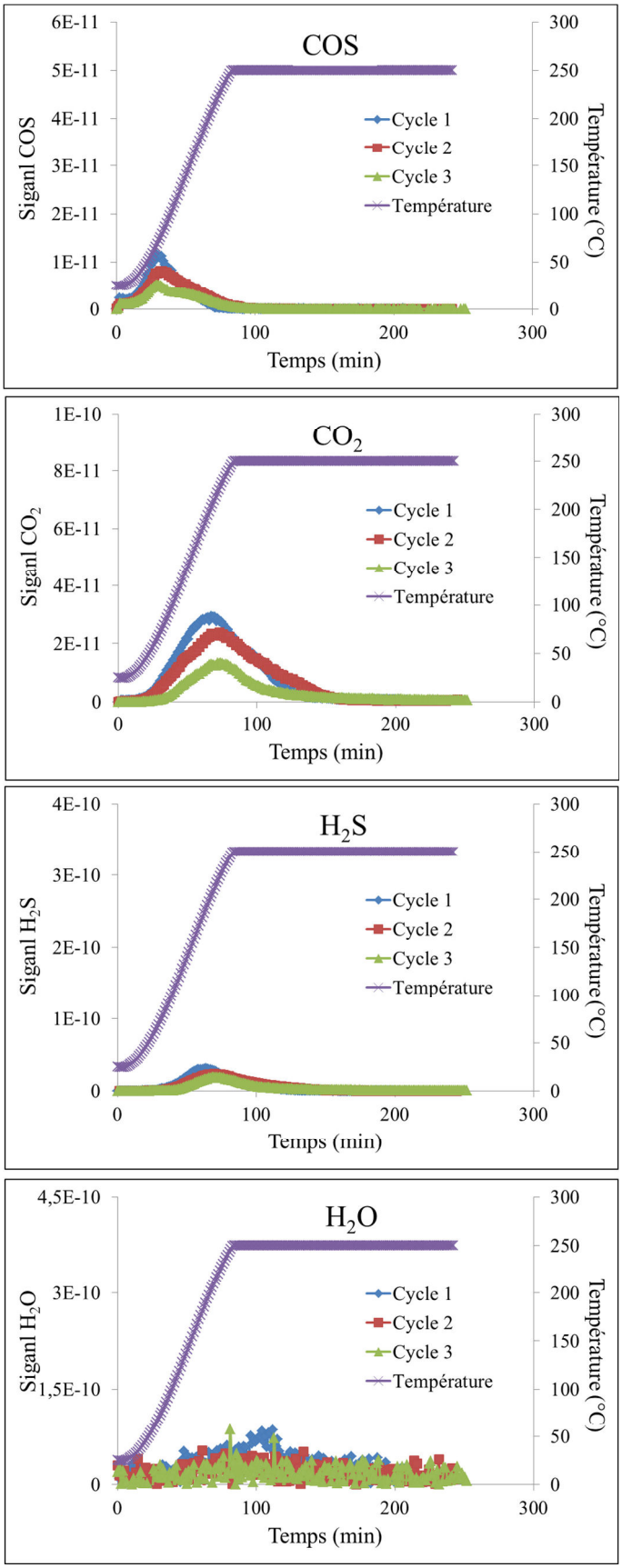

ZrO2 - non dopé
Cycle 1
Cycle 2
Signal CO2
2,5E-11
2E-11
1,5E-11
1E-11
5E-12
0
0
200
400
600
800
Temps (min)
ZrO2 - Na (1,45 atomes.nm-2)
Cycle 1
Cycle 2
Cycle 3
Signal CO2
Temps (min)
TiO2 - non dopé
Cycle 1
Cycle 2
Cycle 3
Signal CO2
Temps (min)
TiO2 - Na (1,45 atomes.nm-2)
Cycle 1
Cycle 2
Cycle 3
Signal CO2
Temps (min)

2- Courbes de désorption de COS, CO_2, H_2S et H_2O observées pendant la phase de désorption en température sous flux d'hélium, pour les solides non dopés et dopés :

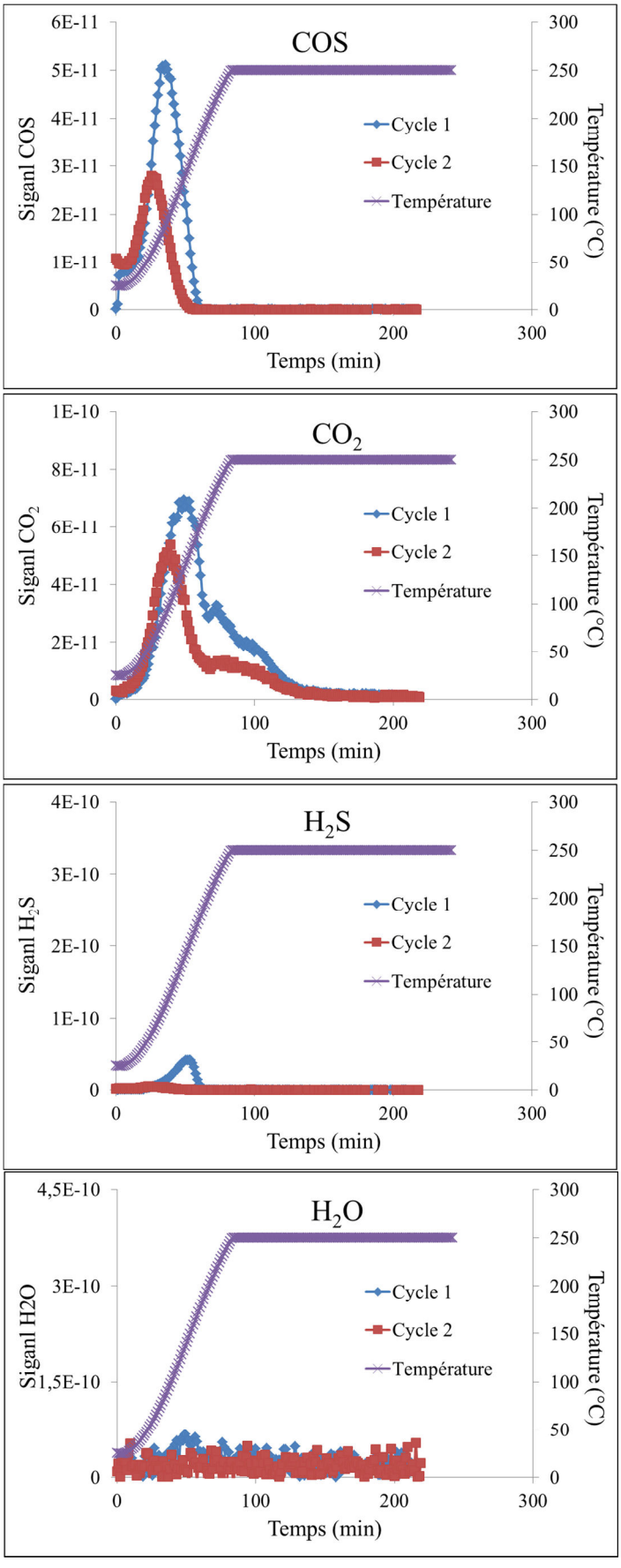
- Al_2O_3 – Na (1,42 atomes.nm^{-2}) :



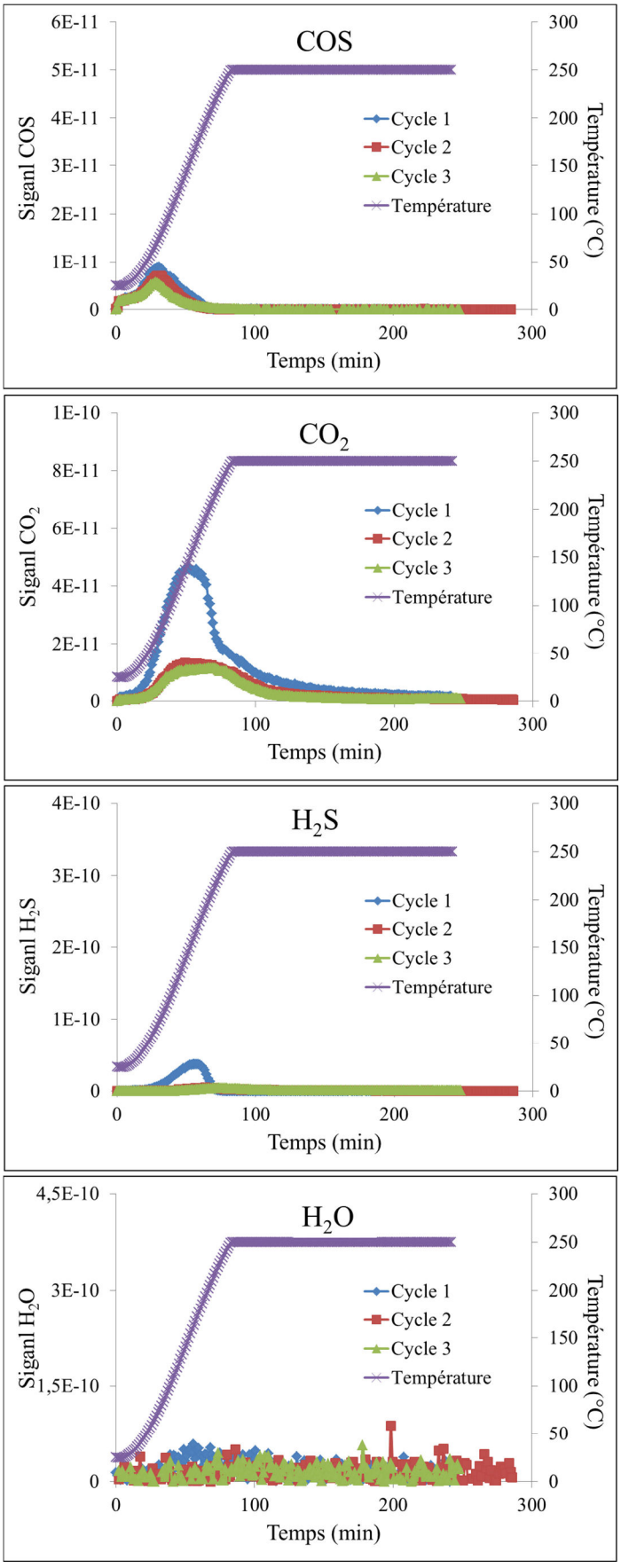
- Al_2O_3 – Na (4,56 atomes.nm^{-2}) :



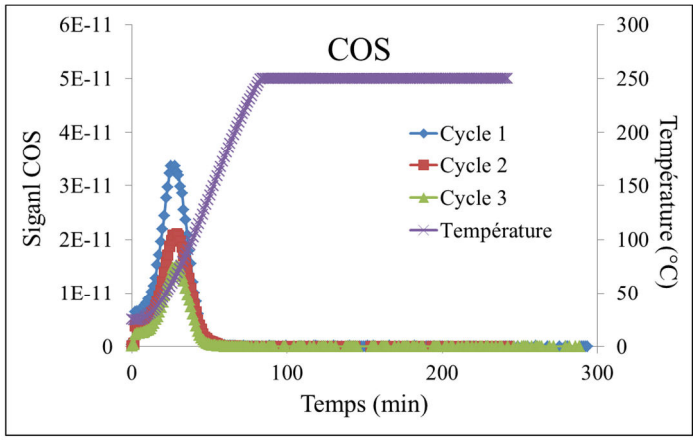
- ZrO_2 non dopé :

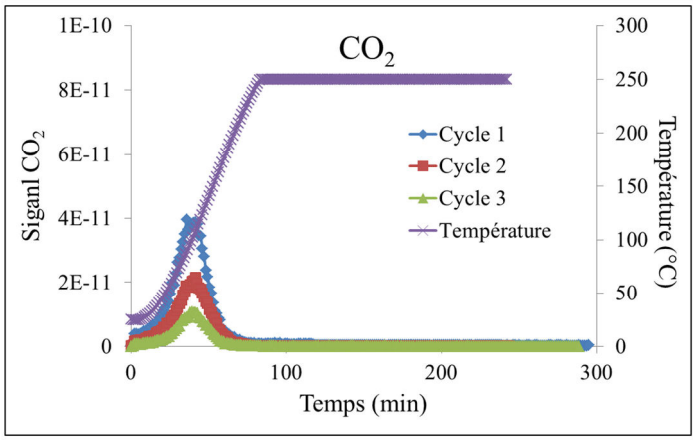


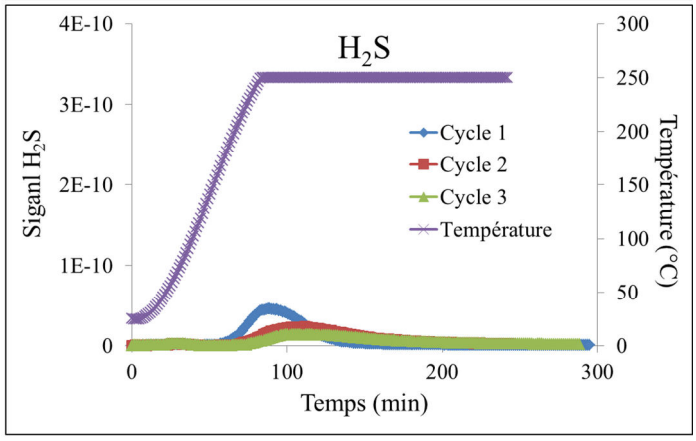
- ZrO_2 – Na (1,45 atomes.nm^{-2}) :

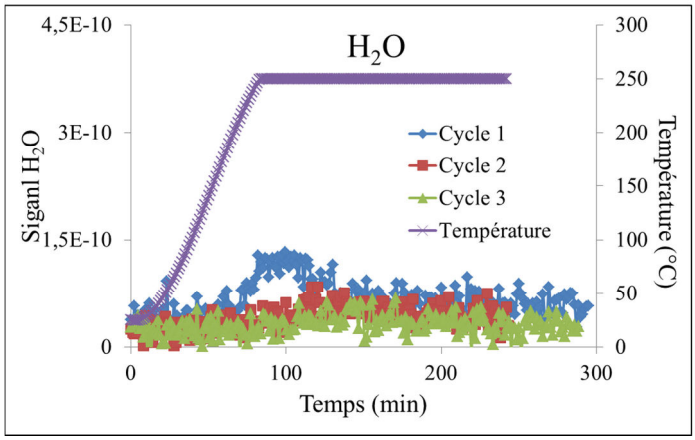


- TiO_2 non dopé :

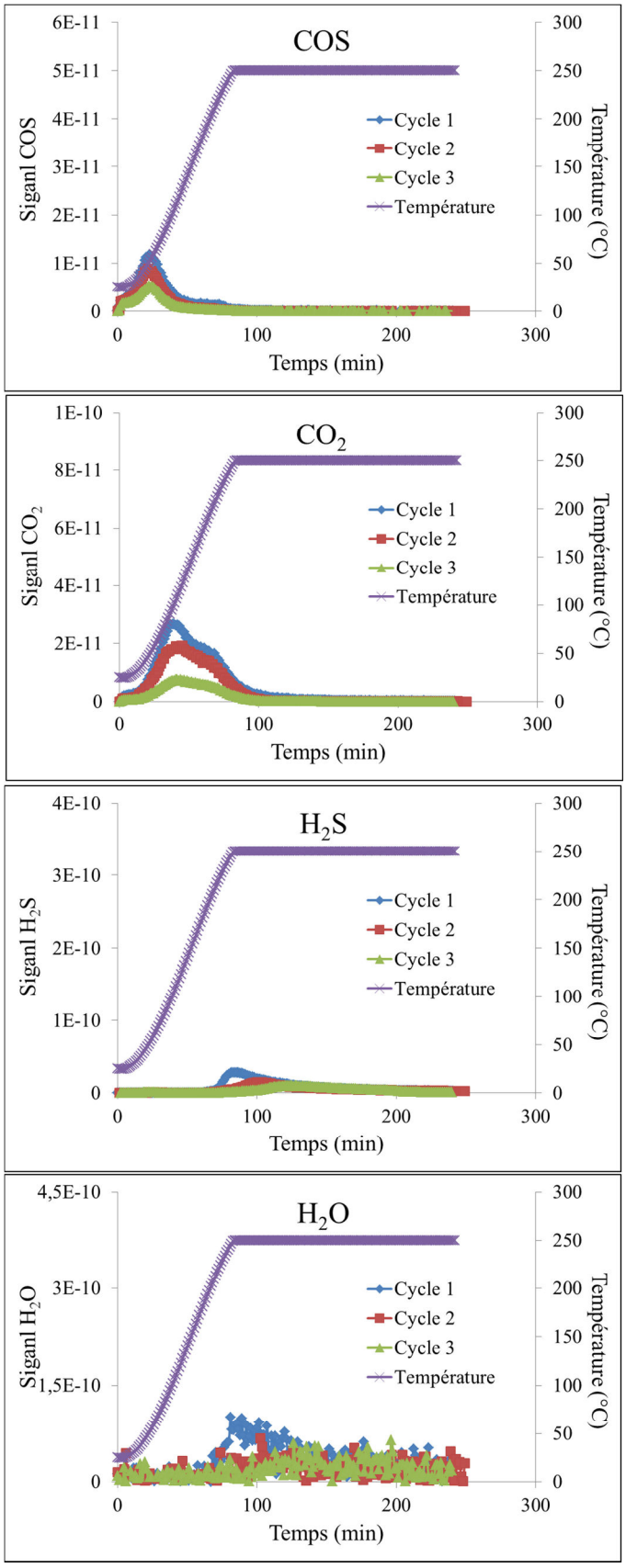








- TiO_2 – Na (1,45 atomes.nm^{-2}) :



12. Tableau de décomposition des pics de CO_2 et H_2S

Les courbes de désorption mesurées sur banc de perçage des composés CO_2 et H_2S reportées dans le Chapitre VI Section 1.2 présentent parfois des pics multiples. Ils ont été attribués à des phénomènes de désorption différents. La température de chaque pic ainsi que sa proportion par rapport à l'aire totale sont reportées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Proportion de chaque pic des signaux des composés CO_2 et H_2S obtenu lors de la désorption et pour chaque cycle. : Pic attribué à l'hydrolyse partielle du COS au moment de la désorption.*

Cycle	Composé	Pic	Température (°C)	Proportion par rapport à l'aire totale (%)
1	CO_2	1	120	62
		2*	210	38
	H_2S	1*	200	35
		2	250	65
2	CO_2	1*	165	53
		2	235	47
	H_2S	1*	195	42
		2	250	58
3	CO_2	1*	130	61
		2	230	39
	H_2S	1*	195	88
		2	250	12

13. Variation de la zone des groupements hydroxyles du ZrO_2 et du TiO_2 faiblement dopés par du sodium : Spectres des solides activés après des cycles d'adsorption/désorption du COS

Le suivi des cycles d'adsorption/désorption de COS par spectroscopie infrarouge a été discuté dans le Chapitre VI, Section 2.2. La variation de la zone des groupements hydroxyles (échantillon activé et suite à une ou deux régénérations) est reportée sur la Figure 13 pour le ZrO_2 et la Figure *14* pour le TiO_2.

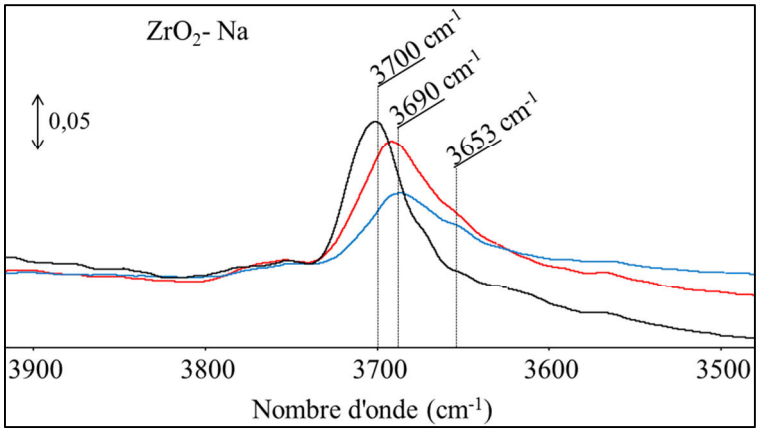


Figure 13 : Variation de la zone des groupements hydroxyles du ZrO_2 faiblement dopé par du sodium en fonction des cycles d'adsorption/désorption du COS. En noir : spectre de l'échantillon activé ; En rouge : spectre de l'échantillon après la première régénération ; En bleu : spectre de l'échantillon après la deuxième régénération.

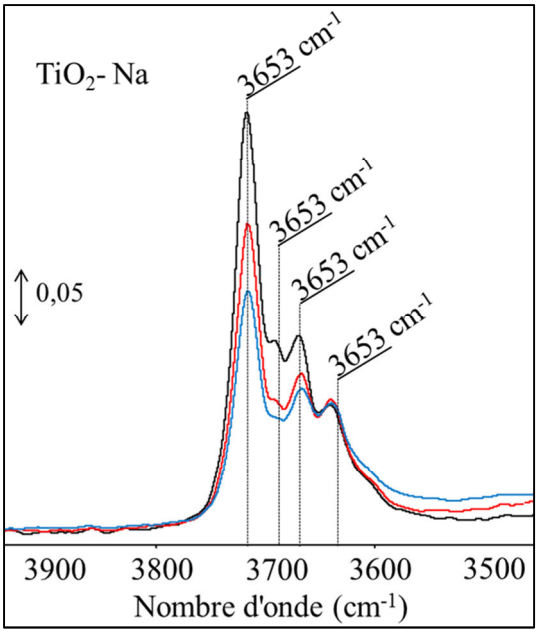


Figure 14 *: Variation de la zone des groupements hydroxyles du TiO_2 faiblement dopé par du sodium en fonction des cycles d'adsorption/désorption du COS. En noir : spectre de l'échantillon activé ; En rouge : spectre de l'échantillon après la première régénération ; En bleu : spectre de l'échantillon après la deuxième régénération.*