



HAL
open science

Développement de matériaux bifonctionnels régénérables en mode multicycle et multigaz pour un procédé de désulfuration (DeSO_x) des fumées industrielles

Grégory Guicheney

► **To cite this version:**

Grégory Guicheney. Développement de matériaux bifonctionnels régénérables en mode multicycle et multigaz pour un procédé de désulfuration (DeSO_x) des fumées industrielles. Génie des procédés. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2022. Français. NNT : 2022MULH4866 . tel-03992091

HAL Id: tel-03992091

<https://theses.hal.science/tel-03992091>

Submitted on 16 Feb 2023

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

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

UNIVERSITE DE HAUTE-ALSACE

UNIVERSITE DE STRASBOURG

THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE HAUTE-ALSACE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES (ED 222)

Discipline : **Génie des Procédés**

Laboratoire de Gestion des Risques et Environnement (LGRE, UR 2334)

Présentée et soutenue publiquement par : **Grégory GUICHENEY**

Le 2 Juin 2022

DEVELOPPEMENT DE MATERIAUX BIFONCTIONNELS REGENERABLES EN MODE MULTICYCLE ET MULTIGAZ POUR UN PROCEDE DE DESULFURATION (DESO_x) DES FUMEEES INDUSTRIELLES

Sous la direction de :

M. Jean-François BRILHAC	Professeur des universités, Laboratoire GRE (UR 2334), Université de Haute-Alsace
Mme Bénédicte LEBEAU	Directrice de recherche HDR, IS2M (UMR CNRS 7361), Université de Haute-Alsace
Mme Sophie DORGE	Maître de conférences, Laboratoire GRE (UR 2334), Université de Haute-Alsace
Mme Habiba NOUALI	Ingénieure de recherche, IS2M (UMR CNRS 7361), Université de Haute-Alsace

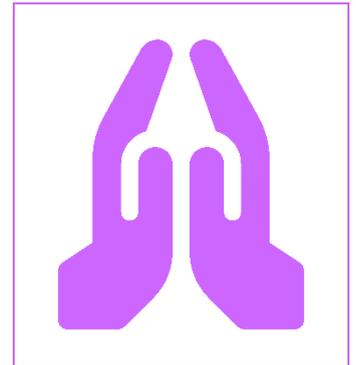
Jury :

Mme Pascaline PRE	Professeure de l'Institut Mines-Télécom Atlantique, Laboratoire GEPEA (UMR CNRS 6144) - Rapportrice
M. Igor BEZVERKHYY	Chargé de recherches HDR, Laboratoire ICB (UMR CNRS 6303), Université de Bourgogne Franche-Comté - Rapporteur
Mme Maria-Elena GALVEZ	Maître de conférences HDR, Institut Jean le Rond d'Alembert (UMR 7190), Sorbonne Université - Examinatrice
M. Jean-Luc BLIN	Professeur des universités, Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculaire (UMR CNRS 7053), Université de Lorraine - Examineur
Mme Aude-Claire HOUDON	Docteure, ADEME, Agence de la transition écologique - Invitée
M. Joël PATARIN	Docteur HDR, Zéphir Alsace - Invité

Remerciements

Ces trois dernières années (et 4 mois *de facto* en période de pandémie de la COVID-19 !), passées au sein du Laboratoire de Gestion des Risques et Environnement (LGRE) et de l'Axe Matériaux à Porosité Contrôlée de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), m'ont permis de faire une multitude de rencontres.

Je tiens avant tout à remercier Jean-François BRILHAC, directeur du LGRE et Vincent ROUCOULES, directeur de l'IS2M, pour m'avoir permis d'effectuer mes travaux de thèse au sein de leurs établissements.



Les remerciements suivants s'adressent à mon équipe encadrante : Sophie DORGE, Habiba NOUALI, Bénédicte LEBEAU, Jean-François BRILHAC. Je les remercie grandement pour m'avoir fait part de leurs savoirs et expériences au cours de ces années de thèse, pour leur aide, leur implication, leur soutien et surtout pour avoir donné de leur temps dans les moments difficiles.

Un merci également à ceux qui ont pris part aux réunions de suivi de thèse et aidé à faire avancer la science : Joël PATARIN, Michel SOULARD, Michel MOLIERE, Matthieu VIERLING.

J'aimerais remercier tous les membres permanents ou non permanents du LGRE et de l'IS2M pour m'avoir bien accueilli à mon arrivée et apporté leur aide de près ou de loin à ce projet. Merci à : Safouan, Léa, Ives, Carlos, Marc, Laure, Loïc, Philippe, Ludovic, Mathieu D., Zakaria, Emmanuel, Alban, Moïses, Wassim, Lydie, Damaris, Olivier, Mathieu M., Cornelius, Alain, Eveline, Gontrand, Valérie, David. Un grand et chaleureux merci à mes compères et amis de la team Full Metal Energy : Adeline, Tomek, Driss, Axel, et ceux des pauses déjeuner, thé ou café et discussions : Julie, Orlane, Mirna, Guillaume M. et Guillaume G..

Je remercie également l'Agence de la transition écologique (ADEME), Zéphir Alsace et la Fondation pour l'ENSCMu pour leur soutien financier, sans qui cette thèse n'aurait pas eu lieu. J'adresse plus particulièrement mes remerciements à Aude-Claire HOUDON, qui pendant trois ans, a suivi mes travaux auprès de l'ADEME.

J'adresse mes sincères remerciements à Pascaline PRE et Igor BEZVERKHYY pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit. Je remercie également Maria-Elena GALVEZ, Jean-Luc BLIN pour leur participation à ce jury de thèse.

Je tiens enfin à remercier ma famille pour leur soutien et en particulier à mes parents pour m'avoir toujours encouragé lors de mes nombreuses reprises d'études. Je terminerai finalement par remercier celle qui m'a supporté, me supporte et me supportera, je l'espère, dans mes futures expériences.

Sommaire général

Introduction générale	7
Chapitre I : Etat de l'art.....	13
Introduction.....	14
1. CuO/SBA-15, un adsorbant pour un procédé de désulfuration des fumées de combustion.....	15
1.1. Avant-propos	15
1.1.1. Procédés de désulfuration des fumées de combustion.....	15
1.1.1. CuO, une phase active pour un procédé de désulfuration régénératif par voie sèche	16
1.2. Propriétés physico-chimiques de l'adsorbant de SO _x CuO/SBA-15	20
1.3. Performances de l'adsorbant CuO/SBA-15 en capture de SO _x	23
1.3.1. Influence de la teneur en phase active CuO	23
1.3.2. Influence des conditions de régénération sous atmosphère réductrice	25
1.3.3. Influence des conditions d'adsorption.....	27
a. <i>Température</i>	27
b. <i>Durée</i>	28
c. <i>Vitesse volumique horaire du flux gazeux</i>	29
d. <i>Composition gazeuse du flux à traiter</i>	30
2. Impacts de la présence de vapeur d'eau sur l'activité de matériaux à base d'oxyde métallique supporté	32
2.1. Désactivation	33
2.1.1. Frittage.....	34
2.1.2. Empoisonnement.....	38
2.2. Promotion d'activité	44
3. Moyens pour lutter contre les effets négatifs induits par la vapeur d'eau	45
3.1. Migration et coalescence de la phase active.....	45
3.2. Empoisonnement.....	49
Conclusion	51
Références bibliographiques	52

Chapitre II : Matériels et méthodes.....63

Introduction.....	64
1. Elaboration de l'adsorbant CuO/SBA-15.....	65
1.1. Synthèse du support silicique de type SBA-15.....	65
1.2. Imprégnation de la phase active CuO et de l'hétéroélément cérium Ce.....	67
2. Techniques de caractérisation.....	68
2.1. Spectrométrie de fluorescence X.....	68
2.2. Diffraction de Rayons X (DRX).....	68
2.3. Manométrie d'adsorption et de désorption de diazote.....	71
2.4. Microscopie électronique.....	73
2.4.1. Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	73
2.4.2. Microscopie électronique en transmission à balayage.....	74
2.5. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.....	74
2.6. Spectrométrie de photoélectrons X.....	74
2.7. Analyse thermogravimétrique.....	75
3. Tests de désulfuration (test DeSO_x).....	75
3.1. Mise en forme des adsorbants.....	76
3.2. Description du banc de tests d'adsorption de SO ₂ et de régénération de SO ₂ multicycle.....	77
3.3. Déroulement des tests DeSO _x	79
3.4. Analyses des résultats.....	80
3.4.1. Capacités d'adsorption à la percée et totale.....	80
3.4.1. Taux de sulfatation.....	81
3.4.2. Incertitudes.....	82
Références bibliographiques.....	83

Chapitre III : Etude du comportement en désulfuration de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau.....85

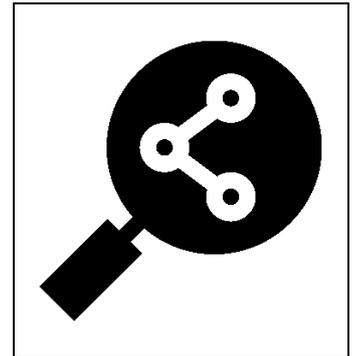
Introduction.....	86
1. Synthèse des adsorbants CuO/SBA-15.....	88
2. Conditions opératoires des tests DeSO_x.....	92
3. Comportement en DeSO_x de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau.....	92
3.1. Impacts de la vapeur d'eau sur les performances en DeSO _x de l'adsorbant 16CuO/SBA-15.....	93
3.2. Influence de la température sur les performances en DeSO _x de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau.....	100
3.3. Influence de la teneur en phase active CuO sur les performances en DeSO _x de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau.....	108
4. Validation des hypothèses émises.....	117

4.1. Adsorption d'eau sur la phase CuO	117
4.2. Présence d'espèces d'hydroxyles de cuivre ou de sulfates de cuivre hydratés	119
4.2.1. Analyses thermogravimétriques	119
4.2.2. Caractérisation en XPS et DRX.....	121
Conclusion	125
Références bibliographiques	126
Chapitre IV : Réversibilité des effets de la vapeur d'eau sur l'activité de l'adsorbant de SO_x CuO/SBA 15 et mécanismes physico-chimiques mis en jeu.....	129
Introduction.....	130
1. Synthèse des adsorbants CuO/SBA-15	131
2. Conditions opératoires des tests DeSO _x	134
3. Réversibilité - Irréversibilité du phénomène de désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau	135
3.1. Evolution de la capacité d'adsorption de SO ₂ à la percée	135
3.1.1. Comportement de l'adsorbant 15CuO/SBA-15	135
3.1.2. Influence de la température d'adsorption-régénération.....	140
3.1.3. Influence de la teneur en phase active CuO	145
3.1.4. Influence de la durée d'adsorption.....	150
3.2. Evolution de la capacité d'adsorption de SO ₂ totale	156
3.2.1. Comportement de l'adsorbant 15CuO/SBA-15	156
3.2.2. Influence de la température	158
3.2.3. Influence de la teneur en phase active CuO	159
3.2.4. Influence de la durée d'adsorption.....	161
4. Schémas réactionnels et mécanismes des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de la désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15	163
Conclusion	166
Références bibliographiques	167
Chapitre V :Ajout de l'hétéroélément Ce	169
Introduction.....	170
1. Synthèse des adsorbants CuO/SBA-15 et CeO ₂ -CuO/SBA-15	171
2. Conditions opératoires des tests DeSO _x	179

3. Impact de l'ajout de CeO₂ sur les capacités d'adsorption de SO₂ et de régénération du matériau CuO/SBA-15	179
3.1. Influence du rapport molaire Ce/Cu et de la teneur totale en oxydes métalliques	179
3.1.1. Courbes de percée et capacités d'adsorption de SO ₂ à la percée	180
3.1.2. Courbes de désorption et capacités d'adsorption totales de SO ₂	185
3.1. Influence de la température	187
4. Caractérisations structurales et texturales des adsorbants après tests DeSO_x	190
4.1. Analyses en DRX.....	190
4.2. Analyses en MET, STEM et EDXS	192
4.3. Analyses en physisorption de N ₂	195
Conclusion	197
Références bibliographiques	198
Conclusion générale et perspectives	201
Annexe 1	207
Annexe 2	211
Annexe 3	213

Introduction générale

Selon une étude parue en mars 2019 dans la revue *European Heart Journal* [1], le nombre annuel de décès prématurés liés à la pollution de l'air est estimé à près de 800 000 pour l'Europe et de 8 800 000 dans le monde. Ces chiffres impressionnants font de l'amélioration de la qualité de l'air et *a fortiori* de l'élimination des polluants atmosphériques, un enjeu crucial pour notre santé mais également pour notre écosystème. Parmi les polluants atmosphériques les plus surveillés dans le monde, les oxydes de soufre ou « **SO_x** » (SO₂ et SO₃) [2–4], sous-produits de la combustion de matières fossiles (charbons, produits pétroliers liquides, gaz naturels) et de nombreux procédés industriels (fabrication de l'acide sulfurique, de papier, incinération de déchets, etc.), sont principalement émis par les centrales thermiques au charbon, les raffineries et le traitement du gaz naturel et des minerais. SO₂ est un composé gazeux bien connu pour ses effets néfastes, autant sur la santé humaine que l'environnement. Gaz irritant des muqueuses, il affecte le système respiratoire des humains et des animaux, entraînant ainsi des maladies respiratoires [1–5] et, de par sa transformation dans l'atmosphère en aérosols (comme le sulfate), il augmente sa réactivité et peut alors se combiner à d'autres composés pour devenir ainsi un important contributeur à la formation secondaire de particules fines (PM_{2,5}), également très toxiques. A l'origine des pluies acides, du fait de sa réaction avec la vapeur d'eau atmosphérique, SO₂ cause également de multiples dégâts sur l'environnement : comme le dépérissement des forêts, l'acidification des lacs et des sols, la dégradation des cultures [6] de même que sur la patrimoine architectural et culturel, avec la dégradation de certains monuments. Les émissions de dioxyde de soufre sont aussi à l'origine de la formation de brouillards toxiques connus sous le nom de smog. Par conséquent, la réduction de ses émissions est souhaitable, en priorité dans les zones à forte densité de population.



Depuis de nombreuses années, les législations nationales, européennes et les accords internationaux vis-à-vis de l'amélioration de la qualité de l'air ont obligé les industriels à développer et à mettre en place des procédés de désulfuration (« DeSO_x ») dans le processus de traitement de leurs rejets gazeux [7–11]. Ceux-ci ont permis, en France, une forte diminution des émissions de SO₂ entre 1990 et 2019 [12] (réduction de 92 % en masse). Cependant, les BREFs [9] (pour Best available techniques REFerence documents) signalent les inconvénients des techniques conventionnelles de désulfuration basées sur l'injection de chaux

(chimisorption des SO_x par le lait de chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) qui génère du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : procédé humide). Des efforts doivent donc encore être entrepris quant à l'amélioration de ces procédés, certes très efficaces en dépollution, principalement vis-à-vis de leurs impacts économique et environnementaux. En effet, certains de ces procédés ont l'inconvénient d'être très coûteux dans leur mise en œuvre, grands consommateurs d'énergies électriques et d'eau pour leur fonctionnement, producteurs d'importantes quantités de déchets faiblement valorisables (e.g. gypse contaminés aux métaux lourds) et générateurs des gaz à effet de serre (e.g. CO_2) [7,9]. Le durcissement de la législation en vigueur (l'objectif de réduction des émissions de SO_2 en France est de -77 % en 2030 par rapport à celles de 2005 [13]) ainsi que l'augmentation probable de l'utilisation de sources d'énergie de plus en plus soufrées et donc polluantes liée aux crises énergétiques et politiques actuelles, nécessitent le développement d'un nouveau procédé de désulfuration en post-combustion économiquement viable et sobre sur le plan énergétique : un captage réversible par un adsorbant régénérable semble prometteur à cet égard.

C'est pourquoi, avec le soutien de l'Agence de la transition écologique (ADEME), des industriels General Electric - Energy Products France, Zéphir Alsace et de la Fondation pour l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse (ENSCMu), le Laboratoire de Gestion des Risques et Environnement (LGRE) et l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) développent conjointement depuis plusieurs années un nouveau procédé de désulfuration qui repose sur l'utilisation d'un matériau adsorbant de SO_x régénérable et utilisable dans des conditions opératoires similaires à celles des fumées de combustion. Il permet ainsi une diminution du coût de fonctionnement du procédé (pas d'apport d'énergie supplémentaire) et de la quantité de déchets produits (réutilisation multiple de l'adsorbant). De plus, la régénération de l'adsorbant entraîne une restitution du polluant SO_2 qui devient alors valorisable économiquement comme matière première pour la production de soufre ou d'acide sulfurique [14,15]. Cet adsorbant de SO_x est un matériau à base d'oxyde de cuivre (CuO) déposé sur support Silicique à Mésoporosité Organisée SMO (silice de type SBA-15), nommé ci-après « CuO/SBA-15 ».

L'efficacité de CuO/SBA-15 à piéger SO_2 contenu dans un flux gazeux représentatif des fumées issues d'installations de combustion de turbines à gaz, en fonctionnement multicycle et à haute température (> 400 °C), a été démontrée par les travaux réalisés au cours des programmes CORTEA (Connaissance, réduction à la source et traitement des émissions dans l'air) de l'ADEME : « DeSO_x New Gen » [16] et « AdSO_x » [17] et lors de la thèse ADEME de Marc Berger [18]. Des capacités d'adsorption totales proches des $100 \text{ mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{adsorbant}}$ (pour une charge gazeuse composée de 250 ppmv de SO_2 , 10 %vol. d' O_2 , avec une vitesse volumique horaire (VVH) de $25\,000 \text{ h}^{-1}$ et une température d'adsorption de 400 °C) ont été obtenues.

Cependant, des travaux préliminaires réalisés lors de la thèse ADEME de Marc Berger à l'échelle laboratoire et les essais à l'échelle pilote réalisés dans le cadre du programme AdSO_x sur un banc brûleur en présence de fumées réelles de combustion, ont révélé que les performances vis-à-vis du piégeage de SO_2 de l'adsorbant CuO/SBA-15 diminuent significativement en présence de vapeur d'eau. Il s'agit là d'un inconvénient majeur

puisque la vapeur d'eau est un composé inhérent à la composition des fumées industrielles [19,20]. Pour une application pérenne de ce nouveau procédé, il a donc été convenu de poursuivre les travaux de développement de l'adsorbant CuO/SBA-15 afin de lever ce verrou qu'est la perte d'activité en adsorption de SO₂, en présence de vapeur d'eau.

Les travaux menés durant ce doctorat s'inscrivent dans la continuité directe des travaux de thèse de Marc Berger. Ils visent à étudier l'impact de la présence de la vapeur d'eau dans le flux gazeux soufré à traiter, sur les performances en désulfuration de l'adsorbant CuO/SBA-15 et sa régénération et à identifier les mécanismes physico-chimiques mis en jeu. L'une des solutions pour limiter l'un des principaux phénomènes responsables de la désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15, c'est-à-dire la migration/coalescence de la phase active CuO, a également été explorée : l'alliage d'un hétéroélément métallique à la phase CuO.

Ainsi dans ce manuscrit :

- Le premier chapitre dresse un état l'art qui, dans un premier temps, traite des travaux qui ont menés au développement du matériau CuO/SBA-15 comme adsorbant régénérable pour un procédé de désulfuration en voie sèche. Dans un second temps, il décrit les effets que peut provoquer la vapeur d'eau sur l'activité de matériaux à base de phase active métallique supportée et utilisés principalement dans les domaines de la catalyse et de l'adsorption. Enfin cette étude bibliographique présente des solutions pouvant être utilisées pour minimiser les conséquences néfastes induites par la vapeur d'eau.
- Le deuxième chapitre décrit le protocole d'élaboration des adsorbants étudiés, le dispositif expérimental utilisé pour évaluer leurs performances en désulfuration et les différentes techniques de caractérisation employées sur les adsorbants frais et usés (*i.e.* avant et après leur utilisation en désulfuration).
- Le troisième chapitre est dédié à l'étude des performances en désulfuration de l'adsorbant CuO/SBA-15 en conditions humides et en mode multicycle, étude durant laquelle l'influence des paramètres tels que la quantité de phase active CuO présente dans l'adsorbant et la température d'adsorption de SO₂ et de régénération, a été évaluée.
- Le quatrième chapitre porte sur l'évaluation du caractère réversible de la désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15 en désulfuration, désactivation observée en présence de vapeur d'eau, avec l'impact de la quantité de phase active CuO et de la température de traitement.
- Le cinquième et dernier chapitre présente les résultats des essais entrepris pour minimiser l'un des phénomènes responsables de la désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau : la migration/coalescence de la phase active. Pour cela des adsorbants CuO/SBA-15, auxquels a été ajouté l'hétéroélément cérium, ont été élaborés et testés en conditions humides.

Pour terminer, une conclusion générale résume les résultats des travaux menés au cours de cette thèse et des perspectives qui en découlent sont présentées.

Références bibliographiques

- [1] J. Lelieveld, K. Klingmüller, A. Pozzer, U. Pöschl, M. Fnais, A. Daiber, T. Münzel, *Cardiovascular disease burden from ambient air pollution in Europe reassessed using novel hazard ratio functions*, Eur. Heart J., **2019**, vol. 40, p. 1590-1596.
DOI : <https://doi.org/10.1093/eurheartj/ehz135>
- [2] M. Kampa, E. Castanas, *Human health effects of air pollution*, Environ. Pollut., **2008**, vol. 151, p. 362-367.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.012>
- [3] D.E. Schraufnagel, J.R. Balmes, C.T. Cowl, S. De Matteis, S.-H. Jung, K. Mortimer, R. Perez-Padilla, M.B. Rice, H. Riojas-Rodriguez, A. Sood, G.D. Thurston, T. To, A. Vanker, D.J. Wuebbles, *Air pollution and noncommunicable diseases*, Chest, **2019**, vol. 155, p. 409-416.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.chest.2018.10.042>
- [4] A. De Marco, C. Proietti, A. Anav, L. Ciancarella, I. D'Elia, S. Fares, M.F. Fornasier, L. Fusaro, M. Gualtieri, F. Manes, A. Marchetto, M. Mircea, E. Paoletti, A. Piersanti, M. Rogora, L. Salvati, E. Salvatori, A. Screpanti, G. Vialetto, M. Vitale, C. Leonardi, *Impacts of air pollution on human and ecosystem health, and implications for the National Emission Ceilings Directive: Insights from Italy*, Environ. Int., **2019**, vol. 125, p. 320-333.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.064>
- [5] M.G. Ghozikali, M. Mosafieri, G.H. Safari, J. Jaafari, *Effect of exposure to O₃, NO₂, and SO₂ on chronic obstructive pulmonary disease hospitalizations in Tabriz, Iran*, Environ. Sci. Pollut. Res., **2015**, vol. 22, p. 2817-2823.
DOI : <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3512-5>
- [6] G.E. Likens, T.J. Butler, *Acid Rain: Causes, consequences, and recovery in terrestrial, aquatic, and human systems*, dans : Encyclopedia of the Anthropocene, Elsevier, **2018**, p. 23-31.
DOI : <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809665-9.09977-8>
- [7] I. Jacobowicz, *Désulfuration des fumées*, Tech. Ing., **2000**.
Lien (consulté le 08/09/2021) : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-operations-unitaires-genie-de-la-reaction-chimique-tiajb/archive-1/desulfuration-des-fumees-j3924/>
- [8] R.K. Srivastava, W. Jozewicz, C. Singer, *SO₂ scrubbing technologies: A review*, Environ. Prog., **2001**, vol. 20, p. 219-228.
DOI : <https://doi.org/10.1002/ep.670200410>
- [9] T. Lecomte, J.F. Ferrería de la Fuente, F. Neuwahl, M. Canova, A. Pinasseau, I. Jankov, T. Brinkmann, S. Roudier, L. Delgado Sancho, *Best Available Techniques (BAT) - Reference document for large combustion plants: Industrial emissions directive 2010/75/EU - Integrated pollution prevention and control*, European Commission, **2017**.
Lien (consulté le 15/04/2019) : <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>
- [10] M.A. Hanif, N. Ibrahim, A. Abdul Jalil, *Sulfur dioxide removal: An overview of regenerative flue gas desulfurization and factors affecting desulfurization capacity and sorbent regeneration*, Environ. Sci. Pollut. Res., **2020**, vol. 27, p. 27515-27540.
DOI : <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09191-4>
- [11] L. Kumar, S.K. Jana, *Advances in absorbents and techniques used in wet and dry FGD: A critical review*, Rev. Chem. Eng., **2021**.
DOI : <https://doi.org/10.1515/revce-2020-0029>
- [12] CITEPA, *CITEPA - Rapport Secten 2019 sur les émissions de gaz à effet de serre et de polluants atmosphériques en France*, CITEPA, **2019**.
Lien (consulté le 14/11/2019) : <https://www.citepa.org/fr/secten/#download-secten>
- [13] Légifrance, *Décret 2017-949 du 10 mai fixant les objectifs nationaux de réduction des émissions de certains polluants atmosphériques en application de l'article L. 222-9 du code de l'environnement*,

2017.

Lien (consulté le 20/03/2022) : <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000034674841>

- [14] S.G. Nelson, *Elemental sulfur production from SO₂-rich gases*, *Coal Sci. Technol.*, **1993**, vol. 21, p. 543-554.
DOI : <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-81476-0.50047-8>
- [15] W.G. Davenport, M.J. King, B. Rogers, A. Weissenberger, *Sulphuric acid manufacture*, R.T. Jones, Johannesburg, **2006**, p. 16.
Lien (consulté le 10/10/2021) : <https://www.saimm.co.za/Conferences/Pyro2006/>
- [16] M. Vierling, P. Gaudin, H. Nouali, S. Dorge, E. Fiani, J.-F. Brillhac, M. Molière, J. Patarin, *Projet CORTEA - DeSO_x New Gen*, ADEME, Angers, FR, **2015**.
Lien (consulté le 15/09/2021) : <https://bibliothèque.ademe.fr/air-et-bruit/2737-cortea-desox-new-gen.html>
- [17] M. Vierling, L. Daou, J. Schobing, M. Cesario, H. Nouali, S. Dorge, J. Patarin, J.-F. Brillhac, M. Molière, D. Habermacher, F. Bruder, E. Fiani, A.-C. Houdon, D. Vermaut, F. Geiger, J.-L. Guichard, E. Marchal, *Projet CORTEA - AdSO_x*, ADEME, Angers, FR, **2020**.
Lien (consulté le 15/09/2021) : <https://bibliothèque.ademe.fr/air-et-bruit/4501-procede-industriel-innovant-de-desulfuration-de-fumees-sur-absorbants-regenerables.html>
- [18] M. Berger, *Matériaux adsorbants pour la désulfuration des fumées industrielles : Synthèse et étude des performances en milieux gazeux complexes*, Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, Mulhouse, France, **2018**.
- [19] F. Scala, A. Lancia, R. Nigro, G. Volpicelli, *Spray-dry desulfurization of flue gas from heavy oil combustion*, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **2005**, vol. 55, p. 20-29.
DOI : <https://doi.org/10.1080/10473289.2005.10464604>
- [20] T.C. Drage, C.E. Snape, L.A. Stevens, J. Wood, J. Wang, A.I. Cooper, R. Dawson, X. Guo, C. Satterley, R. Irons, *Materials challenges for the development of solid sorbents for post-combustion carbon capture*, *J. Mater. Chem.*, **2012**, vol. 22, p. 2815-2823.
DOI : <https://doi.org/10.1039/C2JM12592G>

CHAPITRE I :

Etat de l'art

Table des matières

Introduction.....	14
1. CuO/SBA-15, un adsorbant pour un procédé de désulfuration des fumées de combustion.....	15
1.1. Avant-propos	15
1.1.1. Procédés de désulfuration des fumées de combustion	15
1.1.1. CuO, une phase active pour un procédé de désulfuration régénératif par voie sèche	16
1.2. Propriétés physico-chimiques de l'adsorbant de SO _x CuO/SBA-15	20
1.3. Performances de l'adsorbant CuO/SBA-15 en capture de SO _x	23
1.3.1. Influence de la teneur en phase active CuO	23
1.3.2. Influence des conditions de régénération sous atmosphère réductrice	25
1.3.3. Influence des conditions d'adsorption.....	27
a. <i>Température</i>	27
b. <i>Durée</i>	28
c. <i>Vitesse volumique horaire du flux gazeux</i>	29
d. <i>Composition gazeuse du flux à traiter</i>	30
2. Impacts de la présence de vapeur d'eau sur l'activité de matériaux à base d'oxyde métallique supporté.....	32
2.1. Désactivation	33
2.1.1. Frittage	34
2.1.2. Empoisonnement	38
2.2. Promotion d'activité	44
3. Moyens pour lutter contre les effets négatifs induits par la vapeur d'eau	45
3.1. Migration et coalescence de la phase active	45
3.2. Empoisonnement.....	49
Conclusion	51
Références bibliographiques	52

Introduction

L'objectif principal de la thèse est de poursuivre le développement de l'adsorbant de SO_x CuO/SBA-15 et particulièrement d'évaluer et d'améliorer ses performances en présence de vapeur d'eau, en matière de capacité de piégeage et de régénération. Comme nous allons le voir dans ce chapitre, un changement de l'activité de l'adsorbant peut s'opérer en conditions humides et ainsi compromettre son utilisation dans un système de désulfuration des fumées de combustion à l'échelle industrielle. Il a donc été essentiel de faire un état des lieux sur les travaux de la littérature menés dans le domaine de



la catalyse, sur la problématique de la présence de vapeur d'eau et sur les solutions proposées pour remédier à ce problème. Sur cette dernière partie, les recherches se sont focalisées sur l'ajout d'hétéroéléments car c'est la solution qui a été retenue dans cette thèse, pour améliorer les performances de l'adsorbant de SO_x CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau.

Ce chapitre dédié à l'état de l'art du domaine de l'étude vise donc à :

- Faire un bilan des études qui ont menées au développement du matériau CuO/SBA-15 en tant qu'adsorbant de SO_x pour un procédé de désulfuration régénératif en voie sèche et qui ont mis en évidence ses performances prometteuses en désulfuration ;
- Présenter les effets potentiels que peut provoquer la vapeur d'eau sur l'activité des matériaux à base de phase métallique supportée et leurs origines ;
- Proposer des solutions pour pallier aux éventuels impacts négatifs induits par la vapeur d'eau.

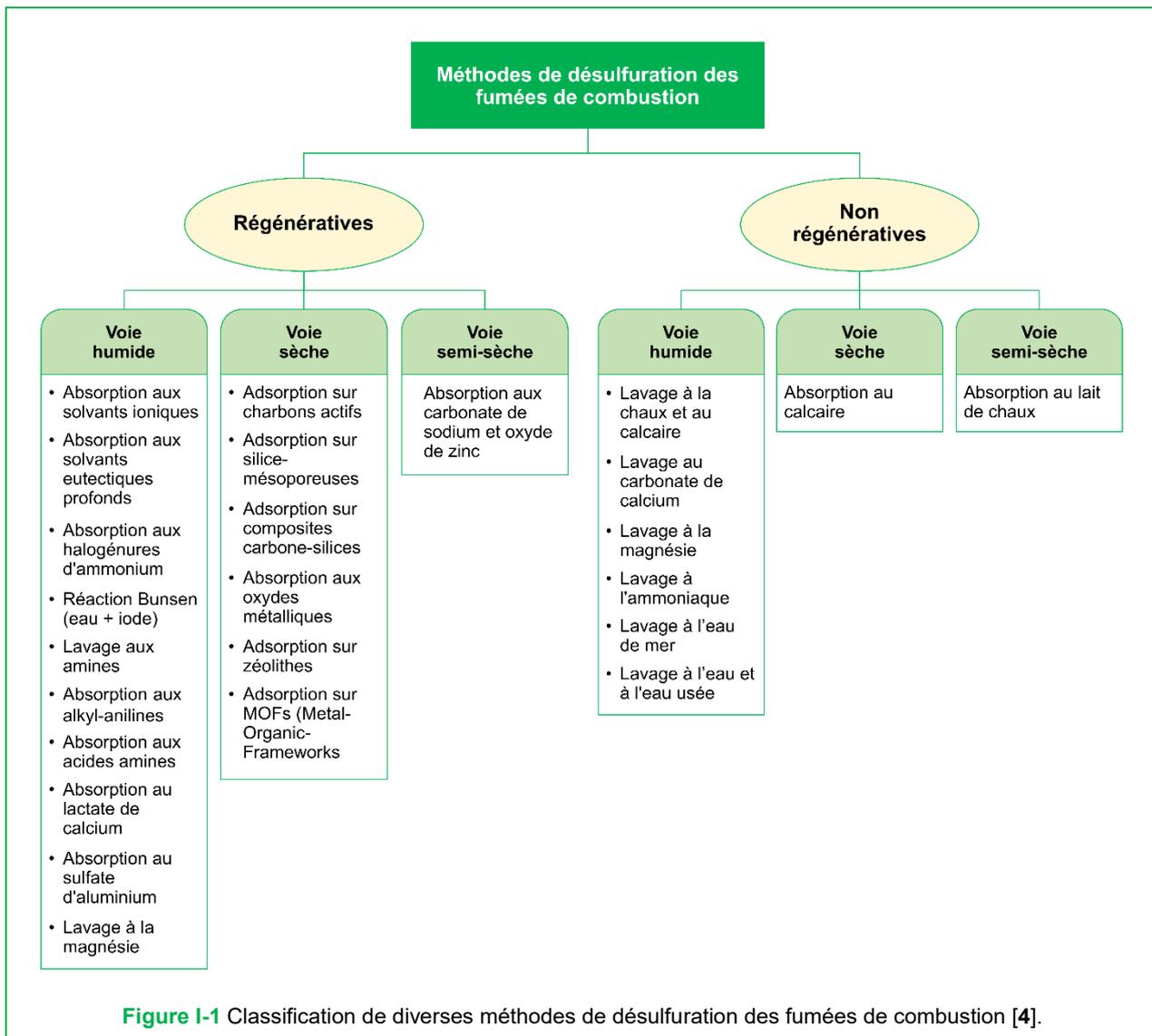
1. CuO/SBA-15, un adsorbant pour un procédé de désulfuration des fumées de combustion

1.1. Avant-propos

1.1.1. Procédés de désulfuration des fumées de combustion

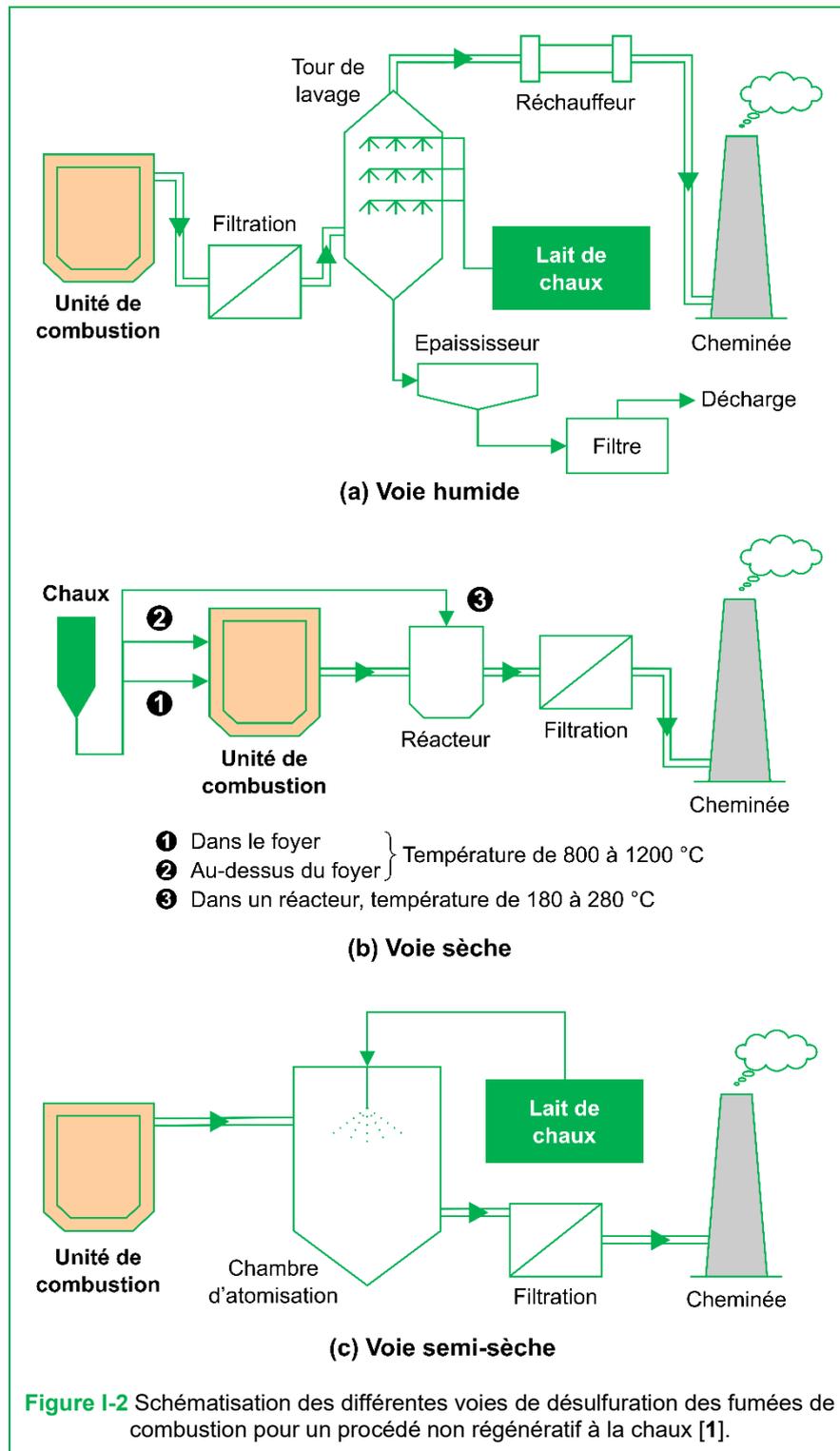
Pour faire face à la pollution de l'air par les oxydes de soufre (SO_x , avec $x = 2$ ou 3) émis par les fumées de combustion, de nombreux procédés de désulfuration (« De SO_x ») ont été développés [1–5]. Leur fonctionnement consiste de manière générale à faire passer les fumées à travers un lit de matériau dit « absorbant » (lorsque le polluant est piégé dans la masse du matériau) ou « adsorbant » (lorsque le polluant est piégé sur la surface externe et interne du matériau). Un grand nombre de matériaux peut être utilisé dans les procédés de désulfuration [1–5]. Parmi les plus utilisés se trouve la chaux (vive ou éteinte), le calcaire, la magnésie, les amines, l'ammoniac, l'eau de mer, les charbons actifs et les oxydes métalliques. Les procédés de désulfuration peuvent être classés soit :

- En fonction du caractère régénérable du matériau piégeant les SO_x (**Figure I-1**) :
 - Un procédé de désulfuration est dit « régénératif » lorsque les SO_x capturés sont restitués sous forme gazeuse (principalement sous forme SO_2) pendant la régénération du matériau utilisé puis utilisés comme source de soufre pour la production par exemple d'acide sulfurique [6] ou de soufre élémentaire [7] ;
 - Un procédé de désulfuration est dit « non régénératif » lorsque le matériau utilisé est éliminé comme déchet ou utilisé directement comme sous-produit ;
- En fonction de la manière dont le matériau piégeant les SO_x et la fumée de combustion sont mis en contact par le procédé de désulfuration :
 - Un procédé de désulfuration est dit « par voie humide » lorsque le matériau, à l'état de solution (ou de boue) est envoyé sur la fumée à l'aide d'une tour de lavage. Le produit en résultant est humide (**Figure I-2a**) ;
 - Un procédé de désulfuration est dit « par voie sèche » lorsque le matériau, sous forme solide, est envoyé dans le foyer de combustion ou positionné sur le trajet du circuit de fumée. Le produit en résultant est sec (**Figure I-2b**) ;
 - Un procédé de désulfuration est dit « par voie semi-sèche » lorsque le matériau en solution est envoyé sous forme de fines gouttelettes sur la fumée qui, sous l'effet de la température élevée de cette dernière, sont séchées en particules solides (séchage par pulvérisation). Le produit en résultant est sec (**Figure I-2c**).



1.1.2. CuO, une phase active pour un procédé de désulfuration régénératif par voie sèche

Parmi les matériaux absorbants et adsorbants de SO_x utilisables en procédé de désulfuration régénératif par voie sèche, se trouvent les oxydes métalliques (MO_x , avec M = métal). La réactivité de ces composés vis-à-vis des SO_x et leur caractère régénérable par voie thermique sous atmosphère inerte (sous diazote) ou réductrice (sous dihydrogène, monoxyde de carbone ou méthane) sont bien connus [8,9] (voir **Section 1.2** pour la phase CuO). Regardons à présent comment le développement de ces matériaux a conduit au choix de l'oxyde de cuivre (CuO) comme solution de désulfuration des fumées de combustion.



Afin de proposer une solution moins coûteuse aux procédés de désulfuration par voie humide à base de solution de chaux et d'ammoniaque, principalement utilisés à l'époque (1960), Bienstock et Field [10] investiguent en 1960 les propriétés de désulfuration d'oxydes métalliques massiques (non supportés), seuls ou mixtes (CuO , CuO-MnO_2 , MnO_2 , Mn_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, Co_2O_4 , NiO , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, Fe_2O_3 , CdO), en configuration lit fixe traversé, à une température comprise entre 130 et 330 °C et avec un flux gazeux de

combustion simulée comprenant 0,3 %vol. de SO₂, 13 %vol. de CO₂, 6 %vol. d'O₂, 6 %vol. d'H₂O, dilués dans N₂. De leur étude, il ressort que les oxydes de manganèse, de cuivre et de cobalt présentent à 330 °C les meilleures capacités d'absorption de SO₂ avec des valeurs de respectivement 610 mgSO₂/gMO_x pour MnO, 560 mgSO₂/gMO_x pour CuO et 470 mgSO₂/gMO_x pour Co₃O₄. En 1969, à la 65^{ème} réunion annuelle de l'AIChE (American Institute of Chemical Engineers), Lowell *et al.* présentent, à partir de données sur la thermodynamique de formation et de décomposition des sulfites-sulfates métalliques, le potentiel des oxydes de 47 éléments chimiques, pour une utilisation en procédé de désulfuration régénératif (étude publiée plus tard en 1971 [11]). Selon divers critères, tels qu'une « faible » température de régénération (inférieure à 800 °C), une régénération à l'état d'oxyde MO_x (et non à l'état métallique), de faibles toxicité et pression de vapeur saturante de l'oxyde à température élevée et un faible coût d'utilisation, 16 oxydes ont été sélectionnés : les oxydes de Al, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Ni, Sn, Th, Ti, V, U, Zn, and Zr. De cette étude, Deberry et Sladek [12] décident d'évaluer en 1971, sur une plage de température de 200 à 500 °C, la cinétique d'absorption de SO₂ par les oxydes sélectionnés par Lowell *et al.* [11] en y ajoutant Nb, Sb et Ta. Ils observent alors qu'à des températures supérieures à 400 °C, l'oxyde de cuivre (CuO) possède la plus haute réactivité vis-à-vis de SO₂.

En 1970, afin de diminuer encore plus le coût d'utilisation des absorbants de SO_x grandement étudiés et développés à l'époque, à base de sels de sodium-aluminium ou de CuO massique, McCrea *et al.* [8] évaluent les performances en DeSO_x d'un nouveau procédé utilisant un matériau à base de CuO supporté sur sphères commerciales d'alumine (Al₂O₃), l'adsorbant CuO/Al₂O₃ (à 2,6 et 8,2 %mas. en CuO). Ils réalisent une évaluation des coûts d'investissement dans le cas de l'élimination du SO₂ issu de l'exploitation d'une centrale électrique au gaz naturel de 1 000 MW, avec ce type de matériau. De cette étude, ils en concluent qu'avec sa relative basse température de régénération (425 °C en présence de méthane (CH₄)), sa faible consommation de gaz régénérant (CH₄), sa bonne stabilité physico-chimique au cours de cycles d'adsorption de SO₂ et de régénération (sur 200 cycles) et sa capacité d'adsorption d'environ 70 mgSO₂/g_{adsorbant} (à 350 °C et à saturation de l'adsorbant), l'adsorbant CuO/Al₂O₃ semble économiquement prometteur pour une utilisation dans un procédé de désulfuration à l'échelle industrielle. De là, le développement de matériaux CuO/Al₂O₃ pour l'élimination des SO_x des fumées de combustion, devient source d'intérêt. Au cours des années 1980 à 2000, Yeh *et al.* [13,14] et Centi *et al.* [9,15–19] analysent particulièrement le potentiel en désulfuration de CuO/Al₂O₃ dans un procédé d'élimination combinée de deux types de polluants les SO_x et les oxydes d'azote (NO_x, avec X = 1 ou 2) des fumées de combustion. Ils mettent alors en avant l'efficacité de l'adsorbant CuO/Al₂O₃ à éliminer SO₂ à plus de 90 % et ceci dans une plage de température d'utilisation de 300 à 500 °C, températures en adéquation avec les conditions thermiques des fumées de combustion.

En 2013, dans leur revue sur l'adsorption de SO_x par les oxydes métalliques, Mathieu *et al.* [20] soulignent le caractère prometteur des Silices à Mésoporosité Organisée (SMO) comme support d'oxydes métalliques. En effet, les SMO, comme celles de type structural MCM-41 [21], KIT-6 [22] et SBA-15 [23], ont l'avantage d'avoir :

- Des propriétés texturales favorables à la mise en place d'une réactivité surfacique importante par l'octroi d'une bonne dispersion de la phase active supportée, couplée à une accessibilité aisée, à savoir :
 - De larges pores : 2 à 30 nm ;
 - Un volume poreux important : 1 à 2 cm³/g ;
 - Une surface spécifique élevée : supérieure à 800 m²/g ;
- Une relative inertie réactionnelle vis-à-vis des SO_x du support silicique qui est propice à une complète restitution du SO₂ piégé lors de la régénération de l'adsorbant ;
- Une résistance thermique (à minima jusqu'à 800 °C [24]) en adéquation avec les conditions thermiques des fumées de combustion et les températures de régénération des oxydes métalliques.

Les autres supports grandement étudiés [20] comme l'alumine et les charbons actifs, présentent quant-à-eux, certaines faiblesses :

- L'alumine possède une surface spécifique modérée (150 à 400 m²/g [25,26]) et nécessite, de par sa réactivité vis-à-vis des SO_x, une température de régénération élevée (environ 700 °C sous N₂ [27]) afin de pouvoir récupérer la totalité du SO₂ piégé ;
- Les charbons actifs peuvent se voir perdre une partie de leurs carbones de structure lors de la régénération de l'adsorbant à haute température. En effet, Tseng *et al* [28] ont observé que lors de la régénération d'un adsorbant à base de cuivre supporté sur charbon actif entre 260 et 480 °C sous gaz inerte N₂, des émanations de monoxyde et de dioxyde de carbone se produisent, celles-ci étant issues de la décomposition de complexes carbone-oxygène se trouvant à la surface du support carboné.

Les premiers essais en DeSO_x avec un adsorbant à base d'oxyde de cuivre supporté sur SMO sont réalisés en 2012 dans les laboratoires encadrant cette thèse avec Mathieu *et al.* [29]. Avec un adsorbant composé dans un premier temps de 7,2 %mas. de CuO et d'un promoteur d'oxydation, l'oxyde de cérium (CeO₂, à 5,2 %mas.) [30], supporté sur une SMO de type MCM-41, ils ont constaté que cet adsorbant CeO₂-CuO/MCM-41 atteint une capacité d'adsorption totale (à saturation de l'adsorbant) de 15 mgSO₂/g_{adsorbant} à 400 °C (après 18 000 s de désulfuration d'un flux gazeux composé de 250 ppmv de SO₂ et 10 %vol. d'O₂ dilués dans N₂, sous un débit de 53 NL/h et une vitesse volumique horaire (VVH) de 25 000 h⁻¹). Par la suite, après ajout de 0,8 %mas. d'un dopant d'adsorption de SO₂, le chlorure de lithium (LiCl) [31], ils observent que la capacité d'adsorption totale de CeO₂-CuO(LiCl)/MCM-41 augmente à 130 mgSO₂/g_{adsorbant}. Cependant, ils remarquent que la présence de LiCl conduit à un effondrement complet de la structure mésoporeuse de l'adsorbant, en raison de la formation de Li₂SiO₃ après régénération (sous N₂ à environ 900 °C), compromettant ainsi la structure du support SBA-15 et donc la stabilité de l'activité en désulfuration de

l'adsorbant. De plus, ils soulignent que la haute température de décomposition des sulfates de lithium Li_2SO_4 et de cérium $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ formés lors de la désulfuration [20] peut être préjudiciable à une restitution complète du SO_2 dans les conditions de température des fumées de combustion.

A la suite des travaux de Mathieu *et al.*, Gaudin *et al.* [32] réalisent en 2015 des essais de désulfuration d'un flux gazeux, avec un adsorbant à 6,7 %mas. de CuO supporté sur une SMO de type KIT-6 [22], un support dont la stabilité thermique et les propriétés texturales sont plus élevées que celles de la MCM-41 [21]. Ils ont également montré que l'ajout de CeO_2 (11,9 %mas.) induit une synergie d'adsorption de SO_2 . En effet l'adsorbant $\text{CeO}_2\text{-CuO/KIT-6}$ présente une capacité dynamique (à 75 ppmv de SO_2 en sortie de lit d'adsorbant) de $40 \text{ mgSO}_2/\text{g}_{\text{adsorbant}}$ à 400°C , contre $9 \text{ mgSO}_2/\text{g}_{\text{adsorbant}}$ pour CuO/KIT-6 et $30 \text{ mgSO}_2/\text{g}_{\text{adsorbant}}$ pour $\text{CeO}_2/\text{KIT-6}$, pour des teneurs en CuO et CeO_2 similaires d'un matériau à l'autre.

Dans les années qui suivirent, Gaudin *et al.* [33–36], Berger *et al.* [37–42] et Cesario *et al.* [43] étudièrent l'activité en adsorption de SO_x d'un matériau à base de CuO (8, 15 et 30 %mas.) supporté sur une SMO de type SBA-15, l'adsorbant CuO/SBA-15 , en mode multicycle (de 3 à 100 cycles d'adsorption-régénération) et/ou multigaz (en présence de CO , CO_2 et de NO_x) en lit fixe traversé (lit de petits granules d'adsorbant de 255 à 350 μm) ou en lit fluidisé (lit de granules d'adsorbant de 1 à 2 mm). Par rapport à la MCM-41, la silice SBA-15 présente des pores d'un diamètre supérieur, de 6 à 10 nm (contre 2 à 3 nm pour la MCM-41), de même qu'une épaisseur de mur supérieure égale à 4 nm (contre 2 nm pour la MCM-41), apportant respectivement un bénéfice quant-à l'incorporation d'une quantité de phase active plus importante et une meilleure résistance mécanique de l'adsorbant. Par rapport à celui de la KIT-6, le protocole de synthèse légèrement plus simple de la SBA-15 permet de faciliter l'élaboration de l'adsorbant à grande échelle. Principal adsorbant de désulfuration à l'étude dans ce manuscrit de thèse, les propriétés physico-chimiques et les performances en adsorption de SO_x du matériau CuO/SBA-15 sont spécifiquement discutées ci-après, respectivement dans la **Section 1.2** et la **Section 1.3**.

1.2. Propriétés physico-chimiques de l'adsorbant de SO_x CuO/SBA-15

L'adsorbant de SO_x CuO/SBA-15 est composé d'une phase CuO , active en désulfuration, supportée sur une SMO de type SBA-15. La phase active CuO joue un double rôle dans la capture de SO_2 [20], elle est dite « bifonctionnelle » :

- Elle catalyse la réaction d'oxydation de SO_2 en SO_3 selon l'équation (1) ;



- Elle piège par chimisorption SO_3 pour donner le sulfate de cuivre (CuSO_4) selon l'équation (2).



Une fois sulfaté CuO peut être régénéré par décomposition de CuSO_4 à haute température :

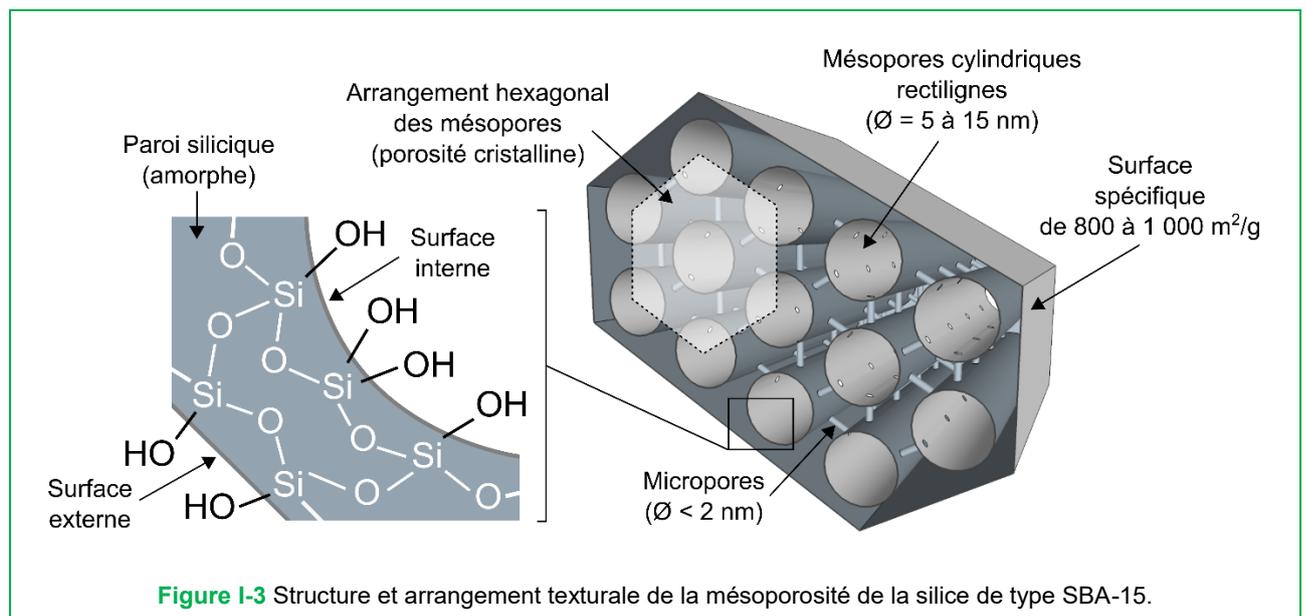
- Sous gaz inerte comme le diazote N_2 , la décomposition de CuSO_4 s'effectue alors à partir d'une température de $550\text{ }^\circ\text{C}$ [44,45] selon les équations (3) et (4) ;



- Sous gaz réducteur, comme le dihydrogène (H_2), la température de décomposition de CuSO_4 peut être abaissée en dessous de $375\text{ }^\circ\text{C}$ et la réduction s'effectue selon l'équation (5) [8,27,46–50]. Dans ces conditions, l'état réduit (Cu) dans lequel est retrouvé la phase active CuO nécessite une ré-oxydation (avant ou pendant l'étape d'adsorption) pour retrouver la forme oxyde et ainsi l'activité de la phase active.

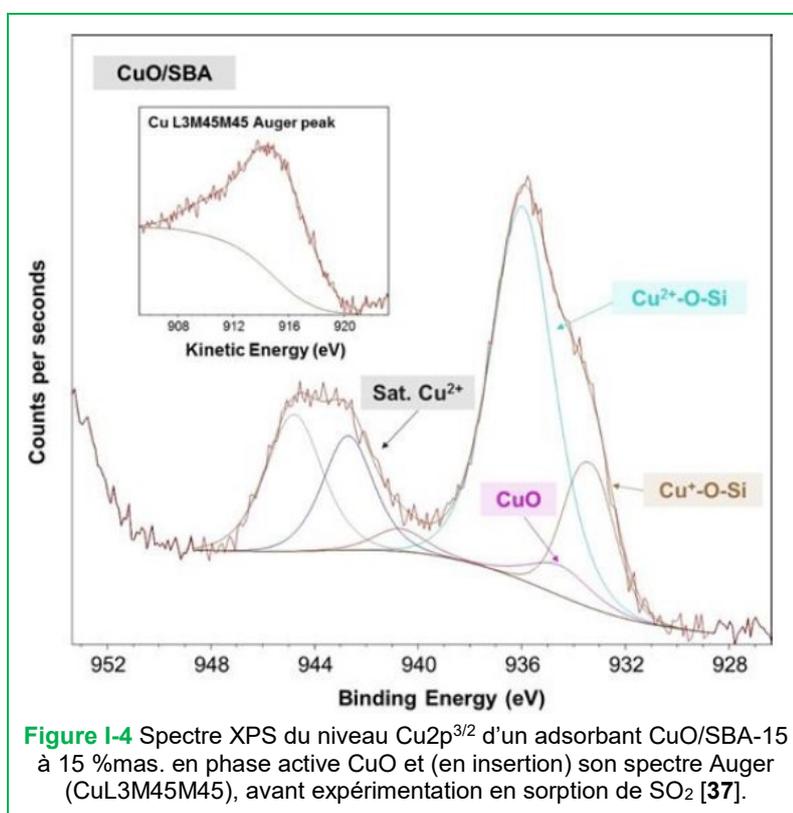


Le support utilisé, la SMO de type SBA-15 présente une paroi amorphe composée d'atomes de silicium Si et d'oxygène O, formant des ponts siloxanes Si-O-Si, qui délimitent des pores de taille régulière et dont l'agencement spatial est ordonné [23]. Cette porosité, dépendante des conditions de synthèse [51], comprend des mésopores cylindriques de 5 à 15 nm de diamètre, organisés selon un arrangement hexagonal 2D de groupe d'espace $P6mm$, et des micropores de diamètre inférieur à 2 nm, interconnectant les mésopores. Il en résulte un volume poreux d'environ $1\text{ cm}^3/\text{g}$ et une surface spécifique de 800 à 1 000 m^2/g . La surface externe des particules et interne des pores sont couvertes de groupements silanol Si-OH qui confèrent au matériau un caractère hydrophile (Figure I-3).



Plusieurs méthodes peuvent être employées pour réaliser le dépôt de la phase active CuO sur le support SBA-15. Nous trouvons l'imprégnation humide en phase aqueuse [33], ou organique (avec le méthanol, [33]), l'imprégnation à humidité naissante [33,52,53], l'incorporation par échange d'ion [33,52], l'incorporation par broyage à l'état solide [34,54] et l'incorporation solide-solide [40,55]. En comparant ces diverses méthodes, Gaudin *et al.* [33] et Berger *et al.* [40] ont montré que l'imprégnation par voie humide (en phase aqueuse) permet d'obtenir de manière simple et efficace une bonne dispersion de la phase active CuO, jusqu'à des teneurs d'environ 30 %mas. et de générer des adsorbants CuO/SBA-15 avec des performances en DeSO_x intéressantes (performances discutées ci-après). Cette méthode a donc été utilisée pour la synthèse des adsorbants CuO/SBA-15 utilisés au cours de la thèse (dont le protocole est décrit en **Section 1** du **Chapitre II**).

Du point de vue des interactions entre la phase active et le support, de nombreux auteurs [36,37,56–61] ont montré, en utilisant des techniques de caractérisation, comme les spectrométries infrarouge, ultraviolet-visible et photoélectronique de rayon X (XPS, X-ray Photoelectron Spectrometry), que la phase CuO interagit avec le support silicique pour former des espèces Cu-O-Si. Berger *et al.* [37] ont montré notamment par XPS que pour l'adsorbant CuO/SBA-15 préparé par imprégnation par voie aqueuse (et calciné sous air à 500 °C), la phase active CuO se trouve être en interaction avec la silice SBA-15 sous la forme d'espèces $\text{Cu}^+\text{-O-Si}$ (Cu(I)) et $\text{Cu}^{2+}\text{-O-Si}$ (Cu(II)), cette dernière étant majoritairement présente (**Figure I-4**) et responsable de la coloration verte de l'adsorbant [53,55,57].



1.3. Performances de l'adsorbant CuO/SBA-15 en capture de SO_x

Dans cette section sont discutées les performances en DeSO_x de l'adsorbant CuO/SBA-15 et particulièrement l'influence de paramètres tels que la teneur en phase active CuO présente dans l'adsorbant et les conditions opératoires d'adsorption de SO₂ et de régénération.

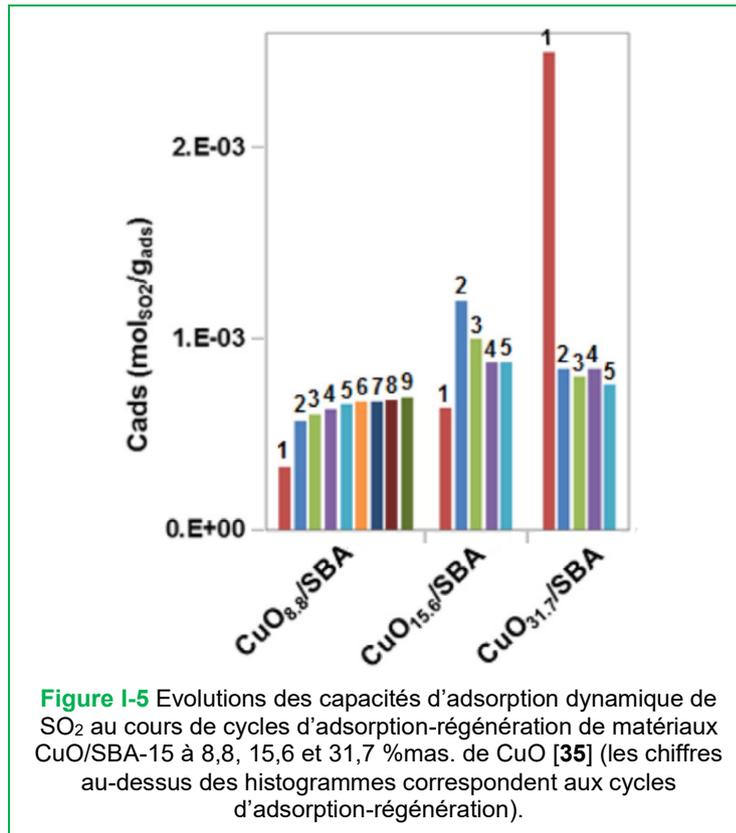
1.3.1. Influence de la teneur en phase active CuO

De nombreux auteurs [17,18,28,35,40,62–66] ont étudié l'influence de la teneur en phase active sur les performances en capture de SO₂ d'adsorbants de type CuO supporté. Quel que soit le support utilisé, Al₂O₃ [17,18,62–66], charbon actif [28], TiO₂ [66], ZrO₂ [66], ou SiO₂ [35,40], les études montrent que pour des conditions données (Tableau I-1) la capacité d'adsorption de SO₂ croît avec la teneur en CuO [17,18,28,66]. Dans certains cas [35,40,62–66], cette capacité d'adsorption atteint une valeur maximale à une teneur en CuO donnée puis diminue à des teneurs plus élevées, révélant ainsi l'existence d'une teneur optimale à laquelle les performances d'adsorption de SO₂ sont maximales.

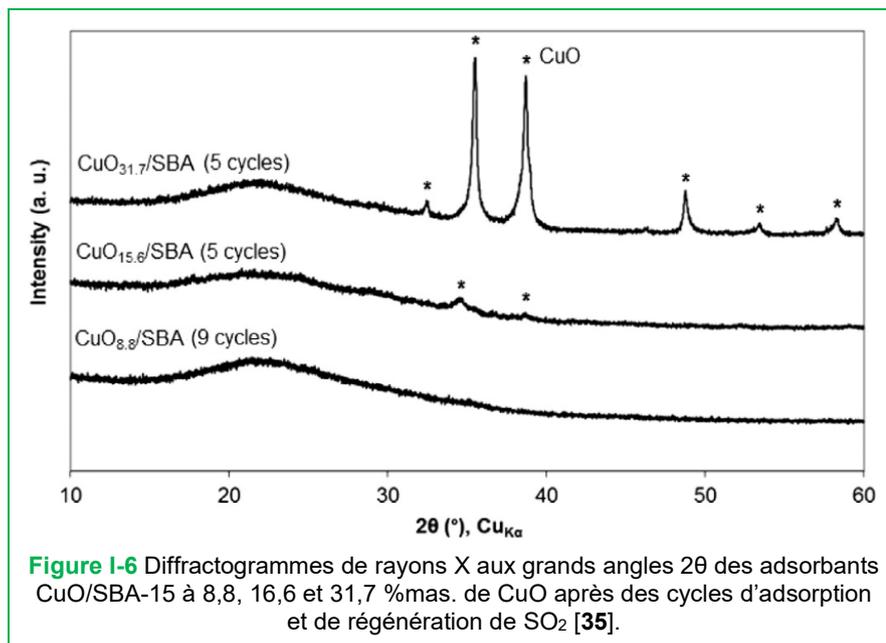
Concernant l'adsorbant CuO/SBA-15, Gaudin *et al.* [35] ont étudié ses performances en adsorption de SO₂ sur plusieurs cycles successifs d'adsorption et de régénération, en considérant des teneurs en phase active CuO de 8,8, 15,6 et 31,7 %mas. Ils ont noté qu'au bout de 5 cycles, la meilleure capacité d'adsorption dynamique (lorsque 75 ppmv de SO₂ sont émis en sortie du lit d'adsorbant) est obtenue avec l'adsorbant CuO/SBA-15 à 15,6 %mas en CuO avec une valeur de 55 mg_{SO₂}/g_{adsorbant}. Ils ont également remarqué que cette capacité évolue au cours des cycles et de manière différente selon la teneur en CuO (Figure I-5) :

- Pour la plus faible teneur en CuO (8,8 %mas.), la capacité d'adsorption dynamique croît au cours des cycles, passant de respectivement 26 à 42 mg_{SO₂}/g_{adsorbant}, du cycle 1 à cycle 5 ;
- Pour la teneur moyenne en CuO (15,6 %mas.), après un saut du cycle 1 à 2 de 44 à 95 mg_{SO₂}/g_{adsorbant}, la capacité d'adsorption dynamique diminue jusqu'à 55 mg_{SO₂}/g_{adsorbant} au cycle 5 ;
- Pour la teneur la plus forte en CuO (31,7 %mas.), après une forte capacité d'adsorption dynamique au cycle 1 de 202 mg_{SO₂}/g_{adsorbant}, celle-ci chute fortement au cycle 2 à 50 mg_{SO₂}/g_{adsorbant} pour rester constante jusqu'au cycle 5.

Concernant la perte de capacité au cours des cycles pour les adsorbants à moyenne (15,6 %mas.) et forte (31,7 %mas.) teneurs en CuO, ils estiment qu'elle est liée principalement à l'évolution de la dispersion de la phase active CuO sur le support qui décroît au cours des cycles.



Ils ont également observé en Microscopie Electronique en Transmission (MET), après expérimentation, la formation de particules de CuO (de taille micrométrique) dans l'adsorbant CuO/SBA-15 à 31,7 %mas.. Un phénomène qu'ils ont également observé en diffraction de rayons X (DRX) (**Figure I-6**), avec l'apparition de pics de diffraction relatifs à la phase CuO, intenses et fins à forte teneur en CuO (31,7 %mas.), soulignant la formation de larges particules cristallines de CuO.

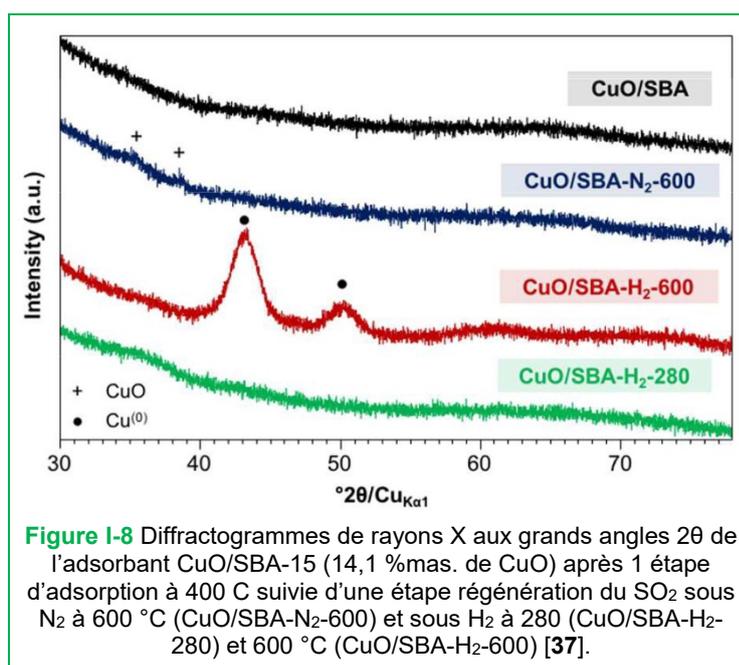
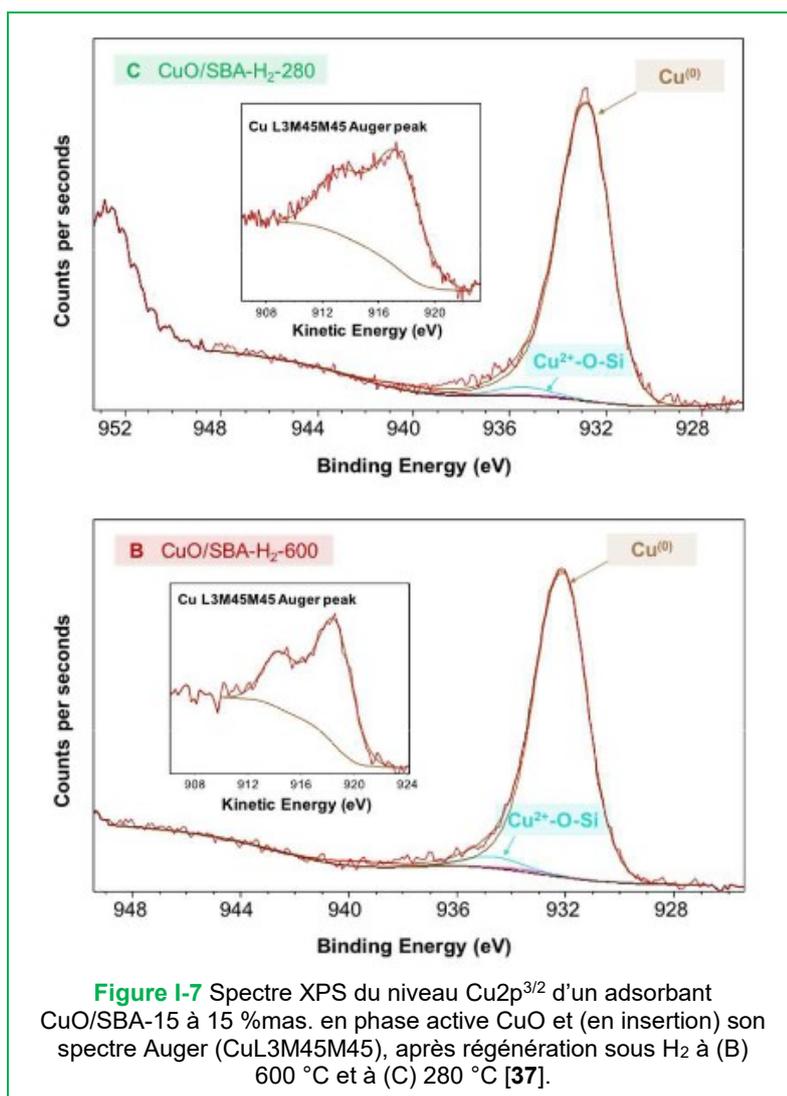


Ils supposent ainsi qu'une migration et coalescence de la phase active s'effectuent progressivement au cours des cycles, qui s'accroissent avec la teneur en CuO et entraînent une diminution de la réactivité de l'adsorbant CuO/SBA-15 vis-à-vis de la capture de SO₂. Au cours de sa thèse, Marc Berger [37,40] a abouti lui aussi aux mêmes observations.

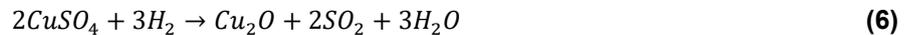
1.3.2. Influence des conditions de régénération sous atmosphère réductrice

Le dihydrogène est connu pour avoir un fort pouvoir réducteur. La régénération réductrice sous H₂ a grandement été utilisée dans les systèmes DeSO_x en fonctionnement multicycle [27,46,48,49]. Une régénération sous H₂ induit une décomposition complète et rapide de CuSO₄ à partir d'une température de 280 °C (contre 550 °C sous gaz inerte N₂) et avec une faible consommation de gaz réducteur [40]. Ainsi, afin de bénéficier de ces avantages, la régénération réductrice sous H₂ a principalement été employée dans les études menées au cours de cette thèse.

L'impact des conditions de régénération sous H₂ (température, teneurs en H₂ et durée), sur les performances de l'adsorbant CuO/SBA-15, l'évolution de la nature des espèces cuivriques supportées et la stabilité de leur dispersion, ont été étudiées par Berger *et al.* [37,38]. Sur un adsorbant CuO/SBA-15 à 15 %mas. en CuO régénéré après une étape d'adsorption de SO₂ à 400 °C [37], ils ont montré par analyse XPS qu'un traitement régénérant sous H₂ mène à la formation majoritaire d'espèces cuivriques métalliques Cu(0) (**Figure I-7**), attribuées à la réduction complète du sulfate de cuivre formé lors de l'adsorption de SO₂ (équation (5)). Ils ont également noté, après 3 cycles successifs d'adsorption-régénération, qu'une régénération à 600 °C implique une agglomération de la phase active plus importante qu'à 280 °C (pics de diffraction de RX des phases Cu ou CuO seulement observables à 600 °C, **Figure I-8**), qui se traduit par une perte des propriétés structurales (volume poreux) et des capacités d'adsorption de SO₂ dynamiques à 75 ppmv (7 mg_{SO₂}/g_{adsorbant} à 600 °C contre 29 mg_{SO₂}/g_{adsorbant} à 280 °C) de l'adsorbant. En appliquant une température de régénération de 400 °C, identique à celle de l'adsorption (mode isotherme), Berger *et al.* [38] n'ont remarqué aucune variation significative des propriétés texturales et des capacités d'adsorption de SO₂ dynamiques de l'adsorbant CuO/SBA-15 au bout de 8 cycles (comparativement à une régénération à 300 °C en rampe). Ils soulignent de plus que ce fonctionnement isotherme apporte un bénéfice non négligeable sur la durée de régénération de l'adsorbant (divisée par 4) et facilite la mise en œuvre du procédé de désulfuration cyclique. Lors de la diminution de la teneur en H₂ du flux de régénération de 0,5 à 0,1 %vol. [38], ils ont pu mettre en avant qu'une régénération à forte teneur en H₂ (0,5 %vol.) est préférable (durée de régénération 7 fois plus courte) pour obtenir une durée de régénération en adéquation avec un fonctionnement cyclique.



Outre la présence de phase active sous forme Cu(0), Berger *et al.* [38] ont également observé en DRX, la présence de la phase Cu(I) sous forme Cu₂O après régénération sous H₂ à 400 °C, qu'ils expliquent par la réduction partielle du cuivre sulfaté sous le flux réducteur H₂ suivant l'équation de réaction (6), comme le montre l'étude la décomposition de CuSO₄ sous H₂ réalisée par Jacinto *et al.* [67].



1.3.3. Influence des conditions d'adsorption

a. Température

Tout comme pour la teneur en phase active CuO, l'influence de la température de la phase d'adsorption sur les performances en DeSO_x de plusieurs adsorbants à base de CuO supporté a également été étudiée. Que ce soit sur Al₂O₃ [18,27], charbon actif [28], TiO₂ [66], ZrO₂ [66], SiO₂ [39], une augmentation de la capacité d'adsorption de SO₂ avec la température est observée dans la majorité des cas (Tableau I-1). Pour un adsorbant CuO/SBA-15 à 15 %mas. de CuO, Berger *et al.* [39] révèlent que la capacité d'adsorption dynamique à 75 ppmv de SO₂ passe de 25 mg_{SO₂}/g_{adsorbant} à 350 °C, à 35 mg_{SO₂}/g_{adsorbant} à 400 °C et à 49 mg_{SO₂}/g_{adsorbant} à 450 °C, au bout de 10 cycles d'adsorption/régénération.

Tableau I-1 Performances en DeSO_x d'adsorbants à base de CuO supporté, en fonction de la température.

Teneur en CuO (%mas.)	Support	Conditions d'adsorption-régénération	Température (°C)	Capacités d'adsorption de SO_2 ($\text{mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{adsorbant}}^a$)	Réf.
8	Al_2O_3	Adsorption : Gaz : 1 000 ppmv SO_2 dans air	250	58	[27]
			350	102	
			450	112	
			500	177	
3,8	Charbon actif	Adsorption : Gaz : 400 ppmv SO_2 , 7,7 %vol. O_2 dans N_2 (flux de 42 NL/h, VVH de 63 840 h^{-1})	100	16	[28]
			150	15	
			200	15	
			250	24	
15	TiO_2	Adsorption : Gaz : 3 600 ppmv SO_2 dans N_2 (flux de 6 NL/h)	100	0,6	[66]
			200	1,2	
			300	4,8	
			400	29	
15	ZrO_2		100	1,2	
			200	2,4	
			300	7,2	
			400	12	
15	SiO_2 (SBA-15)	Adsorption : – Gaz : 250 ppmv SO_2 , 10 %vol. O_2 dans N_2 (flux de 14 NL/h, VVH de 25 000 h^{-1}) – Durée : 10 800 s	350	25 ^{bc}	[39]
			400	35 ^{bc}	
			450	49 ^{bc}	
		Régénération : – Température : isotherme à l'adsorption – Gaz : 0,5 %vol. H_2 dans N_2 (flux de 13 NL/h, VVH de 25 000 h^{-1})			

^a Sauf indication contraire, capacité d'adsorption totale (sur toute la durée d'adsorption ou à saturation de l'adsorbant)

^b Capacité d'adsorption dynamique lorsque 75 ppmv de SO_2 est mesuré en sortie du lit d'adsorbant

^c Après 3 cycles d'adsorption-régénération

b. Durée

Concernant l'influence de la durée d'adsorption, Berger *et al.* [39] montrent qu'une diminution de la durée d'adsorption (de 10 800 à 1 800 s à 400 °C ou de 10 800 à 3 200 s à 450 °C) amoindrit le phénomène de blocage partiel des mésopores de l'adsorbant, observé après expérimentation. De plus, ils constatent qu'une

longue durée d'adsorption (10 800 s) induit une augmentation progressive de la capacité d'adsorption au cours des cycles, alors que pour des durées inférieures (1 800 et 3 200 s) elle reste constante (**Tableau I-2**).

Tableau I-2 Performances en DeSO_x d'adsorbants à base de CuO supporté, en fonction de la durée d'adsorption.

Teneur en CuO (%mas.)	Support	Conditions d'adsorption-régénération	Durée (s)	Capacités d'adsorption de SO ₂ (mg _{SO₂} /g _{adsorbant} ^a)	Réf.
15	SiO ₂ (SBA-15)	Adsorption :	1 800	35 ^b - 35 ^c	[27]
		- Température : 400 °C	10 800	72 ^b - 92 ^c	
		- Gaz : 250 ppmv SO ₂ , 10 %vol. O ₂ dans N ₂ (flux de 14 NL/h, VVH de 25 000 h ⁻¹)			
		Régénération :			
		- Température : isotherme à l'adsorption			
		- Gaz : 0,5 %vol. H ₂ dans N ₂ (flux de 13 NL/h, VVH de 25 000 h ⁻¹)			
		Adsorption :	3 200	55 ^b - 55 ^c	[28]
		- Température : 450 °C	10 800	71 ^b - 98 ^c	
		- Gaz : 250 ppmv SO ₂ , 10 %vol. O ₂ dans N ₂ , (flux de 14 NL/h, VVH de 25 000 h ⁻¹)			
		Régénération :			
		- Température : isotherme à l'adsorption			
		- Gaz : 0,5 %vol. H ₂ dans N ₂ (flux de 13 NL/h, VVH de 25 000 h ⁻¹)			

^a Sauf indication contraire, capacité d'adsorption totale (sur toute la durée d'adsorption)

^b Capacité d'adsorption totale sur la durée, au 1^{er} cycle d'adsorption-régénération

^c Capacité d'adsorption totale sur la durée, au 9^e cycle d'adsorption-régénération

c. Vitesse volumique horaire du flux gazeux

La vitesse volumique horaire (VVH, en h⁻¹) du gaz à traiter est un paramètre qui représente la vitesse de passage du flux gazeux à travers le lit d'adsorbant et peut varier en fonction des conditions d'évacuation des systèmes de combustion produisant les fumées. Comme attendu, Berger *et al.* [39] ont observé qu'en faisant varier la VVH de 18 000 à 100 000 h⁻¹, la capacité dynamique d'adsorption de SO₂ de CuO/SBA-15 (à 15 %mas. de CuO) diminue de 54 à 14 mg_{SO₂}/g_{adsorbant}. En effet en augmentant la vitesse du flux gazeux à travers le lit, le temps de contact entre la phase active et SO₂ s'en trouve réduit, limitant ainsi la réaction de sulfatation de CuO (**Tableau I-3**).

Tableau I-3 Performances en DeSO_x d'adsorbants à base de CuO supporté, en fonction de la vitesse volumique horaire (VVH) du flux gazeux à traiter.

Teneur en CuO (%mas.)	Support	Conditions d'adsorption	VVH (h ⁻¹)	Capacités d'adsorption de SO ₂ (mgSO ₂ /g _{adsorbant} *)	Réf.
15	SiO ₂ (SBA-15)	- Température : 400 °C - Gaz : 250 ppmv SO ₂ , 10 %vol. O ₂ dans N ₂ (flux de 14 NL/h) - Durée : variable	18 000	54	[39]
			25 000	47	
			50 000	23	
			100 000	14	

* Capacité d'adsorption dynamique lorsque 75 ppmv de SO₂ est mesuré en sortie du lit d'adsorbant après une adsorption

d. Composition gazeuse du flux à traiter

Centi *et al.* [18] et Gavaskar *et al.* [64] ont analysé l'impact de la variation de la teneur en SO₂, de 1 000 à 3 300 ppmv dans le flux gazeux à traiter, sur les performances en DeSO_x d'un adsorbant CuO/Al₂O₃. Ils ont observé que la capacité d'adsorption totale de SO₂ (i.e. à saturation de l'adsorbant) augmente avec la teneur en SO₂ (**Tableau I-4**). Berger *et al.* [39] ont remarqué ce même comportement avec l'adsorbant CuO/SBA-15 après 10 cycles d'adsorption/régénération avec un flux de 250 à 750 ppmv de SO₂. Ils expliquent cette augmentation de la capacité d'adsorption totale de SO₂ par une plus forte probabilité de contact entre le gaz SO₂ et la phase active lorsque la teneur en polluant augmente. Cependant, ils ont pu noter que la capacité d'adsorption dynamique à 75 ppmv est, quant-à-elle, indépendante de la teneur en SO₂, celle-ci restant constante à environ 30 mgSO₂/g_{adsorbant}, quelle que soit la teneur en SO₂. Concernant l'influence de la teneur de gaz autre que SO₂, Berger *et al.* n'ont pas observé de dépendance de la capacité d'adsorption de SO₂ de CuO/SBA-15 en faisant varier la teneur en O₂ dans le flux gazeux de 1 à 50 %vol. [39]. Dans l'étude de l'influence de la présence de gaz tels que CO, CO₂, NO et NO₂ [42], Berger *et al.* ont également noté que la présence de CO et CO₂ (**Tableau I-4**) n'avait pas d'influence sur la capacité d'adsorption de SO₂ dynamique, qui reste aux alentours de 50 mgSO₂/g_{adsorbant}, mais que la présence de NO et NO₂ (200 ppmv) induit une augmentation jusqu'à environ respectivement 60 et 70 mgSO₂/g_{adsorbant} (**Tableau I-4**). Cette promotion de l'activité de capture de SO₂ de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de NO et NO₂ est expliquée par une réaction de synergie entre SO₂ et NO₂ adsorbés sur la phase active, qui va favoriser sa sulfatation. En effet, Liu *et al.* [68] ont montré que la coadsorption de NO₂ et de SO₂ sous forme de sulfites, sur une surface d'oxydes métalliques (CaO, Fe₂O₃, ZnO, MgO, Al₂O₃, TiO₂, et SiO₂) peut entraîner la dimérisation de NO₂ en N₂O₄ grâce à l'action catalytique des espèces S(VI) adsorbées. Puis l'autoionisation de N₂O₄ en espèces NO⁺ NO₃⁻ conduit à l'oxydation des sulfites en sulfates, en engendrant des espèces NO⁺ NO₂, donnant lieu ainsi à une deuxième voie de sulfatation de la phase active.

Tableau I-4 Performances en DeSO_x d'adsorbants à base de CuO supporté, en fonction de la composition gazeuse du flux gazeux à traiter.

Teneur en CuO (%mas.)	Support	Conditions d'adsorption-régénération	Teneur (ppmv)	Capacités d'adsorption de SO ₂ (mgSO ₂ /g _{adsorbant} ^a)	Réf.
4,2	Al ₂ O ₃	Adsorption : - Température : 350 °C - Gaz : SO ₂ variable, 3 %vol. O ₂ dans He (flux de 12 NL/h) - Durée : 7 500 s	SO₂ :		[18,64]
			1 500	29	
			2 500	41	
			3 300	52	
15	SiO ₂ (SBA-15)	Adsorption : Température : 400 °C Gaz : SO ₂ concentration variable, 10 %vol. O ₂ dans N ₂ (flux de 14 NL/h) Durée : 10 800 s Régénération : - Température : 400 °C - Gaz : 0,5 %vol. H ₂ dans N ₂ (flux de 14 NL/h)	SO₂ :		[39]
			250	72 ^b	
			450	80 ^b	
			750	90 ^b	
15	SiO ₂ (SBA-15)	Adsorption : - Température : 400 °C - Gaz : 250 ppmv SO ₂ , 10 %vol. O ₂ , CO, CO ₂ , NO, NO ₂ dans N ₂ (flux de 14 NL/h) Régénération : - Température : 400 °C - Gaz : 0,5 %vol. H ₂ dans N ₂ (flux de 14 NL/h)	SO₂ référence :		[42]
			250	55 ^c	
			+ CO (seul) :		
			180	49 ^c	
			+ CO₂ (seul) :		
			40 000	50 ^c	
			+ NO (seul) :		
			200	59 ^c	
+ NO₂ (seul) :					
200	68 ^c				

^a Sauf indication contraire, capacité d'adsorption totale (sur toute la durée d'adsorption ou à saturation de l'adsorbant)

^b Après 1 cycle d'adsorption-régénération

^c Capacité d'adsorption dynamique lorsque 75 ppmv de SO₂ est mesuré en sortie du lit d'adsorbant et après 5 cycles d'adsorption-régénération

Présente dans leur composition et dépendante, comme les autres constituants, de la nature du combustible brûlé (fioul, charbon, gaz naturel) et des conditions de combustion [69,70], la vapeur d'eau peut représenter 5 à 10 %vol. des fumées de combustion (**Tableau I-5**). Dans le cadre de ses travaux de thèse [40], Marc Berger a entrepris des essais préliminaires pour examiner les performances en DeSO_x de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau. Il a ainsi constaté que la capacité d'adsorption en SO₂ de l'adsorbant CuO/SBA15 s'en trouvait diminuée au cours des cycles et a ainsi soulevé l'importance d'approfondir les

recherches pour comprendre les phénomènes responsables de cette perte de performance et trouver une solution pour lever ce verrou technologique.

Tableau I-5 Compositions gazeuses typiques des fumées de combustion du fioul, du charbon et du gaz naturel [69,70] (valeurs exprimées en volume).

Composant	Fioul	Charbon	Gaz naturel
SO ₂	150 - 400 ppm	1800 ppm	< 10 ppm
O ₂	4 - 8 %	3 - 4 %	12 - 15 %
H ₂ O	8 - 10 %	5 - 7 %	7 - 10 %
CO	400 - 1 000 ppm	< 100 ppm	< 5 ppm
CO ₂	9 - 12 %	12 - 15 %	3 - 5 %
NO _x	100 - 200 ppm	500 ppm	50 ppm
N ₂	75 - 76 %	75 - 80 %	74 - 80 %

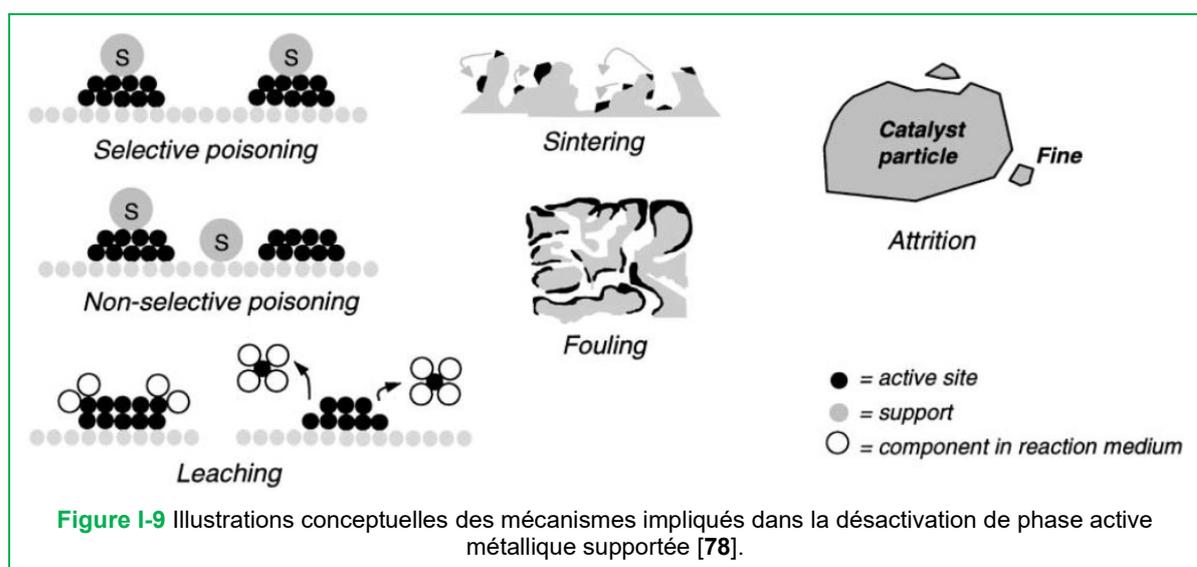
2. Impacts de la présence de vapeur d'eau sur l'activité de matériaux à base d'oxyde métallique supporté

Dans cette section, nous allons discuter des effets de la vapeur d'eau sur les performances en DeSO_x d'adsorbants, mais également sur l'activité de matériaux aux caractéristiques physico-chimiques très proches de celles du matériau CuO/SBA-15 : les catalyseurs hétérogènes métalliques supportés [71–73]. Matériaux solides, ces derniers se définissent par au moins une phase active métallique, sous forme pure (Pt, Fe, Co, Ag...) ou oxydée (V₂O₅, CuO, W₂O₃, MgO, MoO₃, Cr₂O₃...), dispersée sur un support poreux ou non (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, MgO, charbon actif...) et dont l'action est d'accélérer et/ou de réorienter la cinétique de réaction de réactifs se trouvant en phase gazeuse ou liquide, sans que cette phase active solide soit détruite. D'après la littérature discutée ci-après, la vapeur d'eau peut agir sur l'activité de matériaux à base de métaux supportés (adsorbants et/ou catalyseurs hétérogènes métalliques) de deux manières différentes et étonnement antagonistes, à savoir : par désactivation du matériau et /ou par promotion de l'activité. A notre connaissance une seule étude a mis en évidence la désactivation en désulfuration par la vapeur d'eau de matériaux adsorbants à base de phase actives métalliques supportées [74]. Dans cette section, l'état de l'art se focalise donc particulièrement sur des études traitant de la désactivation par la vapeur d'eau de matériaux utilisés en catalyse.

2.1. Désactivation

De par leur utilisation dans de nombreux procédés industriels en raffinerie, pétrochimie, chimie, production d'énergie et systèmes de dépollution, les catalyseurs hétérogènes métalliques supportés ont fait l'objet de nombreuses études, aussi bien vis-à-vis de leurs performances et mode d'action [71–73], que de leur désactivation [75–81]. Ainsi, les 6 principaux mécanismes physico-chimiques définis pour expliquer la désactivation de ces matériaux peuvent être utilisés pour comprendre la désactivation de tout matériau à base de phase métallique supportée, comme les adsorbants de SO_x . Dépendant de facteurs tels que la température, la nature de la phase active métallique, du support et des réactifs de la phase fluide (gaz ou liquide), ces mécanismes sont illustrés en **Figure I-9** et définis comme suit :

- **Le frittage** : de nature thermique, il se caractérise par une perte de surface active par migration et coalescence de la phase active ;
- **L'empoisonnement** : de nature chimique, il provoque un blocage des sites actifs par réaction avec les impuretés, les réactifs de la phase fluide, voir également avec les produits de réaction ;
- **Les réactions fluide/solide ou solide/solide** : de nature chimique, elles amènent à une transformation de la phase active en phase inactive ou en espèces volatiles (lixiviation) par réaction avec la phase fluide, le support ou les promoteurs ;
- **L'encrassement** : de nature mécanique, il se traduit par un dépôt à l'état solide d'espèces de la phase fluide sur la surface de la phase active ;
- **L'attrition et l'écrasement** : de nature mécanique, ils entraînent respectivement une perte de matière par impact entre les particules de catalyseur et un effondrement de la structure poreuse du catalyseur.



De par les observations recueillies par Gaudin *et al.* [34,35] et Berger *et al.* [37–40] sur leurs travaux en DeSO_x avec l'adsorbant CuO/SBA-15, qui mettent notamment en avant un phénomène d'agglomération de la phase active CuO après les tests de désulfuration (discuté ci-après) et d'après la littérature, nous allons nous focaliser dans la suite de ce chapitre, sur la désactivation en présence de vapeur d'eau provoquée par les mécanismes de **frittage** et d'**empoisonnement**.

2.1.1. Frittage

La phase active des adsorbants de SO_x à base d'oxydes métalliques supportés [9,20] et des catalyseurs hétérogènes métalliques supportés [72,82,83] est dispersée à la surface du support sous la forme d'une fine couche homogène composée de petits amas d'atomes ou de particules métalliques (cristallites) en interaction ou non avec le support. Cependant, sous l'influence de facteurs (définis ci-après), ces particules peuvent migrer et croître, diminuant ainsi la surface active exploitable et par conséquent la réactivité du matériau. Deux principaux mécanismes peuvent être à l'origine de la croissance des particules métalliques supportés [75–77,81,84] (Figure I-10) :

- La **migration atomique** : elle engage un détachement d'atomes ou de clusters d'atomes (petits amas d'atomes) des cristallites, qui vont migrer à la surface du support pour rejoindre en dernier lieu les cristallites plus grosses (mûrissement d'Ostwald).
- La **migration des cristallites** : elle implique une migration des particules métalliques entières (cristallites) à la surface du support, suivie d'une agglomération et d'une coalescence.

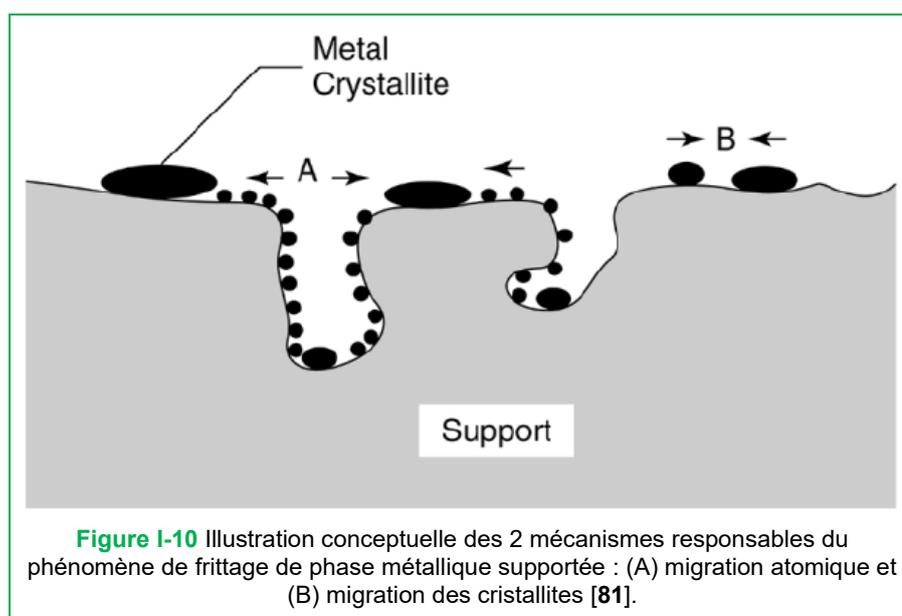


Figure I-10 Illustration conceptuelle des 2 mécanismes responsables du phénomène de frittage de phase métallique supportée : (A) migration atomique et (B) migration des cristallites [81].

A noter : L'ensemble de ces mécanismes de migration sont communément englobés sous l'appellation « frittage », cependant cette utilisation du terme est différente de l'utilisation habituelle, qui se réfère à

l'agglomération et liaison de particules par contact physique. Dans ce manuscrit, lors de son emploi, le terme frittage se rapportera à tout processus menant à un changement de la distribution en taille des particules métalliques de phase active supportées.

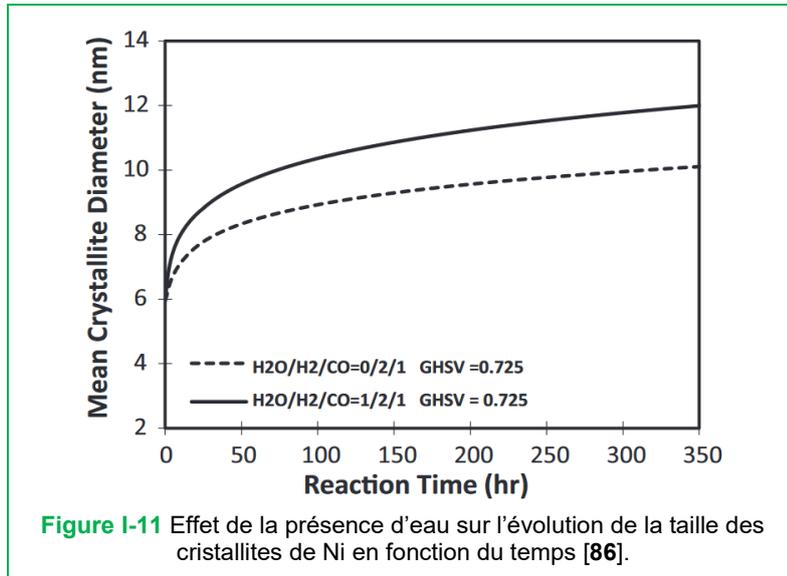
De nombreux facteurs physico-chimiques peuvent affecter le phénomène de frittage de la phase active métallique [81], à savoir :

- **La température** : le frittage augmente exponentiellement avec la température. Son énergie d'activation peut varier de 30 à 150 kJ/mol et va diminuer avec l'augmentation de la quantité de phase active métallique ;
- **La composition de l'effluent** : le frittage est plus élevé pour les métaux nobles (Au, Ag, Pt, Pd, Rh...) dans O₂ que dans H₂ et est plus important pour les métaux de base dans H₂ que dans N₂ ;
- **La nature de la phase active métallique** : le frittage va dépendre de la volatilité de l'oxyde métallique correspondant et de la force de son interaction avec le support ;
- **La nature du support** : les interactions entre la phase active métallique et le support étant généralement faibles (énergie de liaison d'environ 5 à 15 kJ/mol), pour un catalyseur donné, le frittage augmente suivant cet ordre : Al₂O₃ < SiO₂ < charbon actif ;
- **La nature des promoteurs** : certains additifs (*i.e.* promoteurs) comme C, O, CaO, BaO, CeO₂, GeO₂, SrO diminuent la mobilité atomique et donc le frittage, d'autres comme Pb, Bi, Cl, F, ou S vont l'augmenter ;
- **La porosité du support** : le frittage est réduit lors de l'utilisation de supports poreux et lorsque les diamètres des cristallites de phase active métallique se rapprochent de ceux des pores.

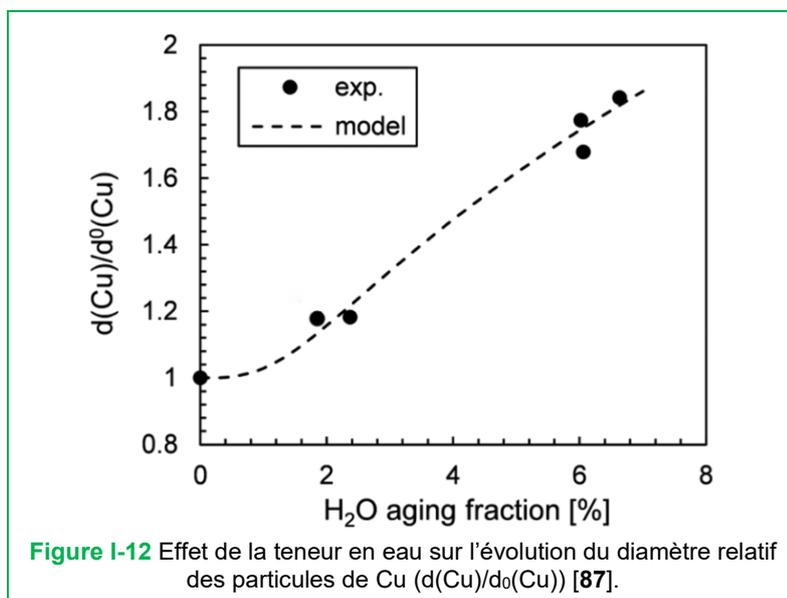
En conditions sèches, nous avons vu (en **Section 1.3.1**) que les travaux en DeSO_x de Gaudin *et al.* [35] et de Berger *et al.* [37,40] avec l'adsorbant CuO/SBA-15, révèlent (**Figure I-6**) un frittage de la phase CuO au cours des tests DeSO_x qui, en fonction de la teneur en phase CuO et des conditions de température de l'étape de régénération, va entraîner une perte des propriétés texturales (surface spécifique, volume poreux) et de performance en désulfuration de l'adsorbant.

La vapeur d'eau s'avère être également un autre paramètre pouvant influencer le taux de frittage des métaux supportés [81,85–87]. Sehested *et al.* [85] ont étudié le frittage du nickel (19,4 %mas. de Ni) supporté sur Al₂O₃, un catalyseur pour procédé de vaporéformage (production de gaz de synthèse riche en dihydrogène par réaction d'hydrocarbures avec la vapeur d'eau). En variant la quantité d'eau (modification du rapport P_{H₂O}/P_{H₂}), ils ont observé à différentes températures (de 500 à 750 °C) que plus P_{H₂O}/P_{H₂} augmente, plus la taille des particules de Ni devient importante et d'autant plus avec la température. Ils justifient ces observations par un changement d'interaction entre le support et la phase active Ni. De même, dans un procédé de

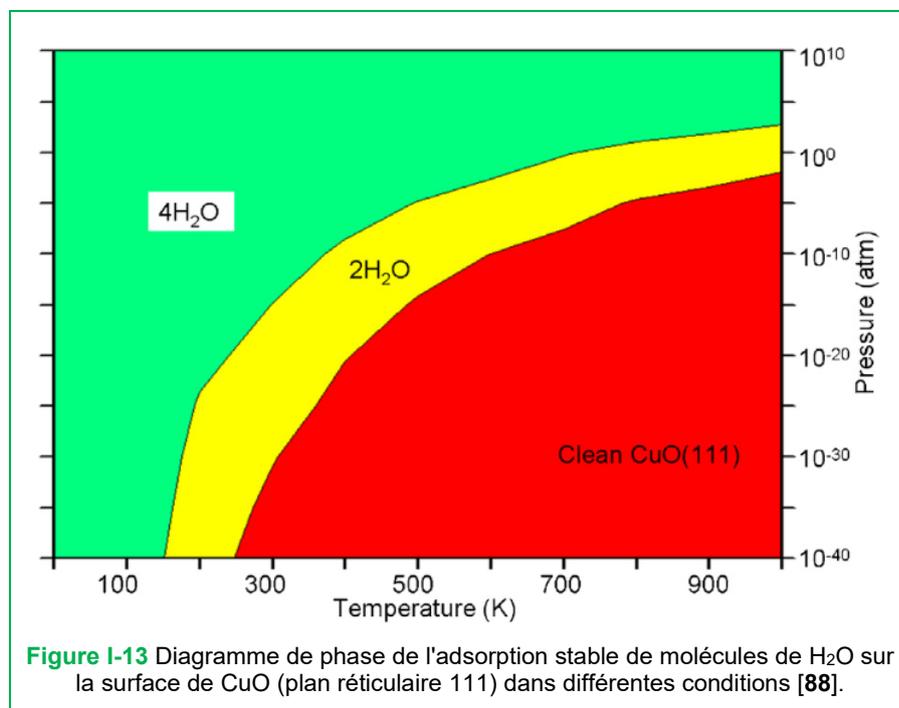
réduction de CO par H₂ (procédé Fischer-Tropsch) avec un catalyseur hétérogène Co/Al₂O₃ (15 %mas. de Co), Sadeqzadeh *et al.* [86] ont modélisé (après expérimentation et observation du catalyseur par DRX et MET) la variation de la taille des particules de cobalt en absence et en présence d'eau au cours du temps à 220 °C. Ils ont noté une augmentation plus importante de la taille moyenne des particules cristallines de Ni en présence d'eau et au cours du temps de réaction (**Figure I-11**).



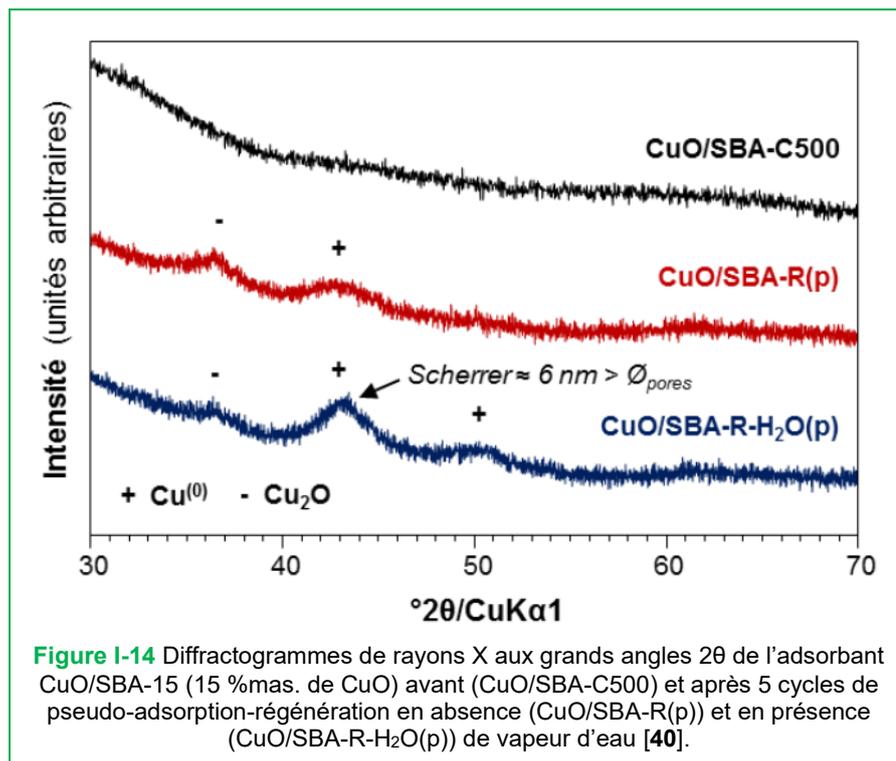
De même, pour un catalyseur commercial de réduction de CO₂ en méthanol à base de cuivre et d'oxyde de zinc supportés sur alumine (Cu/ZnO/Al₂O₃), Prašnikar *et al.* [87] ont observé une augmentation du diamètre relatif des particules de Cu avec la teneur en vapeur d'eau (de 0 à 7 %vol.) à 240 °C (**Figure I-12**). Ils proposent que l'adsorption d'H₂O sur le cuivre, qui entraîne son hydroxylation, pourrait favoriser la diffusion du cuivre sur le support et donc son frittage.



L'adsorption de la vapeur d'eau à la surface (plan réticulaire (111)) de l'oxyde de cuivre CuO a été étudiée théoriquement par Yu *et al.* [88] à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique de matière condensée à l'échelle de quelques atomes à plusieurs centaines) et de la thermodynamique atomique (une méthode utilisée pour étudier l'effet de l'environnement sur des structures atomiques massives, surfaciques ou des clusters). Ils ont ainsi proposé un diagramme de phase de molécules d'H₂O présentes sur la surface de CuO en fonction de la température et de la pression en vapeur d'eau (**Figure I-13**). On peut ainsi voir qu'il existe trois configurations d'adsorption stables : une surface de CuO propre (dépourvue de molécule d'eau adsorbée), une adsorption de deux molécules d'eau et une adsorption de quatre molécules d'eau. En outre, le diagramme montre que l'eau se désorbera de la surface du CuO à haute température et à faible pression d'H₂O.



Au cours de sa thèse, Marc Berger [40] a réalisé une étude préliminaire pour évaluer l'impact de la présence de vapeur d'eau sur l'évolution des propriétés structurales (paramètre de maille) et texturales (surface spécifique, volume poreux) du support SBA-15 et de l'adsorbant CuO/SBA-15 (à 15 %mas. de CuO) lors de cycles de « pseudo-adsorption de SO₂ » (sans la présence de SO₂ mais avec 10 %vol. d'O₂ et 5 %vol. d'H₂O dans N₂) et régénération (avec 0,5 %vol. d'H₂ dans N₂) à 400 °C. Il a été observé que la présence de vapeur d'eau n'impacte aucunement les propriétés structurales et texturales du support SBA-15, contrairement à celles de l'adsorbant CuO/SBA-15. En effet, la présence de pic de DRX relatifs à la phase CuO plus intenses et une perte de volume poreux après test en présence de vapeur d'eau (**Figure I-14**), soulignent un phénomène de frittage des particules de CuO, frittage plus important en présence de vapeur d'eau, avec des particules de taille supérieure au diamètre des mésopores.

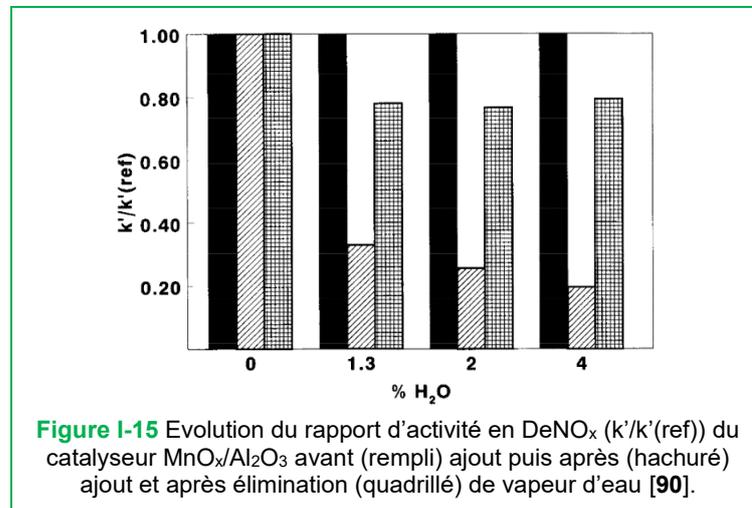


2.1.2. Empoisonnement

Les poisons sont définis comme des substances pouvant induire une réduction partielle ou totale de l'activité du catalyseur ou de l'adsorbant, de par leur interaction avec la phase active. Ils vont être spécifiques à la réaction catalysée ou d'adsorption : un poison pour une réaction ne le sera pas nécessairement pour une autre [76–80]. L'empoisonnement peut être classé comme "réversible" ou "irréversible". Dans le premier cas, les poisons sont faiblement liés à la phase active et leur simple élimination du flux gazeux permet de récupérer la totalité de l'activité du catalyseur. A l'inverse, dans le second cas, l'interaction des poisons avec la phase active s'accompagne de modifications physico-chimiques de cette dernière, provoquant une désactivation permanente. La vapeur d'eau est considérée comme un poison pour de nombreux catalyseurs hétérogènes métalliques (supportés ou non), qu'ils soient utilisés dans des systèmes de dénitrification (« DeNO_x ») [89–103], de combustion de méthane [104–109], d'oxydation de monoxyde de carbone [107,110,111] ou d'hydrogénation [112,113], mais également pour des adsorbants pour la désulfuration [74,114,115].

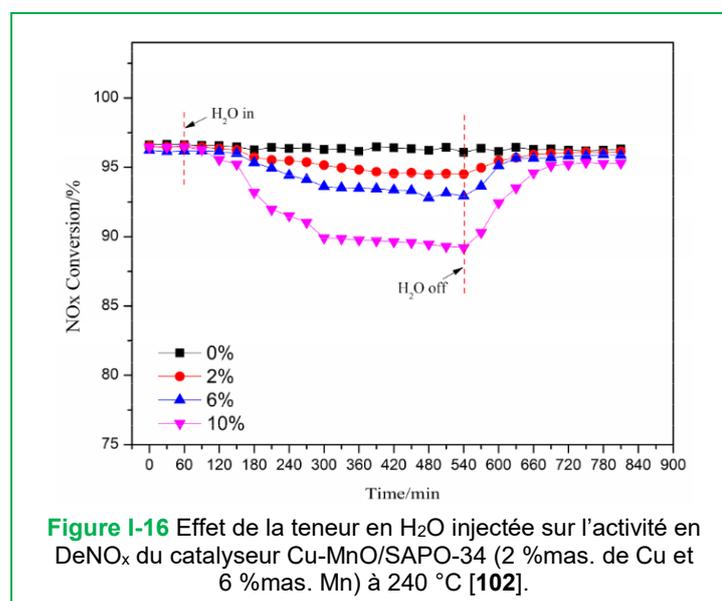
Kijlstra *et al.* [90] ont observé que l'activité initiale en DeNO_x d'un catalyseur MnO_x/Al₂O₃ (2 %mas. de Mn), utilisant l'ammoniac comme réducteur, diminue jusqu' à 80 % en présence de 4 %vol. d'H₂O à 150 °C (**Figure I-15**). Ils constatent que cette perte d'activité est partiellement réversible avec un retour de l'activité à 80 % de celle initiale lorsque l'injection de vapeur d'eau est supprimée. Ils émettent l'hypothèse que la partie de l'activité non récupérée (désactivation irréversible) est due à une adsorption dissociative des molécules d'eau sous forme d'hydroxyles à la surface de la phase active MnO_x, qui va entraîner une inhibition de l'activité catalytique de réduction de MnO₂. Pour la partie de l'activité récupérée (désactivation réversible), ils démontrent (par

désorption programmée en température d'H₂O et NH₃) que celle-ci est due à une adsorption moléculaire compétitive non permanente entre les molécules H₂O et le réducteur NH₃ à la surface de la phase active MnO_x, adsorption en faveur d'H₂O.

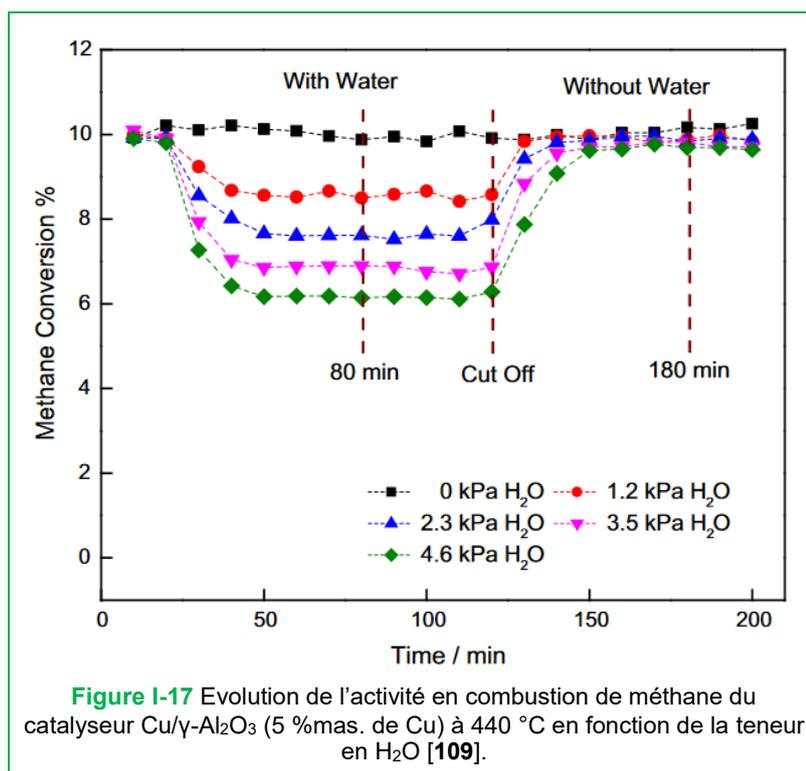


Gholami *et al.* [108] ont répertorié les études sur la désactivation de catalyseurs à base de palladium (Pd) supporté, vis-à-vis de l'oxydation du méthane à basse température. Globalement, il est rapporté que les principaux effets d'H₂O sont : (1) l'inhibition de la réaction par adsorption moléculaire d'H₂O et (2) la désactivation due à la formation de Pd(OH)₂.

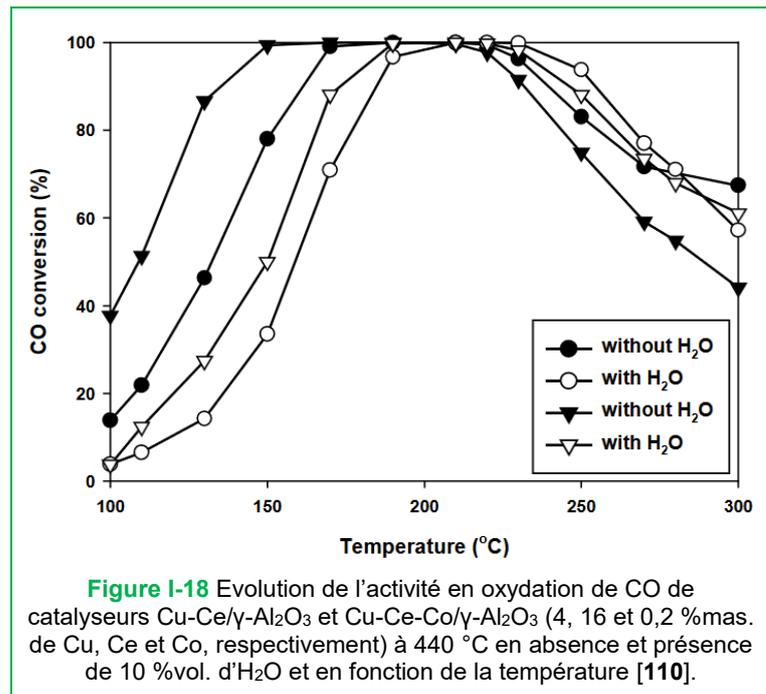
Liu *et al.* [102] ont observé une perte d'activité allant jusqu'à 22 % de l'activité initiale d'un catalyseur de DeNO_x Cu-Mn/SAPO-34 (à respectivement 2 et 6 %mas. de Cu et Mn) en présence de 10 %vol. d'H₂O à 240 °C (**Figure I-16**), dont 4 % est irréversible. Ils expliquent cette désactivation irréversible par la formation d'hydroxydes sur Cu, créés par l'adsorption dissociative des molécules d'eau.



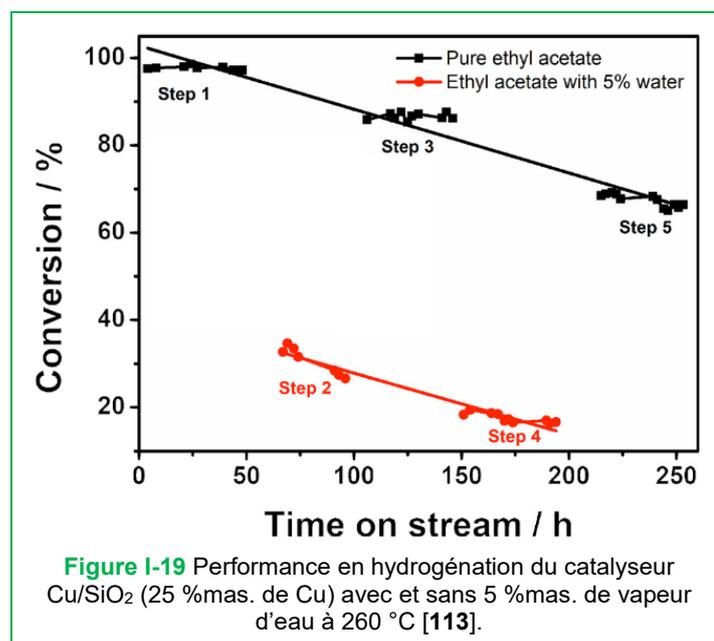
Dans une étude expérimentale et cinétique sur la combustion de méthane en présence de vapeur d'eau avec un catalyseur Cu/ γ -Al₂O₃ (5 %mas. de Cu), Geng *et al.* [109] ont observé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflectance diffuse (DRIFTS : Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy), que la quantité de fonctions hydroxyle à la surface de la phase active de cuivre augmente en présence d'H₂O, pour des teneurs de 1,2 à 4,6 %vol. d'H₂O et à 440 °C. Ils supposent ainsi que ces fonctions hydroxyle, décomposables à 440 °C sont responsables de la désactivation réversible observée, avec une perte de 40 % de l'activité en présence de 4,6 %vol. d'H₂O (**Figure I-17**).



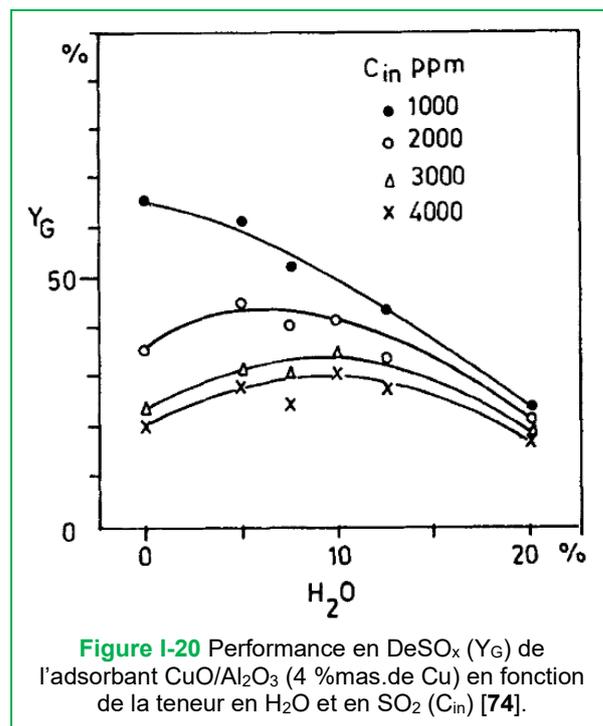
Lors de l'étude de l'impact de la vapeur d'eau sur l'oxydation sélective du CO, de catalyseurs Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ (4 et 16 %mas. de respectivement Cu et Ce) promu ou non au cobalt, Park *et al.* [110] ont montré que l'addition de 10 %vol. d'H₂O dans le flux gazeux à traiter diminue l'activité des catalyseurs par un déplacement de la température T₅₀ (température à laquelle une conversion de 50 % du CO est obtenue) vers les hautes températures (**Figure I-18**). Ils supposent que la diminution de la conversion du CO en présence de vapeur d'eau peut être attribuée au blocage des sites actifs de la phase active Cu-Ce par de l'eau adsorbée et à la formation de complexes CO-H₂O plus difficilement oxydables.



Chen *et al.* [113] ont étudié l'effet de la vapeur d'eau sur les performances d'un catalyseur d'hydrogénation de fonctions ester pour la production d'alcools, à base de cuivre supporté sur silice. Ils ont observé une désactivation partiellement réversible de Cu/SiO₂ (25 %mas. de Cu) en présence de 5 %vol. d'H₂O à 260 °C (**Figure I-19**), avec une baisse d'activité de 88 % dont 28 % est permanente. Par DRIFTS *in situ* et à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory), ils ont pu montrer que la partie réversible de la désactivation du catalyseur est liée à une adsorption compétitive entre H₂O et l'acétate d'éthyle et que la partie non réversible est liée à des phénomènes de croissance des particules, de lixiviation ou d'oxydation de la phase active Cu.



Pour des systèmes de désulfuration, à notre connaissance, seuls les travaux de Laguerie *et al.* [74] relatent une désactivation d'un adsorbant à base de métal supporté, en présence de vapeur d'eau. En étudiant l'effet de la variation de la teneur en H₂O (de 5 à 20 %vol.) sur le rendement en désulfuration d'un adsorbant CuO/Al₂O₃ (4 %mas. de CuO) à 300 °C sur des flux gazeux à traiter de teneurs en SO₂ de 1 000 à 4 000 ppmv (**Figure I-20**), ils ont observé une perte de rendement en DeSO_x pour des concentrations supérieures à 10 %vol. en vapeur d'eau. Cette perte peut atteindre 40 % sous 20 %vol. d'H₂O. Pour expliquer ce phénomène, ils proposent que l'eau interagisse avec la phase active de cuivre sulfatée et le support donnant lieu à des sels hydratés qui vont réduire l'activité de l'adsorbant.



La désactivation par la vapeur d'eau a également été rencontrée sur des systèmes de désulfuration utilisant des zéolithes comme adsorbants. Stenger *et al.* [114] et Rouf *et al.* [115] ont observé en présence de vapeur d'eau, une perte de capacité d'adsorption de SO₂ pour des zéolithes de structure de type MFI (ZSM-5) et/ou MOR (modernite), qu'ils expliquent par une adsorption compétitive entre SO₂ et H₂O à la surface de ces adsorbants.

Le **Tableau I-6** donne un récapitulatif non exhaustif d'observations recueillies sur la désactivation de catalyseurs hétérogènes et d'adsorbants de SO_x à base de cuivre supporté, par un empoisonnement à la vapeur d'eau. Pour résumer, on constate que cet empoisonnement se trouve être lié à une adsorption d'H₂O sur la phase active, qui entraîne des pertes d'activité à des températures inférieures notamment à 300 °C. Ces pertes d'activité réversibles ou partiellement irréversibles sont dues à un blocage des sites actifs par adsorption moléculaire d'H₂O en compétition avec les réactifs et/ou à la formation d'hydroxyles par adsorption dissociative d'H₂O à la surface de la phase active, mais aussi à des phénomènes de frittage, lixiviation ou

Tableau I-6 Récapitulatif non exhaustif d'observations recueillies sur la désactivation de catalyseurs hétérogènes supportés ou d'adsorbants de SO_x à base de cuivre en présence de vapeur d'eau.

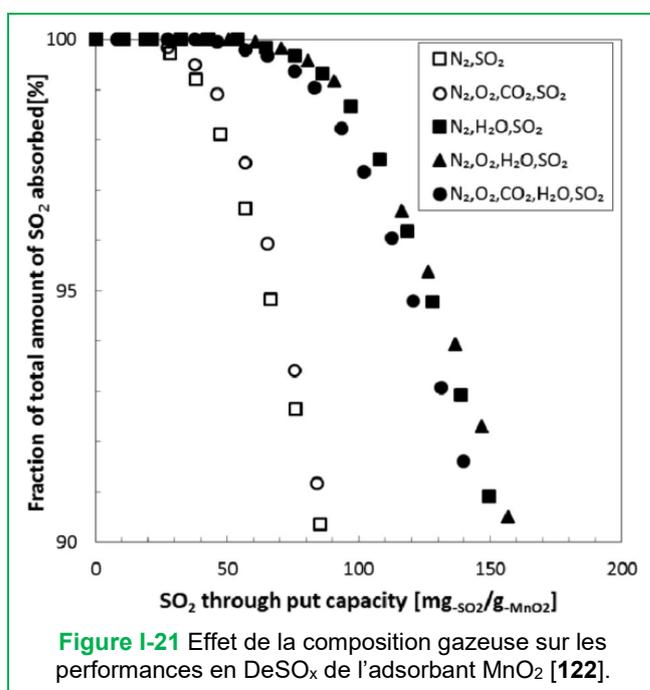
Activité	Matériau	Conditions	Observations	Réf.
DeNO _x	Cu-MFI	<ul style="list-style-type: none"> - H₂O : 3,9 %vol. (dans NO, C₆H₆, 250 ppm SO₂, O₂ et N₂) - Température : 500 °C 	Perte d'activité réversible de 47 % : adsorption moléculaire d'H ₂ O sur les sites actifs	[89]
	CuCoO _x /TiO ₂ (10 %mas. Cu)	<ul style="list-style-type: none"> - H₂O : 5 %vol. (dans NO, CO, O₂ et N₂) - Température : 150 à 300 °C 	Perte d'activité de 33 % à 300 °C : adsorption moléculaire compétitive sur les sites actifs entre H ₂ O et les réactifs (NO et CO), en faveur d'H ₂ O	[94]
	CuO-CeO ₂ /TiO ₂ (2,6 %mas. Cu)	<ul style="list-style-type: none"> - H₂O : 10 %vol. (dans NO, NH₃, O₂ et N₂) - Température : 150 à 450 °C 	<ul style="list-style-type: none"> - En dessous de 300 °C, perte d'activité : adsorption moléculaire compétitive sur les sites actifs entre H₂O et NH₃, en faveur d'H₂O - Au-dessus de 300 °C, gain d'activité : inhibition de l'oxydation de NH₃ (qui est présente en absence d'H₂O) 	[95,98]
	CuO-CeO ₂ /TiO ₂ (2,3 %mas. Cu)	<ul style="list-style-type: none"> - H₂O : 10 %vol. (dans NO, NH₃, O₂, 200 ppm SO₂ et N₂) - Température : 250 et 300 °C 	<ul style="list-style-type: none"> - Perte d'activité réversible de 10 % à 250 °C : adsorption moléculaire compétitive sur les sites actifs entre H₂O et NH₃, en faveur d'H₂O - Pas de perte d'activité à 300 °C : adsorption moléculaire compétitive sur les sites actifs entre H₂O et NH₃, en faveur de NH₃ 	[99]
	Cu-Mn/SAPO-34 (2 %mas. Cu)	<ul style="list-style-type: none"> - H₂O : 2 à 10 %vol. (dans NO, NH₃, O₂, 500 ppm SO₂ et N₂) - Température : 180, 240 et 300 °C 	<ul style="list-style-type: none"> - Perte d'activité partiellement réversible de 22 % (4 % d'irréversibilité) à 10 %vol. d'H₂O et 300 °C : - Réversibilité : adsorption moléculaire compétitive sur les sites actifs entre H₂O et NH₃, en faveur d'H₂O - Irréversibilité : formation d'hydroxyles à la surface de la phase active (par adsorption dissociative d'H₂O) 	[102]
Combustion CH ₄	Cu/γ-Al ₂ O ₃ (5 %mas. Cu)	<ul style="list-style-type: none"> - H₂O : 1,2 à 4,6 %vol. (dans CH₄, O₂, et N₂) - Température : 440 °C 	Perte d'activité réversible de 40 % à 4,6 %vol. d'H ₂ O : formation d'hydroxyles sur Cu (par adsorption dissociative d'H ₂ O)	[109]
Oxydation CO	Cu-Ce/γ-Al ₂ O ₃ (4 %mas. Cu)	<ul style="list-style-type: none"> - H₂O : 10 %vol. (dans CO, O₂, H₂ et N₂) - Température : 100 à 300 °C 	Déplacement de la température de conversion T ₅₀ vers les hautes températures : blocage des sites actifs par adsorption moléculaire d'H ₂ O et formation de complexes CO-H ₂ O difficile à oxyder	[110]
	CuO/CeO ₂ (10 %mas. CuO)	<ul style="list-style-type: none"> - H₂O : 10 %vol. (dans CO, O₂, H₂ et N₂) - Température : 100 à 300 °C 	Perte d'activité : blocage des sites actifs par adsorption moléculaire d'H ₂ O	[111]
Hydrogé- nation	Cu/SiO ₂ (25 %mas. Cu)	<ul style="list-style-type: none"> - H₂O : 5 %vol. (dans acétate d'éthyle et H₂) - Température : 260 °C 	<ul style="list-style-type: none"> - Perte d'activité partielle de 88 % dont 28 % permanent : - Réversibilité : adsorption moléculaire compétitive sur les sites actifs entre H₂O et l'acétate d'éthyle, en faveur d'H₂O - Irréversibilité : frittage, lixiviation et oxydation de Cu 	[113]
DeSO _x	CuO/Al ₂ O ₃ (4 %mas. CuO)	<ul style="list-style-type: none"> - H₂O : 5 à 20 %vol. (dans 1 000 à 4 000 ppm SO₂, NO₂, CO₂ et N₂) - Température : 300 °C 	Perte d'activité de 40 % à 20 %vol. d'H ₂ O : hydratation du support Al ₂ O ₃ et des sulfates de cuivre	[74]

oxydation de la phase Cu. On constate également que la réversibilité de la désactivation n'est pas toujours étudiée et qu'elle dépend des conditions opératoires (température, composition de la phase gaz...).

2.2. Promotion d'activité

En opposition à son effet désactivant, la vapeur d'eau peut également promouvoir l'activité d'adsorbants de SO_2 [74,116–123].

Outre un effet négatif à des teneurs en eau supérieures à 10 %vol., Laguerie *et al.* [74] ont également observé une promotion de 5 à 10 % du rendement de désulfuration de l'adsorbant $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 300 °C pour une concentration en vapeur d'eau inférieure à 10 %vol. (**Figure I-20**) et une teneur en SO_2 inférieure à 1 000 ppm. Pour expliquer cet effet promoteur, les auteurs proposent (par analogie à la corrosion des métaux qui est accélérée en présence de vapeur d'eau) que l'oxydation de SO_2 est favorisée en présence de vapeur d'eau et par conséquent la sulfatation de CuO. Osaka *et al.* [122] ont également étudié l'impact de la présence de vapeur d'eau sur l'activité en DeSO_x d'un matériau composite à base de MnO_2 déposé sur substrat d'alumine en nid d'abeille. Ils ont pu observer un doublement de la capacité d'adsorption de SO_2 à la percée (lorsque SO_2 commence à être détecté en sortie du système de capture) à environ $60 \text{ mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{MnO}_2}$ à 200 °C en présence de 6 %mas. d' H_2O (**Figure I-21**). Ils expliquent cette amélioration de la capture de SO_2 , par la présence de sulfite H_2SO_3 (produit de réaction entre H_2O et SO_2) qui va favoriser la vitesse de sulfatation de la phase active MnO_2 .



De même, Dathe *et al.* [117,118] suggèrent, à l'aide d'expérimentations en XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), que l'augmentation de la capacité d'adsorption de SO_2 d'un adsorbant à base de baryum

(Ba) et CuO supporté sur Al₂O₃ en présence de 10 % de vapeur d'eau à 250 °C, est liée à la formation d'acide sulfurique (H₂SO₄), dont la stabilité va faciliter le transport des espèces soufrées vers le cœur des phases actives Ba et CuO et donc leur sulfatation.

Le **Tableau I-7** fait un récapitulatif non exhaustif d'observations recueillies sur la promotion de l'activité d'adsorbants de SO_x à base de phases métalliques supportées en présence de vapeur d'eau. De manière générale, on constate que la vapeur d'eau peut agir de manière positive sur la sulfatation d'oxydes métalliques en promouvant l'oxydation de SO₂ par formation d'acide sulfureux et/ou sulfurique.

Tableau I-7 Récapitulatif non exhaustif d'observations recueillies sur la promotion de l'activité d'adsorbants de SO_x à base de phases métalliques supportées en présence de vapeur d'eau.

Adsorbant	Conditions	Observations	Réf.
CuO/Al ₂ O ₃ (4 %mas. CuO)	- H ₂ O : > 10 %vol. (avec 2 000 à 4 000 ppm SO ₂ , O ₂ , CO ₂ dans N ₂) - Température : 300 °C	Gain de 5 à 10 % du rendement de désulfuration par une meilleure oxydation de SO ₂	[74]
MnO ₂ /Al ₂ O ₃	- H ₂ O : 6 %mas. (avec 100 ppm SO ₂ , O ₂ , CO ₂ dans N ₂) - Température : 200 °C	Doublement de la capacité d'adsorption à la percée par formation de sulfite H ₂ SO ₃	[122]
Ba/CuO-Al ₂ O ₃	- H ₂ O : 10 %vol. (dans 10 ppm SO ₂ , NO ₂ , CO ₂ , NO ₂ et He) - Température : 250 °C	Gain d'activité par formation de H ₂ SO ₄ , favorisant la sulfatation des phases actives Ba et CuO	[117,118]
CaO/Al ₂ O ₃	- H ₂ O : 10 % (dans 50 ppm SO ₂ , O ₂ , CO ₂ et He) - Température : 250 °C	Gain de capacité par une meilleure diffusion des espèces sulfates vers le cœur de la phase active en présence d'H ₂ O	[119]
V ₂ O ₅ /Charbon actif	- H ₂ O : 6 à 13 % (dans 1600 ppm SO ₂ , O ₂ , CO ₂ et N ₂) - Température : 150 °C	Gain d'activité par formation de H ₂ SO ₄ dans la porosité de l'adsorbant	[120]

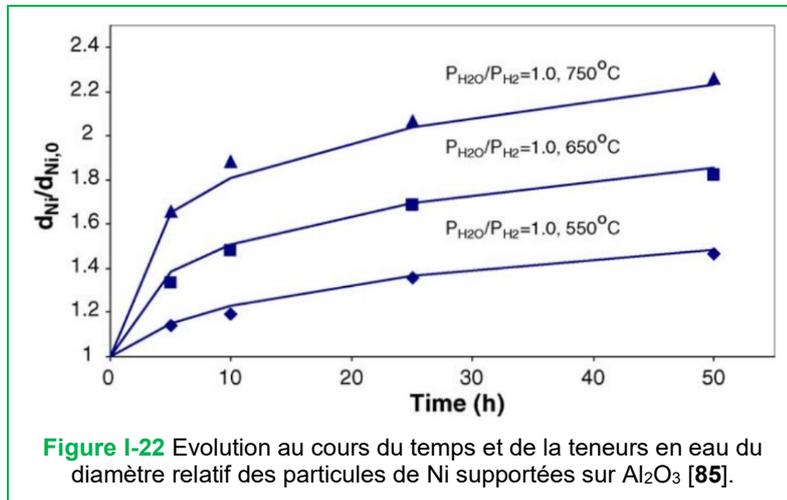
3. Moyens pour lutter contre les effets négatifs induits par la vapeur d'eau

Pour pallier les effets négatifs de la présence de vapeur d'eau, sur l'activité de l'adsorbant CuO/SBA-15 et particulièrement ceux liés aux phénomènes de frittage et/ou d'empoisonnement de la phase active, des stratégies peuvent être mises en place.

3.1. Migration et coalescence de la phase active

Il a été vu précédemment que le frittage de phases métalliques supportées peut être influencé par de nombreux facteurs comme la température, la composition de l'effluent, la nature de la phase active métallique, les promoteurs et le support (nature chimique et porosité). Les nombreux résumés des expériences réalisées sur la désactivation de catalyseurs métalliques [75–78,80,81,124,125], ont montré que le taux de frittage est

fortement influencé par la température. Sehested *et al.* [85] ont ainsi observé que le frittage du nickel supporté sur Al_2O_3 devient plus important avec l'augmentation de la température de 500 à 750 °C (**Figure I-22**). Ainsi, une diminution de la température du procédé de désulfuration peut être une première stratégie pour minimiser le phénomène de frittage.



La deuxième stratégie pouvant être utilisée pour minimiser le phénomène de frittage serait l'optimisation de la teneur en phase active CuO. En effet, comme discuté précédemment en **Section 1.3.1**, Gaudin *et al.* [35] (**Figure I-6**) ont observé en DRX qu'une diminution de la teneur en phase active CuO de l'adsorbant CuO/SBA-15 à 8 %mas. permet d'accroître la stabilité de sa dispersion sur le support au cours de cycles d'adsorption-régénération de SO_x en conditions sèches. Une solution qui pourrait être appliquée en conditions humides.

La troisième stratégie pour maîtriser le frittage serait d'allier la phase active CuO à un autre hétéroélément métallique tel que l'oxyde de cérium, qui a un point de fusion plus élevé [78,126,127]. En effet, il n'est pas illogique de penser que la diffusion des espèces à l'état solide soit plus rapide lorsque la température d'utilisation est plus proche de celle du point de fusion de la phase active (plus la température augmente plus la mobilité des atomes augmente). Les températures dites de Hüttig et Tamman, directement liées à la température de fusion (T_{Fusion}), sont un moyen de connaître la température à laquelle le frittage de phases métalliques solides peut se produire. Tout d'abord, lorsque la température de Hüttig est atteinte, les atomes de surface et plus particulièrement au niveau des défauts, deviennent mobiles. Ensuite, lorsque la température de Tamman est atteinte, les atomes de la masse présentent une mobilité. Enfin, à la température de fusion, la mobilité est si élevée qu'un comportement en phase liquide est observé. Même si en réalité, la température à laquelle une phase solide devient mobile dépend de plusieurs facteurs tels que la texture, la taille et la morphologie des particules métalliques, il est recommandé par la littérature [78,127] d'utiliser les relations semi-empiriques suivantes pour calculer les températures de Hüttig et de Tamman, équations (7) et (8) respectivement :

$$T_{Hüttig} = 0,3 \times T_{Fusion} \quad (7)$$

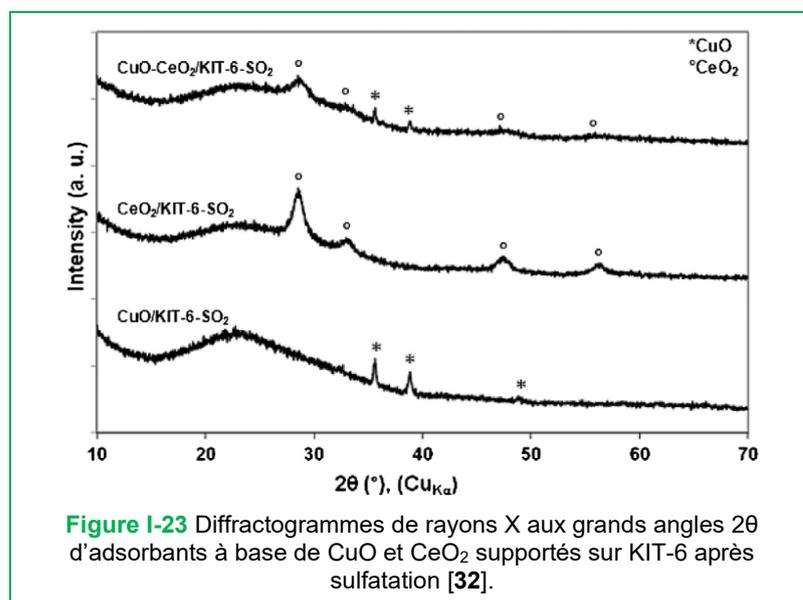
$$T_{Tamman} = 0,5 \times T_{Fusion} \quad (8)$$

Le **Tableau I-8** rassemble les températures de fusion de Hüttig et de Tamman des composés métalliques à base de Cu observés dans l'adsorbant CuO/SBA-15 lors de son étude par Gaudin *et al.* [33–36] et Marc Berger *et al.* [37–39,42].

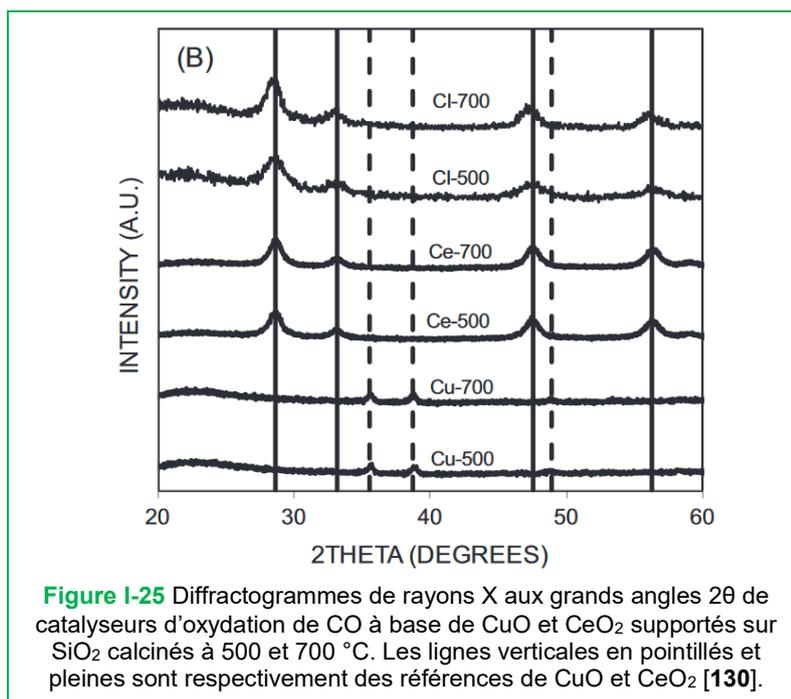
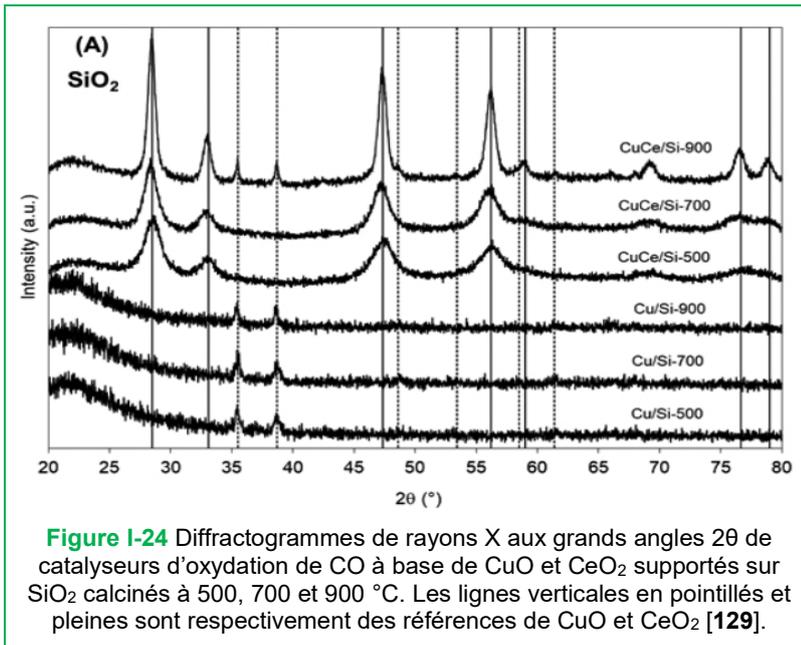
Tableau I-8 Températures de fusion [128], de Hüttig et de Tamman de quelques composés métalliques.

Composé	Température de fusion (°C)	Température de Hüttig (°C)	Température de Tamman (°C)
Cu	1084	325	542
CuO	1227	368	614
Cu ₂ O	1244	373	622

Même si leur étude sur les performances en désulfuration de l'adsorbant CuO/KIT-6 (à 6,7 %mas. de CuO) a été réalisée en conditions sèches, outre une promotion de l'activité en désulfuration (discuté ci-après en **Section 3.2**), Gaudin *et al.* [32] ont mis en évidence l'effet bénéfique sur la stabilité de la dispersion de la phase CuO, de l'ajout de l'hétéroélément cérium sous sa forme oxyde CeO₂ (11,9 %mas. de CeO₂). La caractérisation par DRX après test DeSO_x à 400 °C des adsorbants CuO/KIT-6, CeO₂/KIT-6 et CeO₂-CuO/KIT-6 (**Figure I-23**), montre en effet la présence de pics de diffraction relatifs à la phase CuO, moins intenses pour l'adsorbant CeO₂-CuO/KIT-6 que pour l'adsorbant CuO/KIT-6, traduisant potentiellement une meilleure dispersion des particules de CuO en présence de CeO₂ et donc un frittage de la phase active moins conséquent lors des tests DeSO_x.

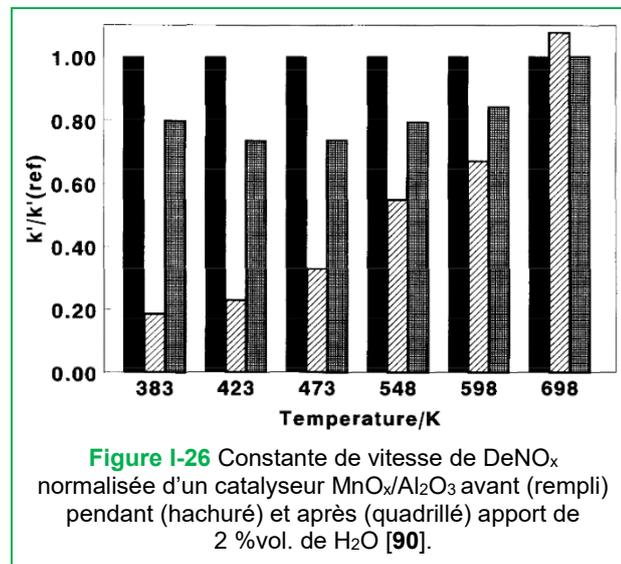


Alvarez *et al.* [129] et Aguila *et al.* [130] et ont également souligné, par analyse en DRX, pour des catalyseurs d'oxydation de CO à base de CuO et CeO₂ supportés sur SiO₂, une amélioration de la dispersion de la phase CuO en présence de CeO₂ et ce, même après un traitement thermique de calcination à 700 °C du précurseur de CeO₂ (le nitrate de cérium hexahydraté). En effet, les pics de diffraction caractéristiques de la phase cristalline CuO (lignes verticales en pointillées sur les spectres de DRX, **Figure I-24** et **Figure I-25**) se trouvent être absents des spectres de DRX des catalyseurs calcinés à 500 et 700 °C, traduisant ainsi une dispersion du cuivre sous forme de particules hautement dispersées, de très petite taille ou amorphes.



3.2. Empoisonnement

Une première solution pour minimiser les effets néfastes de l'empoisonnement par la vapeur d'eau sur l'activité de phases actives métalliques supportées, serait l'optimisation de la température de traitement. Kijlstra *et al.* [90] montrent qu'une augmentation de la température permet de diminuer la désactivation réversible et permanente du catalyseur de DeNO_x MnO_x/Al₂O₃ jusqu'à obtenir une activité inchangée à 425 °C (698 k) après ajout de 2 %vol. de vapeur d'eau (**Figure I-26**). Ils expliquent ces observations par une réduction de l'adsorption d'H₂O et par une décomposition des hydroxyles qui est favorisée avec l'augmentation de la température.



Accroître l'activité de la phase active en présence de vapeur d'eau par l'ajout d'hétéroéléments pourrait être une deuxième stratégie. Dans leur revue sur la tolérance qu'ont les catalyseurs de DeNO_x à se désactiver en présence de vapeur d'eau, Kim et Nam [91] soulignent que l'ajout de l'hétéroélément manganèse (sous sa forme oxyde Mn₃O₄) à un catalyseur InO/Al₂O₃ (rapport de masse Mn₃O₄/InO inconnu), permet de minimiser en présence de vapeur d'eau (8 %vol.), la perte d'activité de 10 % par rapport à celle obtenue sans vapeur d'eau, une perte d'activité qui atteint 55 % avec un catalyseur InO/Al₂O₃ ne contenant pas de Mn₃O₄.

Une résistance à la présence de vapeur d'eau a également été observée par Wang *et al.* [131] pour la réduction de NO avec un catalyseur In/H-ZSM-5, auquel a été ajouté l'hétéroélément fer, sous sa forme oxyde Fe₂O₃ (avec un rapport en masse In : Fe₂O₃ : H-ZSM-5 de 1 : 4 : 20). Ils montrent que la perte d'activité obtenue à 600 °C en présence de vapeur d'eau (3,3 %vol.) s'élève à 25 % de l'activité sans vapeur d'eau pour le catalyseur avec Fe₂O₃ contre 35 % pour celui sans Fe₂O₃.

Pour un catalyseur au palladium supporté sur alumine Pt/Al₂O₃, utilisé pour l'oxydation du méthane, Liu *et al.* [132] indiquent que l'ajout des hétéroéléments nickel (sous forme NiO) et magnésium (sous forme MgO) améliore l'activité du catalyseur Pt/Al₂O₃ en présence de vapeur d'eau (4 %vol.) de par la formation de

spinelles NiAl_2O_4 et MgAl_3O_4 qui entraînent une suppression de la formation de $\text{Pd}(\text{OH})_2$ qui se produit en conditions humides.

Sous sa forme oxyde CeO_2 , l'hétéroélément cérium possède la capacité de générer des atomes d'oxygène très mobiles dans la structure et donc facilement disponibles pour les réactions catalytiques, par auto-réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} (équation (9)) :



L'ajout de cet oxyde pourrait donc faciliter davantage la réaction d'oxydation de SO_2 en SO_3 catalysée par CuO . En effet, comme observé par Gaudin et al. [32] et d'autres auteurs [133–135], la présence des deux oxydes CuO et CeO_2 peut conduire à une activité supérieure à celles des oxydes seuls, respectivement en désulfuration et en catalyse. Avec sa capacité à stabiliser la phase CuO à la surface de matériaux siliciques dans des conditions de température élevées [32,129,130], son potentiel à promouvoir la sulfatation de CuO [32,136–139], l'ajout de l'hétéroélément cérium semble être une stratégie prometteuse pour inhiber la désactivation par frittage et empoisonnement de la phase active à base de cuivre de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau.

L'utilisation de l'hétéroélément étain (sous forme SnO_2) peut être également intéressante pour promouvoir l'oxydation de SO_2 , surtout en présence de CeO_2 . En effet, pour un catalyseur d'oxydation de CO à base de CuO supporté sur CeO_2 , Chen *et al.* [140] montre que l'incorporation d'étain au support CeO_2 ($\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ avec $1-x = 0,1 - 0,5$) permet d'augmenter l'activité du catalyseur de 40 % par rapport à celle du catalyseur sans étain. SnO_2 est en effet, un matériau pouvant également servir de réservoir à oxygène, comme CeO_2 , de par sa capacité d'auto-réduction, comme l'élément cérium.

Conclusion

Des études précédentes ont permis de développer l'adsorbant de SO_x CuO/SBA-15 pour une utilisation dans un procédé de désulfuration régénératif par voie sèche, de fumées de combustion. Cet adsorbant a été optimisé en conditions sèches. Cependant, inhérent à la composition des fumées de combustion, la vapeur d'eau peut induire des changements aussi bien positifs que négatifs vis-à-vis des propriétés de capture de SO_x de CuO/SBA-15. En effet, l'état de l'art nous informe que la vapeur d'eau peut à la fois promouvoir l'activité de matériaux à base de phases actives métalliques supportées (catalyseurs hétérogènes ou adsorbants) mais également entraîner leur désactivation. Cette désactivation par la vapeur d'eau s'avère être réversible ou partiellement réversible en fonction de la nature de la phase active et des conditions thermiques. L'empoisonnement par adsorption moléculaire ou dissociative de molécules d'eau sur la phase active (formation d'hydroxyles) et l'accentuation de la migration et coalescence (frittage) de cette dernière en plus grosses particules, semblent être les principaux phénomènes physico-chimiques responsables de la désactivation en conditions humides. Plusieurs stratégies peuvent être mises en place pour pallier les phénomènes désactivant (empoisonnement et frittage), en particulier en modifiant les conditions de température ou la teneur en phase active supportée, mais également avec l'ajout d'hétéroéléments pour leur rôle qu'ils peuvent jouer dans la promotion de l'activité et la stabilisation de la dispersion de la phase active CuO.

Ainsi, les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse se sont focalisés sur :

- L'étude de l'impact de la présence de vapeur d'eau sur les performances en désulfuration de l'adsorbant CuO/SBA-15, en fonction des paramètres opératoires que sont la température d'adsorption et régénération de SO₂ et la teneur en phase active CuO (**Chapitre III**) ;
- L'évaluation du caractère réversible de la désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau afin de déterminer les mécanismes physico-chimiques mis en jeu (**Chapitre IV**) ;
- L'amélioration des performances en désulfuration de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau par ajout de l'hétéroélément cérium (**Chapitre V**).

Références bibliographiques

- [1] I. Jacobowicz, *Désulfuration des fumées*, Tech. Ing., **2000**.
Lien (consulté le 08/09/2021) : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-operations-unitaires-genie-de-la-reaction-chimique-tiajb/archive-1/desulfuration-des-fumees-j3924/>
- [2] R.K. Srivastava, W. Jozewicz, C. Singer, *SO₂ scrubbing technologies: A review*, Environ. Prog., **2001**, vol. 20, p. 219-228.
DOI : <https://doi.org/10.1002/ep.670200410>
- [3] T. Lecomte, J.F. Ferrería de la Fuente, F. Neuwahl, M. Canova, A. Pinasseau, I. Jankov, T. Brinkmann, S. Roudier, L. Delgado Sancho, *Best Available Techniques (BAT) - Reference document for large combustion plants: Industrial emissions directive 2010/75/EU - Integrated pollution prevention and control*, European Commission, **2017**.
Lien (consulté le 15/04/2019) : <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>
- [4] M.A. Hanif, N. Ibrahim, A. Abdul Jalil, *Sulfur dioxide removal: An overview of regenerative flue gas desulfurization and factors affecting desulfurization capacity and sorbent regeneration*, Environ. Sci. Pollut. Res., **2020**, vol. 27, p. 27515-27540.
DOI : <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09191-4>
- [5] L. Kumar, S.K. Jana, *Advances in absorbents and techniques used in wet and dry FGD: A critical review*, Rev. Chem. Eng., **2021**.
DOI : <https://doi.org/10.1515/revce-2020-0029>
- [6] W.G. Davenport, M.J. King, *CHAPTER 2 - Production and consumption*, dans : Sulfuric Acid Manufacture, Elsevier, Oxford, **2006**, p. 11-17.
DOI : <https://doi.org/10.1016/B978-008044428-4/50002-6>
- [7] S.G. Nelson, *Elemental sulfur production from SO₂-rich gases*, Coal Sci. Technol., **1993**, vol. 21, p. 543-554.
DOI : <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-81476-0.50047-8>
- [8] D.H. McCrea, A.J. Forney, J.G. Myers, *Recovery of sulfur from flue gases using a copper oxide absorbent*, J. Air Pollut. Control Assoc., **1970**, vol. 20, p. 819-824.
DOI : <https://doi.org/10.1080/00022470.1970.10469479>
- [9] G. Centi, A. Riva, N. Passarini, G. Brambilla, B.K. Hodnett, B. Delmon, M. Ruwet, *Simultaneous removal of SO₂/NO_x from flue gases. Sorbent/catalyst design and performances*, Chem. Eng. Sci., **1990**, vol. 45, p. 2679-2686.
DOI : [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(90\)80158-B](https://doi.org/10.1016/0009-2509(90)80158-B)
- [10] D. Bienstock, F.J. Field, *Bench-scale investigation on removing sulfur dioxide from flue gases*, J. Air Pollut. Control Assoc., **1960**, vol. 10, p. 121-125.
DOI : <https://doi.org/10.1080/00022470.1960.10467910>
- [11] P.S. Lowell, K. Schwitzgebel, T.B. Parsons, K.J. Sladek, *Selection of metal oxides for removing SO₂ from flue gas*, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **1971**, vol. 10, p. 384-390.
DOI : <https://doi.org/10.1021/i260039a018>
- [12] D.W. Deberry, K.J. Sladek, *Rates of reaction of SO₂ with metal oxides*, Can. J. Chem. Eng., **1971**, vol. 49, p. 781-785.
DOI : <https://doi.org/10.1002/cjce.5450490612>
- [13] J.T. Yeh, R.J. Demski, J.P. Strakey, J.I. Joubert, *Combined SO₂/NO_x removal from flue gas*, Environ. Prog., **1985**, vol. 4, p. 223-228.
DOI : <https://doi.org/10.1002/ep.670040405>
- [14] J.T. Yeh, C.J. Drummond, J.I. Joubert, *Process simulation of the fluidized-bed copper oxide process sulfation reaction*, Environ. Prog., **1987**, vol. 6, p. 44-50.
DOI : <https://doi.org/10.1002/ep.670060123>

- [15] G. Centi, N. Passarini, S. Perathoner, A. Riva, *Combined DeSO_x/DeNO_x reactions on a copper on alumina sorbent-catalyst. 1. Mechanism of sulfur dioxide oxidation-adsorption*, Ind. Eng. Chem. Res., **1992**, vol. 31, p. 1947-1955.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ie00008a016>
- [16] G. Centi, S. Perathoner, B. Kartheuser, D. Rohan, B.K. Hodnett, *Assessment of copper-vanadium oxide on mixed alumina-titania supports as sulphur dioxide sorbents and as catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia*, Appl. Catal. B, **1992**, vol. 1, p. 129-137.
DOI : [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(92\)80038-2](https://doi.org/10.1016/0926-3373(92)80038-2)
- [17] G. Centi, B.K. Hodnett, P. Jaeger, C. Macken, M. Marella, M. Tomaselli, G. Paparatto, S. Perathoner, *Development of copper-on-alumina catalytic materials for the cleanup of flue gas and the disposal of diluted ammonium sulfate solutions*, J. Mater. Res., **1995**, vol. 10, p. 553-561.
DOI : <https://doi.org/10.1557/JMR.1995.0553>
- [18] G. Centi, S. Perathoner, *Role of the size and texture properties of copper-on-alumina pellets during the simultaneous removal of SO₂ and NO_x from flue gas*, Ind. Eng. Chem. Res., **1997**, vol. 36, p. 2945-2953.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ie9604886>
- [19] G. Centi, S. Perathoner, *Efficient simultaneous dry removal of SO₂ and NO_x from flue gas over copper-based catalytic materials*, Dev. Chem. Eng. Mineral Process., **2000**, vol. 8, p. 441-463.
DOI : <https://doi.org/10.1002/apj.5500080503>
- [20] Y. Mathieu, L. Tzanis, M. Soulard, J. Patarin, M. Vierling, M. Molière, *Adsorption of SO_x by oxide materials: A review*, Fuel Process. Technol., **2013**, vol. 114, p. 81-100.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.019>
- [21] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*, J. Am. Chem. Soc., **1992**, vol. 114, p. 10834-10843.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>
- [22] F. Kleitz, S. Hei Choi, R. Ryoo, *Cubic Ia3d large mesoporous silica: Synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes*, Chem. Commun., **2003**, p. 2136.
DOI : <https://doi.org/10.1039/b306504a>
- [23] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*, Science, **1998**, vol. 279, p. 548-552.
DOI : <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
- [24] P. Shah, V. Ramaswamy, *Thermal stability of mesoporous SBA-15 and Sn-SBA-15 molecular sieves: an in situ HTXRD study*, Micropor. Mesopor. Mat., **2008**, vol. 114, p. 270-280.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.01.013>
- [25] C.-P. Huang, W. Stumm, *The specific surface area of γ -Al₂O₃*, Surf. Sci., **1972**, vol. 32, p. 287-296.
DOI : [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(72\)90160-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(72)90160-4)
- [26] W. Wang, K. Zhang, Y. Yang, H. Liu, Z. Qiao, H. Luo, *Synthesis of mesoporous Al₂O₃ with large surface area and large pore diameter by improved precipitation method*, Micropor. Mesopor. Mat., **2014**, vol. 193, p. 47-53.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.03.008>
- [27] K.S. Yoo, S.D. Kim, S.B. Park, *Sulfation of Al₂O₃ in flue gas desulfurization by CuO/ γ -Al₂O₃ sorbent*, Ind. Eng. Chem. Res., **1994**, vol. 33, p. 1786-1791.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ie00031a018>
- [28] H.-H. Tseng, M.-Y. Wey, *Study of SO₂ adsorption and thermal regeneration over activated carbon-supported copper oxide catalysts*, Carbon, **2004**, vol. 42, p. 2269-2278.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.05.004>

- [29] Y. Mathieu, M. Soulard, J. Patarin, M. Molière, *Mesoporous materials for the removal of SO₂ from gas streams*, Fuel Process. Technol., **2012**, vol. 99, p. 35-42.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.02.005>
- [30] A. Trovarelli, *Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials*, Catal. Rev., **1996**, vol. 38, p. 439-520.
DOI : <https://doi.org/10.1080/01614949608006464>
- [31] S.M. Jeong, S.D. Kim, *Enhancement of the SO₂ sorption capacity of CuO/ γ -Al₂O₃ sorbent by an alkali-salt promoter*, Ind. Eng. Chem. Res., **1997**, vol. 36, p. 5425-5431.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ie970206h>
- [32] P. Gaudin, S. Dorge, H. Nouali, D. Kehrli, L. Michelin, L. Josien, P. Fioux, L. Vidal, M. Soulard, M. Vierling, M. Molière, J.-F. Brillhac, J. Patarin, *Synthesis of Cu-Ce/KIT-6 materials for SO_x removal*, Appl. Catal. A, **2015**, vol. 504, p. 110-118.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.024>
- [33] P. Gaudin, S. Dorge, H. Nouali, J. Patarin, J.-F. Brillhac, E. Fiani, M. Vierling, M. Molière, *Synthesis of CuO/SBA-15 adsorbents for SO_x removal applications, using different impregnation methods*, C. R. Chim., **2015**, vol. 18, p. 1013-1029.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.07.002>
- [34] P. Gaudin, S. Dorge, H. Nouali, M. Vierling, E. Fiani, M. Molière, J.-F. Brillhac, J. Patarin, *CuO/SBA-15 materials synthesized by solid state grinding: Influence of CuO dispersion and multicycle operation on DeSO_x performances*, Appl. Catal. B, **2015**, vol. 181, p. 379-388.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.011>
- [35] P. Gaudin, L. Michelin, L. Josien, H. Nouali, S. Dorge, J.-F. Brillhac, E. Fiani, M. Vierling, M. Molière, J. Patarin, *Highly dispersed copper species supported on SBA-15 mesoporous materials for SO_x removal: Influence of the CuO loading and of the support*, Fuel Process. Technol., **2016**, vol. 148, p. 1-11.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.025>
- [36] P. Gaudin, P. Fioux, S. Dorge, H. Nouali, M. Vierling, E. Fiani, M. Molière, J.-F. Brillhac, J. Patarin, *Formation and role of Cu⁺ species on highly dispersed CuO/SBA-15 mesoporous materials for SO_x removal: An XPS study*, Fuel Process. Technol., **2016**, vol. 153, p. 129-136.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.07.015>
- [37] M. Berger, P. Fioux, S. Dorge, H. Nouali, D. Habermacher, E. Fiani, M. Vierling, J. Patarin, J.-F. Brillhac, *Structure-performance relationship in mesoporous CuO/SBA-15 type SO_x adsorbents: Evolution of copper based species under different regenerative treatments*, Catal. Sci. Technol., **2017**, vol. 7, p. 4115-4128.
DOI : <https://doi.org/10.1039/C7CY01010A>
- [38] M. Berger, H. Nouali, S. Dorge, D. Habermacher, E. Fiani, M. Vierling, M. Molière, C. Schönnenbeck, J.-F. Brillhac, J. Patarin, *Long-term activity of a CuO/SBA-15 type SO_x adsorbent: Impact of the regeneration step*, Chem. Eng. J., **2018**, vol. 347, p. 202-213.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.066>
- [39] M. Berger, S. Dorge, H. Nouali, D. Habermacher, E. Fiani, M. Vierling, M. Molière, J.F. Brillhac, J. Patarin, *Role of the process conditions on the sulphation and stability of a CuO/SBA-15 type SO_x adsorbent in cycling operations*, Chem. Eng. J., **2018**, vol. 350, p. 729-738.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.170>
- [40] M. Berger, *Matériaux adsorbants pour la désulfuration des fumées industrielles : Synthèse et étude des performances en milieux gazeux complexes*, Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, Mulhouse, France, **2018**.
- [41] M. Berger, A. Brillard, S. Dorge, D. Habermacher, H. Nouali, P. Kerdoncuff, M. Vierling, M. Molière, J. Patarin, J.-F. Brillhac, *Modeling SO_x trapping on a copper-doped CuO/SBA-15 sorbent material*, J. Hazard. Mater., **2020**, vol. 385, p. 121579.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121579>
- [42] M. Berger, S. Dorge, H. Nouali, D. Habermacher, E. Fiani, M. Vierling, M. Molière, J.F. Brillhac, J. Patarin, *Desulfurization process: understanding of the behaviour of the CuO/SBA-15 type SO_x*

- adsorbent in the presence of NO/NO₂ and CO/CO₂ flue gas environmental pollutants*, Chem. Eng. J., **2020**, vol. 384, p. 123318.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123318>
- [43] M. Cesario, J. Schobing, F. Bruder, S. Dorge, H. Nouali, D. Habermacher, P. Kerdoncuff, M. Vierling, M. Moliere, J.-F. Brillhac, J. Patarin, *Impact of bentonite content on the structural, textural and mechanical properties of SBA-15 mesoporous silica beads*, J. Porous Mater., **2020**, vol. 27, p. 905-910.
DOI : <https://doi.org/10.1007/s10934-020-00865-5>
- [44] A.G. Ostroff, R.T. Sanderson, *Thermal stability of some metal sulphates*, J. Inorg. Nucl. Chem., **1959**, vol. 9, p. 45-50.
DOI : [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(59\)80009-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(59)80009-9)
- [45] H. Tagawa, *Thermal decomposition temperatures of metal sulfates*, Thermochim. Acta, **1984**, vol. 80, p. 23-33.
DOI : [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(84\)87181-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)87181-6)
- [46] V. Patrick, G.R. Gavalas, M. Flytzani-Stephanopoulos, K. Jothimurugesan, *High-temperature sulfidation-regeneration of copper(II) oxide-alumina sorbents*, Ind. Eng. Chem. Res., **1989**, vol. 28, p. 931-940.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ie00091a008>
- [47] B. Kartheuser, B.K. Hodnett, A. Riva, G. Centi, H. Matralis, M. Ruwet, P. Grange, N. Passarini, *Temperature-programmed reduction and x-ray photoelectron spectroscopy of copper oxide on alumina following exposure to sulfur dioxide and oxygen*, Ind. Eng. Chem. Res., **1991**, vol. 30, p. 2105-2113.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ie00057a008>
- [48] C. Macken, B.K. Hodnett, *Reductive regeneration of sulfated CuO/Al₂O₃ catalyst-sorbents in hydrogen, methane, and steam*, Ind. Eng. Chem. Res., **1998**, vol. 37, p. 2611-2617.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ie970870y>
- [49] Y. Zhao, Z. Liu, Z. Jia, X. Xing, *Elemental sulfur recovery through H₂ regeneration of a SO₂-adsorbed CuO/Al₂O₃*, Ind. Eng. Chem. Res., **2007**, vol. 46, p. 2661-2664.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ie0610041>
- [50] K.V. Van, F. Habashi, *Kinetics of reduction of solid copper sulphate by hydrogen and carbon monoxide*, Can. J. Chem. Eng., **1974**, vol. 52, p. 369-373.
DOI : <https://doi.org/10.1002/cjce.5450520311>
- [51] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis*, New J. Chem., **2003**, vol. 27, p. 73-79.
DOI : <https://doi.org/10.1039/b207378c>
- [52] T. Toupance, M. Kermarec, C. Louis, *Metal particle size in silica-supported copper catalysts. Influence of the conditions of preparation and of thermal pretreatments*, J. Phys. Chem. B, **2000**, vol. 104, p. 965-972.
DOI : <https://doi.org/10.1021/jp993399q>
- [53] P. Munnik, M. Wolters, A. Gabrielsson, S.D. Pollington, G. Headdock, J.H. Bitter, P.E. de Jongh, K.P. de Jong, *Copper nitrate redispersion to arrive at highly active silica-supported copper catalysts*, J. Phys. Chem. C, **2011**, vol. 115, p. 14698-14706.
DOI : <https://doi.org/10.1021/jp111778g>
- [54] Y.M. Wang, Z.Y. Wu, L.Y. Shi, J.H. Zhu, *Rapid functionalization of mesoporous materials: Directly dispersing metal oxides into as-prepared SBA-15 occluded with template*, Adv. Mater., **2005**, vol. 17, p. 323-327.
DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.200400860>
- [55] W.-H. Tian, L.-B. Sun, X.-L. Song, X.-Q. Liu, Y. Yin, G.-S. He, *Adsorptive desulfurization by copper species within confined space*, Langmuir, **2010**, vol. 26, p. 17398-17404.
DOI : <https://doi.org/10.1021/la101856d>

- [56] Z.Y. Wu, Y.M. Wang, W.W. Huang, J. Yang, H.J. Wang, J.H. Xu, Y.L. Wei, J.H. Zhu, *Formation of cubic Ia3d silicas and metal oxide-loaded silicas using a triblock copolymer (EO₂₀PO₇₀EO₂₀)-acetate mixture as structure director in aqueous solution*, Chem. Mater., **2007**, vol. 19, p. 1613-1625.
DOI : <https://doi.org/10.1021/cm0623615>
- [57] X.-C. Shao, L.-H. Duan, Y.-Y. Wu, Y.-C. Qin, W.-G. Yu, W. Yuan, L. Huai-Lei, S. Zhao-Lin, S. Li-Juan, *Effect of surface acidity of CuO-SBA-15 on adsorptive desulfurization of fuel oils*, Acta Phys. -Chim. Sin., **2012**, vol. 28, p. 1467-1473.
DOI : <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201203312>
- [58] M. Popova, A. Ristić, M. Mazaj, D. Maučec, M. Dimitrov, N.N. Tušar, *Autoreduction of copper on silica and iron-functionalized silica nanoparticles with interparticle mesoporosity*, ChemCatChem, **2014**, vol. 6, p. 271-277.
DOI : <https://doi.org/10.1002/cctc.201300463>
- [59] Y. Yin, P. Tan, X.-Q. Liu, J. Zhu, L.-B. Sun, *Constructing a confined space in silica nanopores: an ideal platform for the formation and dispersion of cuprous sites*, J. Mater. Chem. A, **2014**, vol. 2, p. 3399.
DOI : <https://doi.org/10.1039/c3ta14760f>
- [60] S. Sareen, V. Mutreja, S. Singh, B. Pal, *Fine CuO anisotropic nanoparticles supported on mesoporous SBA-15 for selective hydrogenation of nitroaromatics*, J. Colloid Interface Sci., **2016**, vol. 461, p. 203-210.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.09.002>
- [61] C.F. Zhou, Y.M. Wang, Y. Cao, T.T. Zhuang, W. Huang, Y. Chun, J.H. Zhu, *Solvent-free surface functionalized SBA-15 as a versatile trap of nitrosamines*, J. Mater. Chem., **2006**, vol. 16, p. 1520.
DOI : <https://doi.org/10.1039/b514317a>
- [62] S.G. Deng, Y.S. Lin, *Synthesis, stability, and sulfation properties of sol-gel-derived regenerative sorbents for flue gas desulfurization*, Ind. Eng. Chem. Res., **1996**, vol. 35, p. 1429-1437.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ie950399d>
- [63] G. Buelna, Y.S. Lin, *Combined removal of SO₂ and NO using sol-gel-derived copper oxide coated alumina sorbents/catalysts*, Environ. Technol., **2003**, vol. 24, p. 1087-1095.
DOI : <https://doi.org/10.1080/09593330309385649>
- [64] V.S. Gavaskar, J. Abbasian, *Dry regenerable metal oxide sorbents for SO₂ removal from flue gases. 1. Development and evaluation of copper oxide sorbents*, Ind. Eng. Chem. Res., **2006**, vol. 45, p. 5859-5869.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ie060123d>
- [65] D. Bahrin, S. Subagjo, H. Susanto, *Kinetic study on the SO₂ adsorption using CuO/γ-Al₂O₃ adsorbent*, Bull. Chem. React. Eng. Catal., **2016**, vol. 11, p. 93-100.
DOI : <https://doi.org/10.9767/bcrec.11.1.425.93-100>
- [66] R. Flores, A. Rodas, C. Palma, Y.I. Melendez, X.S. Melendez, L.L. Gonzalez, *Thermogravimetric studies on the effect of support in sorbent-materials applied to flue gas desulfurization*, Fuel, **2008**, vol. 87, p. 1115-1126.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.07.014>
- [67] N. Jacinto, S.N. Sinha, M. Nagamori, H.Y. Sohn, *An equilibrium study of the hydrogen reduction of copper sulfates*, Metall. Mater. Trans. B, **1983**, vol. 14, p. 136-139.
DOI : <https://doi.org/10.1007/BF02654063>
- [68] C. Liu, Q. Ma, Y. Liu, J. Ma, H. He, *Synergistic reaction between SO₂ and NO₂ on mineral oxides: a potential formation pathway of sulfate aerosol*, Phys. Chem. Chem. Phys., **2012**, vol. 14, p. 1668-1676.
DOI : <https://doi.org/10.1039/C1CP22217A>
- [69] F. Scala, A. Lancia, R. Nigro, G. Volpicelli, *Spray-dry desulfurization of flue gas from heavy oil combustion*, J. Air Waste Manag. Assoc., **2005**, vol. 55, p. 20-29.
DOI : <https://doi.org/10.1080/10473289.2005.10464604>

- [70] T.C. Drage, C.E. Snape, L.A. Stevens, J. Wood, J. Wang, A.I. Cooper, R. Dawson, X. Guo, C. Satterley, R. Irons, *Materials challenges for the development of solid sorbents for post-combustion carbon capture*, J. Mater. Chem., **2012**, vol. 22, p. 2815-2823.
DOI : <https://doi.org/10.1039/C2JM12592G>
- [71] Z. Ma, F. Zaera, *Heterogeneous catalysis by metals*, dans : Encyclopedia of Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2006**.
DOI : <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia084>
- [72] P. Unnikrishnan, D. Srinivas, *Heterogeneous catalysis*, dans : Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals, Elsevier, **2016**, p. 41-111.
DOI : <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801457-8.00003-3>
- [73] J. Védrine, *Heterogeneous catalysis on metal oxides*, Catalysis, **2017**, vol. 7, p. 341.
DOI : <https://doi.org/10.3390/catal7110341>
- [74] C. Laguerie, D. Barreateau, *Gas desulphurization by sorption of SO₂ on CuO/Al₂O₃ solid sorbent in a counterflow multistage fluidized bed reactor: Experimental analysis and modelling of the reactor*, Sadhana, **1987**, vol. 10, p. 49-67.
DOI : <https://doi.org/10.1007/BF02816197>
- [75] C.H. Bartholomew, *Sintering and redispersion of supported metals: perspectives from the literature of the past decade*, dans : Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, Amsterdam, ND, **1997**, p. 585-592.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80203-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80203-0)
- [76] P. Forzatti, L. Lietti, *Catalyst deactivation*, Catal. Today, **1999**, vol. 52, p. 165-181.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00074-7)
- [77] C.H. Bartholomew, *Mechanisms of catalyst deactivation*, Appl. Catal. A, **2001**, vol. 212, p. 17-60.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7)
- [78] J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn, *Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do?*, Appl. Catal. A, **2001**, vol. 212, p. 3-16.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00842-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00842-5)
- [79] M. Guisnet, L. Pinard, *Catalyse hétérogène : Désactivation et régénération des catalyseurs*, Tech. Ing., **2014**.
DOI : <https://doi.org/10.51257/a-v1-j1265>
- [80] C.V. Satyanarayana, D. Srikant, H.R. Gurav, *Chapter 5 - Catalyst Deactivation and Regeneration*, dans : Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals, Elsevier, Amsterdam, ND, **2016**, p. 187-219.
DOI : <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801457-8.00005-7>
- [81] M.D. Argyle, C.H. Bartholomew, *Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review*, Catalysis, **2015**, vol. 5, p. 145-269.
DOI : <https://doi.org/10.3390/catal5010145>
- [82] P. Jaeger, *Préparation de catalyseurs supportés*, Sci. Géol. Bull., **1993**, vol. 46, p. 281-289.
DOI : <https://doi.org/10.3406/sgeol.1993.1911>
- [83] Y.-C. Xie, Y.-Q. Tang, *Spontaneous monolayer dispersion of oxides and salts onto surfaces of supports: applications to heterogeneous catalysis*, dans : Advances in Catalysis, Academic Press, **1990**, p. 1-43.
Lien (consulté le 03/09/2021) : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360056408603624>
- [84] M. Bowker, *The going rate for catalysts*, Nature Mater., **2002**, vol. 1, p. 205-206.
DOI : <https://doi.org/10.1038/nmat774>
- [85] J. Sehested, J.A.P. Gelten, S. Helveg, *Sintering of nickel catalysts: Effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants*, Appl. Catal. A, **2006**, vol. 309, p. 237-246.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.05.017>

- [86] M. Sadeqzadeh, S. Chambrey, S. Piché, P. Fongarland, F. Luck, D. Curulla-Ferré, D. Schweich, J. Bousquet, A.Y. Khodakov, *Deactivation of a Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch catalyst by water-induced sintering in slurry reactor: Modeling and experimental investigations*, *Catal. Today*, **2013**, vol. 215, p. 52-59.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.03.022>
- [87] A. Prašnikar, A. Pavlišič, F. Ruiz-Zepeda, J. Kovač, B. Likozar, *Mechanisms of copper-based catalyst deactivation during CO₂ reduction to methanol*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, vol. 58, p. 13021-13029.
DOI : <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01898>
- [88] X. Yu, X. Zhang, H. Wang, G. Feng, *High coverage water adsorption on the CuO(111) surface*, *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, vol. 425, p. 803-810.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.086>
- [89] M. Iwamoto, N. Mizuno, H. Yahiro, *Selective catalytic reduction of NO by hydrocarbon in oxidizing atmosphere*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, vol. 75, p. 1285-1298.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64451-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64451-1)
- [90] W.S. Kijlstra, J.C.M.L. Daamen, J.M. Van de Graaf, B. Der Linden, E.K. Poels, A. Blik, *Inhibiting and deactivating effects of water on the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over MnO_x/Al₂O₃*, *Appl. Catal. B*, **1996**, vol. 7, p. 337-357.
DOI : [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(95\)00052-6](https://doi.org/10.1016/0926-3373(95)00052-6)
- [91] M.H. Kim, I.-S. Nam, *Water tolerance of DeNO_x SCR catalysts using hydrocarbons: Findings, improvements and challenges*, *Korean J. Chem. Eng.*, **2001**, vol. 18, p. 725-740.
DOI : <https://doi.org/10.1007/BF02706393>
- [92] Z. Huang, Z. Zhu, Z. Liu, *Combined effect of H₂O and SO₂ on V₂O₅/AC catalysts for NO reduction with ammonia at lower temperatures*, *Appl. Catal. B*, **2002**, vol. 39, p. 361-368.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00122-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00122-4)
- [93] N. Apostolescu, B. Geiger, K. Hizbullah, M. Jan, S. Kureti, D. Reichert, F. Schott, W. Weisweiler, *Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts*, *Appl. Catal. B*, **2006**, vol. 62, p. 104-114.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.07.004>
- [94] X. Chen, J. Zhang, Y. Huang, Z. Tong, M. Huang, *Catalytic reduction of nitric oxide with carbon monoxide on copper-cobalt oxides supported on nano-titanium dioxide*, *J. Environ. Sci.*, **2009**, vol. 21, p. 1296-1301.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62418-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62418-3)
- [95] X. Gao, X. Du, L. Cui, Y. Fu, Z. Luo, K. Cen, *A Ce-Cu-Ti oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃*, *Catal. Commun.*, **2010**, vol. 12, p. 255-258.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.09.029>
- [96] J. Li, H. Chang, L. Ma, J. Hao, R.T. Yang, *Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts - A review*, *Catal. Today*, **2011**, vol. 175, p. 147-156.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.034>
- [97] H. Tong, J. Dai, Y. He, Z. Tong, *The effects of H₂O and SO₂ on the behaviour of CuSO₄-CeO₂/TS for low temperature catalytic reduction of NO with NH₃*, *Environ. Technol.*, **2011**, vol. 32, p. 891-900.
DOI : <https://doi.org/10.1080/09593330.2010.517219>
- [98] X. Du, X. Gao, L. Cui, Z. Zheng, P. Ji, Z. Luo, K. Cen, *Experimental and theoretical studies on the influence of water vapor on the performance of a Ce-Cu-Ti oxide SCR catalyst*, *Applied Surface Science*, **2013**, vol. 270, p. 370-376.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.032>
- [99] S. Wu, H. Li, L. Li, C.-Y. Wu, J. Zhang, K. Shih, *Effects of flue-gas parameters on low temperature NO reduction over a Cu-promoted CeO₂-TiO₂ catalyst*, *Fuel*, **2015**, vol. 159, p. 876-882.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.031>
- [100] F. Gao, X. Tang, H. Yi, S. Zhao, C. Li, J. Li, Y. Shi, X. Meng, *A review on selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ over Mn-based catalysts at low temperatures: catalysts, mechanisms, kinetics and DFT*

- calculations, *Catalysts*, **2017**, vol. 7, p. 199.
DOI : <https://doi.org/10.3390/catal7070199>
- [101] P. Sun, X. Cheng, Y. Lai, Z. Wang, C. Ma, J. Chang, *NO_x reduction by CO over ASC catalysts in a simulated rotary reactor: Effect of CO₂, H₂O and SO₂*, *RSC Adv.*, **2018**, vol. 8, p. 36604-36615.
DOI : <https://doi.org/10.1039/C8RA07658H>
- [102] G. Liu, W. Zhang, P. He, S. Guan, B. Yuan, R. Li, Y. Sun, D. Shen, *H₂O and/or SO₂ tolerance of Cu-Mn/SAPO-34 catalyst for NO reduction with NH₃ at low temperature*, *Catalysts*, **2019**, vol. 9, p. 289.
DOI : <https://doi.org/10.3390/catal9030289>
- [103] P. Zhao, M. Guo, Q. Liu, L. Fan, J. Han, C. Liu, N. Ji, C. Song, D. Ma, Z. Li, *Novel Mn_aZr_bCr_cO_x catalysts for low temperature NH₃-SCR derived from high H₂O content flue gas via natural gas combustion*, *Chem. Eng. J.*, **2019**, vol. 378, p. 122100.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122100>
- [104] D.L. Mowery, M.S. Graboski, T.R. Ohno, R.L. McCormick, *Deactivation of PdO-Al₂O₃ oxidation catalyst in lean-burn natural gas engine exhaust: aged catalyst characterization and studies of poisoning by H₂O and SO₂*, *Appl. Catal. B*, **2000**, vol. 21, p. 157-169.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00017-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00017-X)
- [105] J.C. van Giezen, F.R. van den Berg, J.L. Kleinen, A.J. van Dillen, J.W. Geus, *The effect of water on the activity of supported palladium catalysts in the catalytic combustion of methane*, *Catal. Today*, **1999**, vol. 47, p. 287-293.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00309-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00309-5)
- [106] D. Ciuparu, L. Pfefferle, *Support and water effects on palladium based methane combustion catalysts*, *Appl. Catal. A*, **2001**, vol. 209, p. 415-428.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00783-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00783-3)
- [107] D. Qiao, G. Lu, Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo, *Effect of water vapor on the CO and CH₄ catalytic oxidation over CeO₂-MO_x (M=Cu, Mn, Fe, Co, and Ni) mixed oxide*, *J. Rare Earths*, **2010**, vol. 28, p. 742-746.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60192-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60192-7)
- [108] R. Gholami, M. Alyani, K. Smith, *Deactivation of Pd catalysts by water during low temperature methane oxidation relevant to natural gas vehicle converters*, *Catalysts*, **2015**, vol. 5, p. 561-594.
DOI : <https://doi.org/10.3390/catal5020561>
- [109] H. Geng, Z. Yang, L. Zhang, J. Ran, Y. Chen, *Experimental and kinetic study of methane combustion with water over copper catalyst at low-temperature*, *Energy Convers. Manag.*, **2015**, vol. 103, p. 244-250.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.06.076>
- [110] J.W. Park, J.H. Jeong, W.L. Yoon, Y.W. Rhee, *Selective oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich stream over Cu-Ce/γ-Al₂O₃ catalysts promoted with cobalt in a fuel processor for proton exchange membrane fuel cells*, *J. Power Sources*, **2004**, vol. 132, p. 18-28.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.059>
- [111] Z. Wu, H. Zhu, Z. Qin, H. Wang, J. Ding, L. Huang, J. Wang, *CO preferential oxidation in H₂-rich stream over a CuO/CeO₂ catalyst with high H₂O and CO₂ tolerance*, *Fuel*, **2010**, vol. 104, p. 41-45.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.001>
- [112] W.B. Burford, J.C.W. Frazer, *The poisoning of nickel hydrogenation catalysts by water vapor*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, vol. 67, p. 331-332.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ja01218a055>
- [113] Z. Chen, H. Ge, P. Wang, J. Sun, M. Abbas, J. Chen, *Insight into the deactivation mechanism of water on active Cu species for ester hydrogenation: Experimental and theoretical study*, *Mol. Catal.*, **2020**, vol. 488, p. 110919.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110919>
- [114] H.G. Stenger, K. Hu, D.R. Simpson, *Competitive adsorption of NO, SO₂ and H₂O onto mordenite synthesized from perlite*, *Gas Separ. Purif.*, **1993**, vol. 7, p. 19-25.
DOI : [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(93\)85015-N](https://doi.org/10.1016/0950-4214(93)85015-N)

- [115] S.A. Rouf, M. Eić, *Adsorption of SO₂ from wet mixtures on hydrophobic zeolites*, *Adsorption*, **1998**, vol. 4, p. 25-33.
DOI : <https://doi.org/10.1023/A:1008883219403>
- [116] C. Martin, A. Perrard, J.P. Joly, F. Gaillard, V. Delecroix, *Dynamic adsorption on activated carbons of SO₂ traces in air: I. Adsorption capacities*, *Carbon*, **2002**, vol. 40, p. 2235-2246.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00108-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00108-2)
- [117] H. Dathe, A. Jentys, J.A. Lercher, *In situ S K-edge X-ray absorption spectroscopy for understanding and developing SO_x Storage Catalysts*, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, vol. 109, p. 21842-21846.
DOI : <https://doi.org/10.1021/jp054336c>
- [118] H. Dathe, P. Haider, A. Jentys, J.A. Lercher, *SO_x storage materials under lean-rich cycling conditions Part II: Influence of Pt, H₂O, and cycling time*, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, vol. 110, p. 26024-26032.
DOI : <https://doi.org/10.1021/jp064387p>
- [119] H. Dathe, A. Jentys, P. Haider, E. Schreier, R. Fricke, J.A. Lercher, *On the trapping of SO_x on CaO-Al₂O₃-based novel high capacity sorbents*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, vol. 8, p. 1601.
DOI : <https://doi.org/10.1039/b515678e>
- [120] J. Li, N. Kobayashi, Y. Hu, *Performance of V₂O₅/ AC activated with the flue gas on SO₂ removal*, *J. Environ. Eng.*, **2009**, vol. 4, p. 176-187.
DOI : <https://doi.org/10.1299/jee.4.176>
- [121] S. Liu, X. Yu, G. Lin, R. Qu, C. Zheng, X. Gao, *Insights into the effect of adsorption-desorption cycles on SO₂ removal over an activated carbon*, *Aerosol Air Qual. Res.*, **2019**, vol. 19, p. 411-421.
DOI : <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.07.0269>
- [122] Y. Osaka, K. Iwai, T. Tsujiguchi, A. Kodama, H. Huang, *The influence of exhaust gas compositions in MnO₂ dry DeSO_x filter for diesel emission control*, *Environ. Technol.*, **2019**, p. 1-7.
DOI : <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1614095>
- [123] S. Cimino, L. Lisi, A. Erto, F.A. Deorsola, G. de Falco, F. Montagnaro, M. Balsamo, *Role of H₂O and O₂ during the reactive adsorption of H₂S on CuO-ZnO/activated carbon at low temperature*, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2020**, vol. 295, p. 109949.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109949>
- [124] S.E. Wanke, P.C. Flynn, *The sintering of supported metal catalysts*, *Catal. Rev.*, **1975**, vol. 12, p. 93-135.
DOI : <https://doi.org/10.1080/01614947508067523>
- [125] M. Marafi, A. Stanislaus, E. Furimsky, *Chapter 4 - Catalyst deactivation*, dans : *Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts*, Elsevier, **2017**, p. 67-140.
DOI : <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63881-6.00004-4>
- [126] G.I. Finch, K.P. Sinha, *On reaction in the solid state*, *Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.*, **1957**, vol. 239, p. 145-153.
Lien (consulté le 10/10/2021) : <https://www.jstor.org/stable/100110>
- [127] B.J.-J. He, C.-X. Wang, T.-T. Zheng, Y.-K. Zhao, *Thermally induced deactivation and the corresponding strategies for improving durability in automotive three-way catalysts*, *Johnson Matthey Technol. Rev.*, **2016**, vol. 60, p. 196-203.
DOI : <https://doi.org/10.1595/205651316X691960>
- [128] W.M. Haynes, *CRC - Handbook of chemistry and physics - 95th edition - 2014-2015*, 95^e éd., CRC Press, Abingdon-on-Thames, GB, **2015**.
- [129] P. Alvarez, G. Aguila, S. Guerrero, P. Araya, *Thermal stability of the Cu-CeO₂ interface on silica and alumina, and its relation with activity in the oxidation reaction of CO and the decomposition of N₂O*, *J. Chil. Chem. Soc.*, **2018**, vol. 63, p. 4102-4108.
DOI : <https://doi.org/10.4067/s0717-97072018000304102>
- [130] G. Aguila, S. Guerrero, P. Araya, *Effect of the preparation method and calcination temperature on the oxidation activity of CO at low temperature on CuO-CeO₂/SiO₂ catalysts*, *Appl. Catal. A*, **2013**, vol.

- 462-463, p. 56-63.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.032>
- [131] X. Wang, T. Zhang, X. Sun, W. Guan, D. Liang, L. Lin, *Enhanced activity of an In-Fe₂O₃/H-ZSM-5 catalyst for NO reduction with methane*, Appl. Catal. B, **2000**, vol. 24, p. 169-173.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00101-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00101-0)
- [132] Y. Liu, S. Wang, D. Gao, T. Sun, C. Zhang, S. Wang, *Influence of metal oxides on the performance of Pd/Al₂O₃ catalysts for methane combustion under lean-fuel conditions*, Fuel Process. Technol., **2013**, vol. 111, p. 55-61.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.01.013>
- [133] R. Prasad, G. Rattan, *Preparation methods and applications of CuO-CeO₂ catalysts: A short review*, Bull. Chem. React., **2010**, vol. 5, p. 7-30.
Lien (consulté le 10/10/2021) : <https://ejournal.undip.ac.id/index.php/bcrec/article/view/7125>
- [134] B. Skårman, T. Nakayama, D. Grandjean, R.E. Benfield, E. Olsson, K. Niihara, L.R. Wallenberg, *Morphology and structure of CuO_x/CeO₂ nanocomposite catalysts produced by inert gas condensation: An HREM, EFTEM, XPS, and High-Energy Diffraction study*, Chem. Mater., **2002**, vol. 14, p. 3686-3699.
DOI : <https://doi.org/10.1021/cm021101u>
- [135] X. Tang, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, W. Shen, *Carbon monoxide oxidation over CuO/CeO₂ catalysts*, Catal. Today, **2004**, vol. 93-95, p. 191-198.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.040>
- [136] L. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems*, Appl. Catal. A, **1998**, vol. 171, p. 13-29.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00056-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00056-8)
- [137] Lj. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Cu- and Ag-modified cerium oxide catalysts for methane oxidation*, J. Catal., **1998**, vol. 179, p. 203-221.
DOI : <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2213>
- [138] C. Lamonier, A. Ponchel, A. D'Huysser, L. Jalowiecki-Duhamel, *Studies of the cerium-metal-oxygen-hydrogen system (metal=Cu, Ni)*, Catal. Today, **1999**, vol. 50, p. 247-259.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00507-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00507-0)
- [139] B. Skårman, D. Grandjean, R.E. Benfield, A. Hinz, A. Andersson, L.R. Wallenberg, *Carbon monoxide oxidation on nanostructured CuO_x/CeO₂ composite particles characterized by HREM, XPS, XAS, and high-energy diffraction*, J. Catal., **2002**, vol. 211, p. 119-133.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)93735-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)93735-8)
- [140] Y.-Z. Chen, B.-J. Liaw, C.-W. Huang, *Selective oxidation of CO in excess hydrogen over CuO/Ce_xSn_{1-x}O₂ catalysts*, Appl. Catal. A, **2006**, vol. 302, p. 168-176.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.12.032>

CHAPITRE II :

Matériels et méthodes

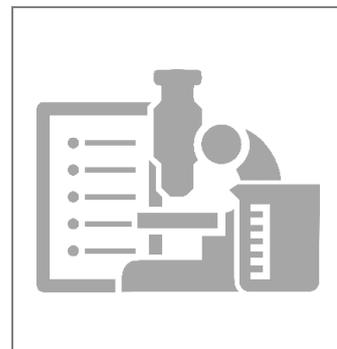
Table des matières

Introduction.....	64
1. Elaboration de l'adsorbant CuO/SBA-15	65
1.1. Synthèse du support silicique de type SBA-15	65
1.2. Imprégnation de la phase active CuO et de l'hétéroélément cérium Ce.....	67
2. Techniques de caractérisation	68
2.1. Spectrométrie de fluorescence X	68
2.2. Diffraction de Rayons X (DRX).....	68
2.3. Manométrie d'adsorption et de désorption de diazote	71
2.4. Microscopie électronique.....	73
2.4.1. Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	73
2.4.2. Microscopie électronique en transmission à balayage	74
2.5. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie	74
2.6. Spectrométrie de photoélectrons X	74
2.7. Analyse thermogravimétrique.....	75
3. Tests de désulfuration (test DeSO_x).....	75
3.1. Mise en forme des adsorbants	76
3.2. Description du banc de tests d'adsorption de SO ₂ et de régénération de SO ₂ multicycle	77
3.3. Déroulement des tests DeSO _x	79
3.4. Analyses des résultats.....	80
3.4.1. Capacités d'adsorption à la percée et totale	80
3.4.1. Taux de sulfatation.....	81
3.4.2. Incertitudes	82
Références bibliographiques	83

Introduction

Dans ce chapitre dédié à la présentation des matériels et méthodes d'analyses utilisés lors de ces travaux de thèse, sont décrits :

1. Le protocole de synthèse de l'adsorbant CuO/SBA-15 utilisé au cours de la thèse, ainsi que la méthode employée pour y introduire un hétéroélément ;
2. Les différentes techniques mises en œuvre pour caractériser les adsorbants avant et après avoir testé leurs performances en désulfuration ;
3. Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les tests de désulfuration en mode multicycle (plusieurs adsorptions de SO₂ et régénérations successives) en conditions sèche et humide et la méthode pour évaluer les capacités d'adsorption à la percée et totale des adsorbants.



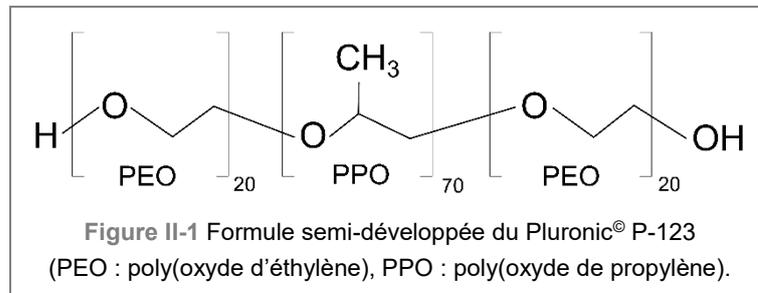
1. Elaboration de l'adsorbant CuO/SBA-15

1.1. Synthèse du support silicique de type SBA-15

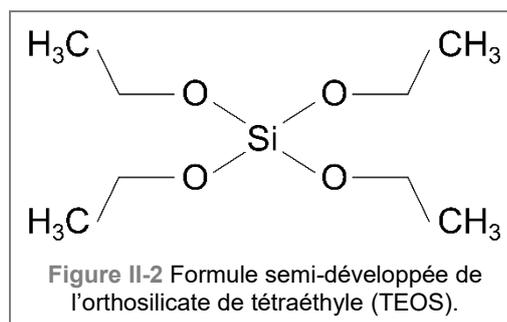
Le support de la phase active de l'adsorbant de SO_x étudié au cours de la thèse est une Silice Mésoporeuse Organisée (SMO) de type SBA-15. Mis au point par des chercheurs de l'université de Californie à Santa Barbara [1], ce matériau silicique possède une grande stabilité thermique et mécanique. Il la doit à l'organisation hexagonale de ses pores rectilignes, uniformes et dont la distribution en taille (de 5 à 15 nm) dépend de la température de synthèse [2], mais surtout à ses parois relativement épaisses comprises entre 3 et 6 nm. La silice mésoporeuse organisée de type SBA-15 présente une surface spécifique élevée de 800 à 1 000 m^2/g , qui permet l'utilisation de cette silice dans diverses applications en adsorption et catalyse [3].

Dans le cadre de cette thèse, la synthèse de la silice SBA-15 a été effectuée en mode discontinue (par lot de 120 g de produit fini), selon une optimisation du protocole de Zhao *et al.* [1], réalisée par Marc Berger au cours de sa thèse [4] (la fiche de synthèse du support silicique SBA-15 est visualisable en **Annexe 1**). D'une composition molaire de 1 Si : 0,014 Pluronic® P-123 : 5,68 HCl : 197 H_2O , le milieu réactionnel de synthèse est préparé avec les quatre constituants suivants :

- Le copolymère à trois blocs amphiphile Pluronic® P-123 (**Figure II-1**) : tensioactif non ionique constitué de chaînes de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) et de poly(oxyde de propylène) (PPO), il joue le rôle de gabarit pour générer la porosité ;



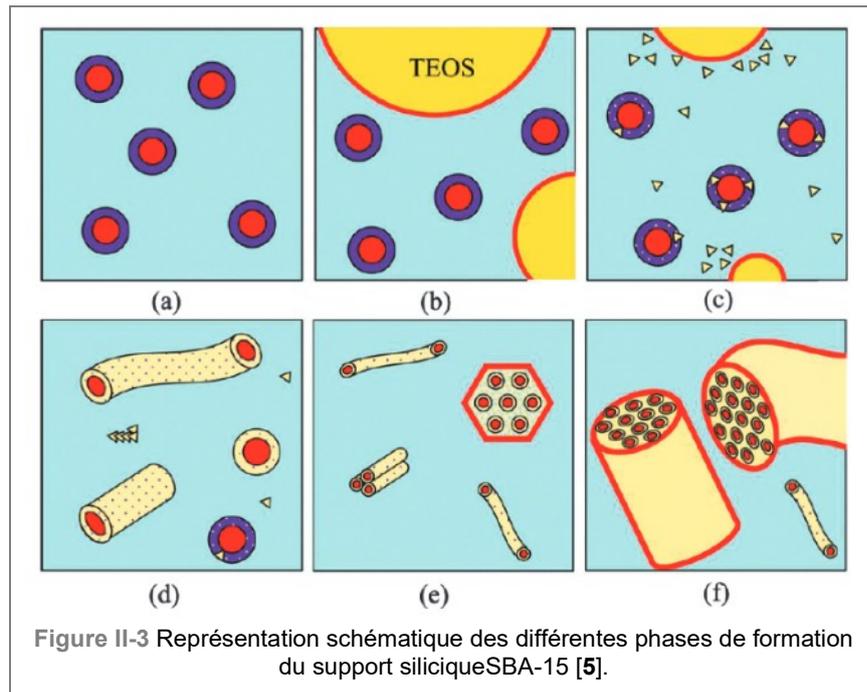
- L'orthosilicate de tétraéthyle ou « TEOS » (TetraEthylOrthoSilicate, **Figure II-2**) : il sert de source de silice (SiO_2) ;



- L'acide chlorhydrique (HCl) : il favorise l'hydrolyse des fonctions éthoxy du TEOS ;
- L'eau déminéralisée : elle agit comme solvant et hydrolyse les fonctions éthoxy du TEOS.

Le mécanisme de formation de la structure de la silice SBA-15 est complexe. Dans leur travaux, Blin et Impéror-Clerc [5] schématisent, selon un mécanisme nommée « Cooperative templating mechanism », les différentes phases menant à la construction de la structure de la silice SBA-15 (**Figure II-3**). Globalement, l'élaboration de cette structure se déroule en 3 étapes :

- **Etape 1 - La génèse** : durant cette étape (4 h à 45 °C), il y a formation de la charpente minérale poreuse de la silice SBA-15. Tout d'abord, dans un bidon de 10 L, 196 g de tensioactif Pluronic® P-123 sont solubilisés dans une solution acide de pH=0-1 (1121 g d'HCl à 37 % dilués dans 6,4 L d'eau déminéralisée), solution dans laquelle des micelles sphériques de tensioactifs P-123 vont se former (**Figure II-3a**). Par la suite, après ajout de 426 g de TEOS (**Figure II-3b**), ce dernier s'hydrolyse pour former des silanols qui vont se condenser pour former des oligomères de silice, lesquels interagissent avec les fonctions EO externes des micelles (**Figure II-3c**). Puis à partir d'une certaine taille des oligomères de silice, les micelles croissent et forment des cylindres (**Figure II-3d**) qui vont par la suite s'organiser en mésophase hexagonale bidimensionnelle (**Figure II-3e**). À l'intérieur de cette mésophase qui grandit au cours du temps, la condensation des espèce silicées entre les cylindres micellaires se poursuit et mène à la formation progressive de la paroi silicique des mésopores de la silice SBA-15 (**Figure II-3f**). Il en résulte la formation de particules de silice mésostructurée qui vont s'agréger entre elles et à partir d'une certaine taille, les agrégats de mésophase hybride silice/P-123 précipitent.
- **Etape 2 - Consolidation** : au cours de cette étape (18 h à 90 °C), la paroi silicique des futurs mésopores se densifie et la future microporosité de la silice SBA-15 apparaît par blocage dans la paroi de chaînes hydrophiles PEO interconnectées entre les mésopores [6].
- **Etape 3 - Libération de la porosité** : après vieillissement et une fois débarrassé du solvant acide par centrifugation, lavage à l'eau déminéralisée (jusqu'à un pH = 5-6) et séchage à 60 °C pendant 24 h, la silice SBA-15 brute (*i.e.* comprenant encore le gabarit dans sa structure) est calcinée à 300 °C par lot de 30 g en lit de 10 mm d'épaisseur (avec une montée en température de 1,2 °C/min et un palier de 4 h) avec un four à moufle et sous flux d'air (environ 5 L/h). Cette calcination entraîne une élimination totale du tensioactif (perte de masse d'environ 45 %), libérant ainsi la méso- et microporosité de la silice SBA-15, tout en garantissant un taux de condensation des groupements silanols minimal [7].



1.2. Imprégnation de la phase active CuO et de l'hétéroélément cérium Ce

L'imprégnation du support silicique SBA-15 par la phase CuO (un exemple de fiche d'imprégnation est visualisable en **Annexe 2**) est réalisée en voie aqueuse à partir du sel de cuivre, le nitrate de cuivre trihydraté ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), selon une adaptation du protocole de Munnik *et al.* [8]. Réalisée par lot de 3 g de support SBA-15 calcinée, l'étape d'imprégnation consiste à dissoudre le sel de cuivre, dont la quantité est fonction de la teneur finale en CuO souhaitée, dans de l'eau déminéralisée (environ 30 mL) sous agitation magnétique (à environ 200 tours/min), puis à ajouter progressivement la silice SBA-15. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 4 h (à environ 200 tours/min), puis l'eau est évaporée à l'aide d'un bain-marie chauffé à 60 °C. Lorsqu'un produit quasiment sec est obtenu, le séchage ultime est terminé en étuve ventilée à 60 °C pendant 24 h. Le solide obtenu, sous forme de poudre, est ensuite calciné afin de décomposer le sel de cuivre en phase CuO. Cette calcination est réalisée en lit fixe traversé sous flux d'air reconstitué (60 NL/h, 15 000 h⁻¹) à 500 °C pendant 6 h (avec une rampe de montée et descente en température de 1 °C/min), à l'aide d'un four de calcination électrique verticale. L'adsorbant CuO/SBA-15 ainsi élaboré présente une teinte verte, plus ou moins foncée en fonction de la quantité de cuivre déposé (**Chapitre III, Figure III-1**).

L'ajout de l'hétéroélément cérium sous forme oxyde CeO_2 a été effectué en co-imprégnation aqueuse avec la phase CuO : imprégnation simultanée des deux oxydes métalliques sur le support (un exemple de fiche d'imprégnation est visualisable en **Annexe 3**). Ainsi, les mêmes étapes d'imprégnation que celles décrites précédemment ont été suivies avec une dissolution aqueuse de sels de nitrate de cuivre trihydraté et de nitrate

de cérium hexahydraté ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Seule la température de calcination diffère. Celle-ci est réalisée à 550 °C pour une décomposition complète du nitrate de cérium.

2. Techniques de caractérisation

2.1. Spectrométrie de fluorescence X

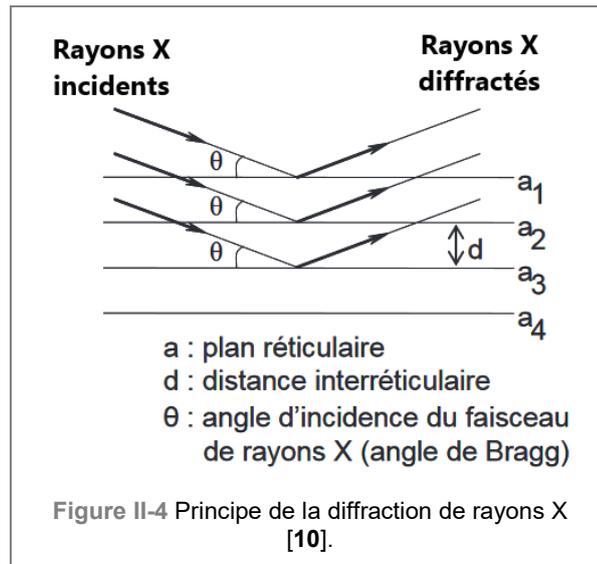
La spectrométrie de fluorescence X (en anglais XRF, pour X-Ray Fluorescence) est une technique d'analyse élémentaire [9] qui a été utilisée pour déterminer la quantité en phase active CuO et en CeO_2 dans les adsorbants synthétisés.

Le principe consiste à placer un échantillon d'adsorbant sous un faisceau de rayons X qui va provoquer l'éjection d'électrons des atomes constituant l'échantillon. Ceux-ci vont alors passer de leur état fondamental à un état excité (création de lacunes électroniques). L'état excité étant instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie sous forme de photons X notamment (par déplacement des autres électrons pour combler les lacunes créées). Ayant une configuration électronique propre, chaque atome va alors émettre des photons X d'énergie et de longueur d'onde qui leur sont propres. C'est le phénomène de fluorescence X, qui est une émission secondaire de rayons X et également caractéristique des atomes, qui va être analysée pour à la fois connaître la nature des éléments chimiques présents dans l'échantillon analysé ainsi que leur concentration massique. L'appareil utilisé dans le cadre de cette thèse est un spectromètre à dispersion de longueur d'onde de chez Malvern Panalytical (modèle Zetium). Les échantillons ont été préparés sous forme de pastille de 13 mm de diamètre, à partir de 200 mg d'échantillon finement broyé dans un mortier puis mis sous une pression de 5 t pendant 2 min, grâce à une presse hydraulique.

2.2. Diffraction de Rayons X (DRX)

La Diffraction de Rayons X (DRX) a été employée pour évaluer l'arrangement organisé des mésopores et déterminer la présence ou non de phases cristallines à base de cuivre et de cérium, dans les adsorbants avant et après les tests en désulfuration.

La DRX utilise un faisceau de rayons X (photons X) qui, envoyé sous un certain angle θ (angle de Bragg) sur la surface d'un matériau cristallin, va être diffracté dans des directions spécifiques à la longueur d'onde des rayons X incidents et aux dimensions et à l'orientation des plans d'atomes (plans cristallographiques ou plans réticulaires) du réseau cristallin (**Figure II-4**). Dans le cas de la silice mésostructurée, la diffraction des rayons X est sensible à l'organisation des domaines de densité électronique différente (charpente silicique et pores).



Un détecteur, en mouvement autour de l'échantillon, mesure l'intensité des rayons diffractés. Les directions dans lesquelles l'intensité va être importante (interférences constructives) vont donner lieu à un diffractogramme présentant des pics de diffraction. Chaque pic de diffraction, qui est associé à un angle θ , peut être relié à la distance interréticulaire des plans réticulaires d'après la loi de Bragg (équation (1)). Comme les plans réticulaires peuvent être repérés par les indices (hkl) de Miller (manière de désigner l'orientation des plans cristallins dans un cristal), on peut alors indexer les pics de diffraction selon ces indices. Comme discuté ultérieurement dans cette section, cette indexation va alors permettre de calculer le paramètre de maille de l'arrangement ordonné de la mésoporosité du support silicique SBA-15 ou des adsorbants CuO/SBA-15 et CeO₂-CuO/SBA-15 et d'identifier si les phases à base de cuivre et de cérium se trouvent sous forme cristalline dans les adsorbants.

$$2 \times d \times \sin(\theta) = n \times \lambda \quad (1)$$

Avec : d = distance interréticulaire

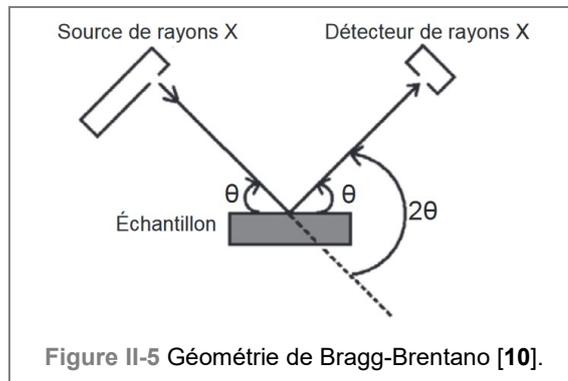
θ = angle d'incidence du faisceau de rayons X (angle de Bragg)

n = ordre de diffraction

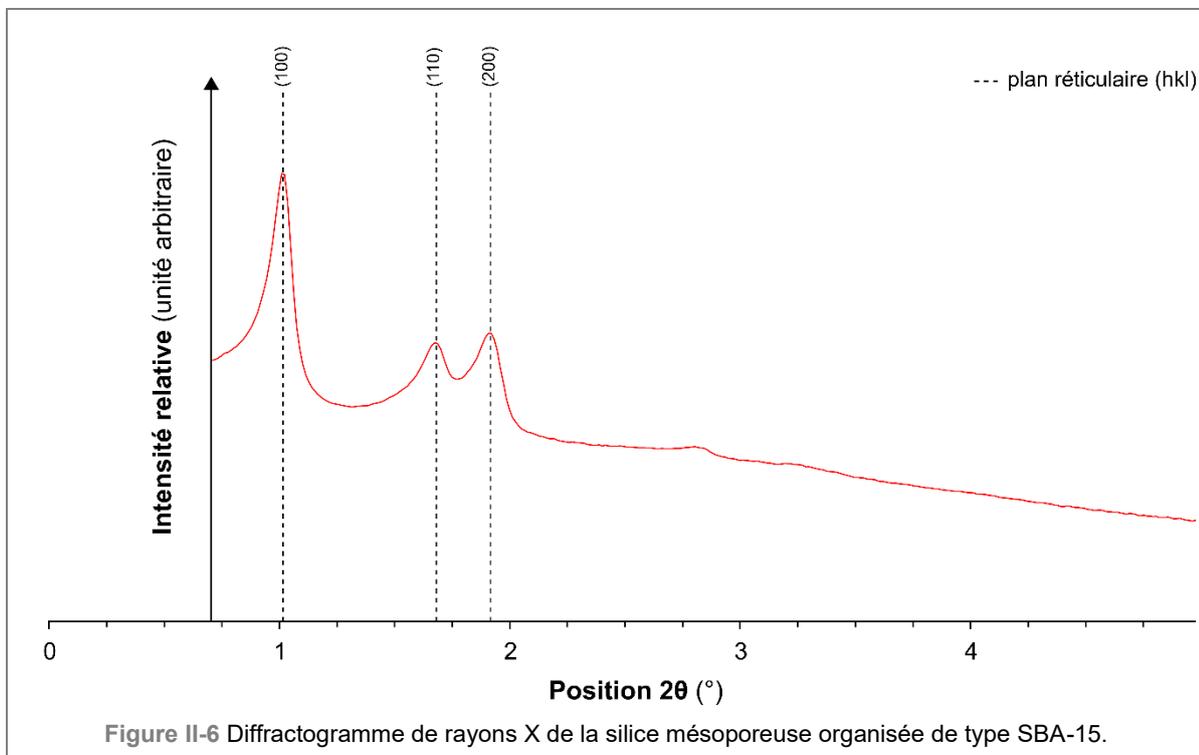
λ = longueur d'onde du faisceau de rayons X incident

Au cours de cette thèse, les analyses de diffraction de rayons X des adsorbants ont été réalisées avec un diffractomètre de chez Malvern Panalytical (modèle X'Pert PRO MPD), équipé d'un détecteur X'Celerator et d'un passeur d'échantillon. Les diffractogrammes de rayon X sont obtenus à partir d'échantillons préparés sur plaque de verre et selon un positionnement géométrique entre la source de rayons X, l'échantillon et le détecteur dit de Bragg-Brentano (**Figure II-5**). Les échantillons sont soumis à un rayonnement X issu d'un tube anticathode au cuivre (tension de 35 kV et courant de 55 mA) permettant de travailler avec la raie K α du

cuire de longueur d'onde λ de 1,5418 Å. Les mesures sont effectuées sur un domaine angulaire 2θ de $0,7^\circ$ à 70° , selon un pas 2θ de $0,02^\circ$ par seconde.



Le paramètre de maille de l'arrangement hexagonal des mésopores du support silicique SBA-15 (**Chapitre I, Figure I-3**) et *a fortiori* des adsorbants est déterminé à partir des trois premiers pics de diffraction des diffractogrammes de rayons X (exemple en **Figure II-6**) observables aux « bas angles » ($0,7^\circ < 2\theta < 5^\circ$) et correspondant aux plans réticulaires indexés (100), (110) et (200). La distance interréticulaire de ces plans permet de déterminer le paramètre de maille hexagonal qui, pour une symétrie hexagonale avec un indice $l = 0$, se calcule selon l'équation (2) [11].



$$a = d_{hkl} \times \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)} \quad (2)$$

Avec : a = paramètre de maille hexagonale

d_{hkl} = distance interréticulaire du plan hkl

h, k et l = indice de Miller

Dans cette thèse, les paramètres de maille hexagonale indiqués sont une moyenne des paramètres de maille calculés pour chacun des plans réticulaires (100), (110) et (200).

Chaque phase cristallisée présente un diffractogramme unique car les positions des pics de diffraction de rayons X et leur intensité dépendent des dimensions de la maille élémentaire et de l'arrangement des atomes du cristal. Par conséquent, chaque substance ou phase cristalline, sauf exception très rare, arbore un diffractogramme de rayons X unique. Ainsi, l'identification des structures cristallines, si présentes, des phases à base de cuivre et de cérium dans les adsorbants, a été effectuée en comparant, de manière automatique à l'aide d'un logiciel, le diagramme de l'adsorbant obtenu aux « grands angles » ($5^\circ < 2\theta < 70^\circ$) à ceux de matériaux de référence répertoriés dans la base de données de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Il est important de noter qu'il est difficile, voire impossible, d'identifier les phases dans les cas suivants [12] :

- Substances non cristallisées ou amorphes ;
- Composants présents à moins de 5 % car les raies de diffraction seront d'intensité trop faible pour être mesurées et exploitées ;
- Phase non répertoriée dans la base de données ;
- Echantillon présentant des orientations préférentielles trop prononcées ;
- Apparition de structures en désordre, transformant la maille élémentaire ;
- Déformation du réseau cristallin par des contaminants ;
- Présence de composés non stœchiométriques, présentant des déplacements des positions de raies.

2.3. Manométrie d'adsorption et de désorption de diazote

La manométrie d'adsorption et de désorption de diazote (N_2) est une technique d'analyse qui a été utilisée pour évaluer les propriétés texturales des adsorbants synthétisés, en particulier la surface spécifique, le volume poreux (microporeux, mésoporeux et total) et la distribution en taille des mésopores. Elle consiste à mesurer la quantité de diazote adsorbée par le matériau à la température du diazote liquide ($-196^\circ C$) dans un

domaine de pression relative P/P_0 compris entre 0 et 1 (avec P la pression d'équilibre du gaz et P_0 la pression de vapeur saturante de N_2), donnant lieu à des isothermes d'adsorption et de désorption de diazote rapportées aux conditions normales de température (0 °C) et de pression (1 atmosphère) (CNTP ou STP en anglais pour Standard Temperature and Pressure). Les analyses ont été réalisées avec des appareils de chez Micromeritics (modèles ASAP 2420 et Tristar). Avant chaque analyse, l'échantillon à analyser (environ 60 mg) est dégazé à 150 °C sous un vide secondaire pendant 15 h.

Les propriétés texturales des adsorbants ont été déterminées comme suit :

- La surface spécifique (en m^2/g) correspond la surface accessible à la molécule de diazote. Elle regroupe la surface interne apportée par la porosité du matériau et la surface externe. Dans les travaux de cette thèse, elle a été déterminée par la méthode dite B.E.T. [13], du nom de ces inventeurs Brunauer, Emmet et Teller. Cette méthode est appliquée sur des pressions relatives allant de 0,05 à 0,35, qui correspond au domaine de formation d'une monocouche de diazote adsorbé ;
- Le volume poreux total (en cm^3/g) a été déterminé à partir du volume de diazote adsorbé à une pression relative de 0,9 (avant la phase de condensation inter-particulaire, qui se traduit par une augmentation rapide du volume de N_2 adsorbé entre de 0,9 et 1 de pression relative) selon l'équation (3) ;

$$V_{\text{poreux total}} = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{liquide}}} \times V_{0,9} \quad (3)$$

Avec : $V_{\text{poreux total}}$ = volume poreux total en considérant le diazote à l'état liquide (en cm^3/g), caractéristique du matériau analysé

ρ_{gaz} = masse volumique du diazote à l'état gazeux

ρ_{liquide} = masse volumique du diazote à l'état liquide

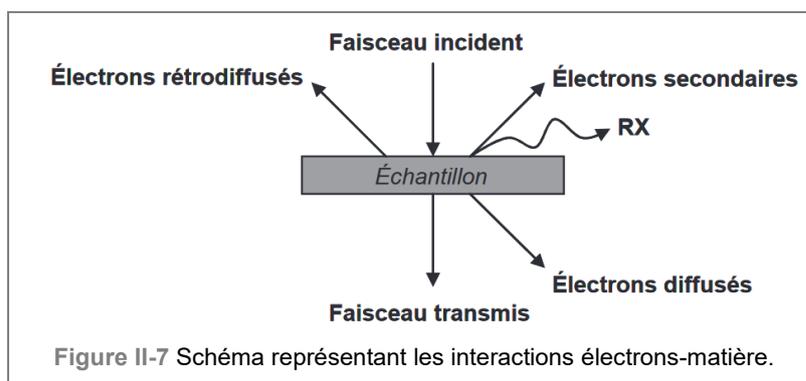
$V_{0,9}$ = volume de diazote adsorbé (gaz) lue sur l'isotherme à une pression relative P/P_0 de 0,9 (en cm^3/g)

- Le volume microporeux (en cm^3/g) a été déterminé à partir du volume de diazote adsorbé à une pression relative de 0,005, une pression choisie suite aux travaux de Galarneau *et al.* [14]. En effet, ces auteurs ont montré à l'aide de la méthode de combinaison linéaire [15] que la méthode t-plot (de Lippens et de Boer [16]), habituellement utilisée pour évaluer la microporosité des matériaux, n'est pas appropriée pour ceux présentant à la fois une micro- et mésoporosité, comme pour nos adsorbants ;
- Le volume mésoporeux (en cm^3/g) est calculé à partir de la soustraction du volume microporeux au volume poreux total ;
- La distribution en taille des pores et particulièrement des mésopores est obtenue par la méthode B.J.H. [17], du nom de ses inventeurs Barrett, Joyner et Halenda. Elle a été utilisée sur les données issues de

la branche de désorption de N_2 . La taille des mésopores a été définie en prenant la valeur du plus grand pic.

2.4. Microscopie électronique

Les techniques de microscopies électroniques utilisent un faisceau d'électrons qui, envoyé sur l'échantillon à analyser (placé sous vide), va interagir avec la matière et donner lieu à différents types d'émissions électroniques (**Figure II-7**). La détection de ces émissions permet d'obtenir une image en haute résolution des échantillons analysés.



2.4.1. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour observer la morphologie des particules d'adsorbant et particulièrement sa mésoporosité et l'état de dispersion des phases actives CuO et CeO_2 . Cette technique analyse les électrons traversant l'échantillon (transmis) pour l'obtention d'une image agrandie de l'échantillon analysé. La distinction entre les électrons transmis et les électrons diffusés (**Figure II-7**) permet de créer le contraste des images. En effet, lorsque les électrons sont directement transmis ou faiblement déviés (atomes légers), l'image apparaît claire, tandis que les électrons fortement déviés par des atomes lourds tels que le silicium, le cuivre et le cérium, sont éliminés et provoquent une image sombre. Un microscope électronique en transmission ARM 200 de chez Jeol, équipé d'un filament LaB6, a été utilisé au cours de cette thèse. La tension d'accélération des électrons employée est de 200 kV. Les échantillons sous forme de poudre, sont préalablement dispersés dans du chloroforme et mis dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes. Ensuite, 5 à 10 gouttes de la suspension ainsi obtenue sont déposées sur une grille d'or recouvertes d'un film de carbone de 5 nm d'épaisseur.

2.4.2. Microscopie électronique en transmission à balayage

Egalement employée pour visualiser la morphologie, la mésoporosité et l'état de dispersion des phases actives CuO et CeO₂, la microscopie électronique en transmission à balayage (en anglais STEM, pour Scanning Transmission Electron Microscopy) est une technique qui allie certains aspects du fonctionnement du microscope électronique en transmission et du microscope électronique à balayage. Ainsi, un balayage du faisceau d'électrons incident qui traverse l'échantillon s'opère sur la surface de l'échantillon à analyser. Cette analyse a également été réalisée en mode champs sombre avec le microscope électronique en transmission ARM 200 de chez Jeol.

2.5. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDXS, pour Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) est une méthode qui a été utilisée pour évaluer la dispersion des phases CuO et CeO₂ au sein des particules d'adsorbant. Associée au fonctionnement du microscope électronique en transmission précédemment présenté, les atomes excités par le faisceau d'électrons vont émettre des rayons X de longueurs d'onde spécifiques de la structure électronique des atomes composant l'échantillon analysé. A l'aide d'un détecteur à dispersion d'énergie, ces émissions de rayons X vont être analysées et attribuées aux éléments appropriés. Ainsi, des cartographies des éléments constituant les particules d'adsorbant ont pu être réalisées, notamment pour Cu et Ce.

2.6. Spectrométrie de photoélectrons X

La spectrométrie de photoélectrons X (XPS, pour X-ray Photoelectron Spectrometry) a été employée pour déterminer la nature des espèces chimiques présentes à la surface des adsorbants frais et testés en désulfuration. Cette méthode permet de déterminer les éléments chimiques (sauf H et He), ainsi que leur liaisons chimiques et degré d'oxydation [4], présents à l'extrême surface de tout matériau solide (profondeur analysée comprise entre 3 et 9 nm). Sous ultravide (environ 10⁻¹⁰ mbar), un bombardement de photons X (d'une certaine longueur d'onde) envoyés sur la surface de l'échantillon à analyser, va entraîner l'émission de photoélectrons qui sont par la suite détectés. Les photoélectrons ont des énergies propres à chaque élément, ce qui va permettre de déterminer la composition atomique de l'échantillon mais également de déterminer la nature de leurs liaisons avec l'environnement local et/ou leur degré d'oxydation.

Les analyses XPS ont été réalisées avec un spectromètre de photoélectrons de chez VG Scienta (modèle SES-2002), équipé d'un analyseur hémisphérique et d'une source de rayons X produisant un rayonnement monochromatique AlK α d'énergie 1486,6 eV. Les photoélectrons émis sont collectés avec un angle de 90° par rapport à la surface (take-off angle) et détectés par l'analyseur travaillant en mode d'énergie d'analyseur constante. Une énergie de passage de 100 eV est utilisée pour les spectres haute résolution (Cu2p, O1s,

Si2p, S2p et C1s). Les spectres de survol sont réalisés avec une énergie de passage de 500 eV. La puissance de la source de rayons X utilisée est de 420 Watts (14 kV, 30 mA) et la pression dans la chambre d'analyse est proche de 10^{-9} mbar lors de la mesure. La surface analysée est de l'ordre de 24 mm². L'échelle d'énergie du spectromètre est calibrée par les pics Ag3d5/2, Au4f7/2 et Cu2p3/2 correspondant respectivement à une énergie de liaison de 368,2 eV, 84,0 eV et 932,50 eV. Tous les spectres ont été référencés par rapport au pic Si2p3/2 à 103,6 eV et sont donnés avec une incertitude de 0,1 eV. Le logiciel CasaXPS a été utilisé pour le traitement des données. Les analyses XPS ont été réalisées sur des échantillons d'adsorbant conditionnés sous gaz inerte (N₂) après avoir été directement synthétisés (après calcination) ou testés en désulfuration, ceci afin d'éviter d'éventuelles contaminations extérieures.

2.7. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour analyser les pertes de masse lors de la régénération des adsorbants sulfatés sous atmosphère réductrice (H₂), après adsorption en absence et en présence de vapeur d'eau. Les analyses ont été réalisées avec un appareil TA Instruments (modèle DSC-TGA Q600) sur des échantillons d'environ 12-13 mg (disposés dans des creusets en alumine) sous un flux de gaz vecteur composé de 0,5 % d'H₂ dans N₂ (à 6 NL/h) et selon le programme de température suivant : une première montée en température de 5 °C/min jusqu'à 400 °C (température de régénération utilisée lors des tests de désulfuration), suivi d'un palier de 25 min et d'une deuxième montée en température de 5 °C/min jusqu'à 600 °C (pour la décomposition d'espèces potentiellement non décomposées à 400 °C).

3. Tests de désulfuration (test DeSO_x)

La composition gazeuse de l'effluent soufré (250 ppmv de SO₂, 10 %vol. de O₂, 0 ou 5 %vol. de H₂O, dilués dans N₂), employé lors des tests de désulfuration en absence ou présence de vapeur d'eau, se rapproche de celles des fumées rencontrées en sortie d'installations de combustion et plus particulièrement de la composition des mélanges gazeux en sortie de turbines à gaz fonctionnant en régime nominal avec un fioul à 2% massique en soufre (**Tableau II-1**).

Tableau II-1 Composition gazeuse des fumées de combustion en sortie de turbines à gaz brûlant un fioul à 2 %mas. en soufre [4].

Composé gazeux	Teneur
SO ₂	250 ppmv
O ₂	10-15 %vol.
H ₂ O	≈ 5 %vol
NO + NO ₂	200 ppmv *
CO	20 ppmv
CO ₂	≈ 4 %vol.

* NO est souvent majoritaire. Le rapport NO/NO_x est supérieur à 75 % lorsque le niveau de puissance de la turbine est élevé. En phase de démarrage, ce rapport peut descendre à 60 %. NO_x = (NO + NO₂)

Les performances en désulfuration des adsorbants synthétisés ont ainsi été évaluées à l'aide d'un banc d'essai complètement automatisé et sécurisé, développé lors de la thèse de Marc Berger [4]. Ce dispositif a été modifié au cours de cette thèse pour une utilisation en conditions humides (descriptif en **Section 3.2**). Les tests de désulfuration (tests DeSO_x) ont été effectués en mode cyclique (succession d'étapes d'adsorption de SO₂ et de régénération) en fonction de différentes conditions opératoires (température des gaz, durée de l'étape d'adsorption).

3.1. Mise en forme des adsorbants

Les tests de désulfuration ont été réalisés en lit fixe traversé avec un lit d'adsorbant déposé dans un réacteur tubulaire en silice fondue sur un fritté de porosité 1 (taille de pores entre 100 et 160 μm). Afin de minimiser les pertes de charge pouvant être induites par une obstruction de la porosité du fritté par la poudre d'adsorbant (obtenue après synthèse) et/ou un lit compact de poudre d'adsorbant, une mise en forme est alors préalablement appliquée. Celle-ci permet l'obtention de granules d'adsorbant d'une taille de quelques centaines de micromètre. La méthode de « granulation » de la poudre d'adsorbant suit les étapes suivantes :

- **Etape 1** : Compactage de 1 g de poudre d'adsorbant sous forme d'une pastille de 32 mm de diamètre, avec une compression de 0,25 t/cm² maintenue 2 min à l'aide d'une presse hydraulique Minipress de chez Phillips ;
- **Etape 2** : Concassage de la pastille à l'aide d'un mortier en agate ;
- **Etape 3** : Tamisage pour récupération d'une fraction granulaire comprise entre 250 et 355 μm.

Afin d'obtenir une quantité maximale de granules entre 250 et 355 μm , les étapes 2 et 3 sont répétées jusqu'à épuisement total du rebut du tamisage de la fraction supérieure à 355 μm .

3.2. Description du banc de tests d'adsorption de SO_2 et de régénération de SO_2 multicycle

Le banc d'essai (**Figure II-8**) utilisé pour évaluer les performances au cours de cycles d'adsorption de SO_2 et de régénération des adsorbants, est schématisé en **Figure II-9** :



Figure II-8 Photo du banc d'essai automatisé utilisé pour l'évaluation des performances en désulfuration des adsorbants.

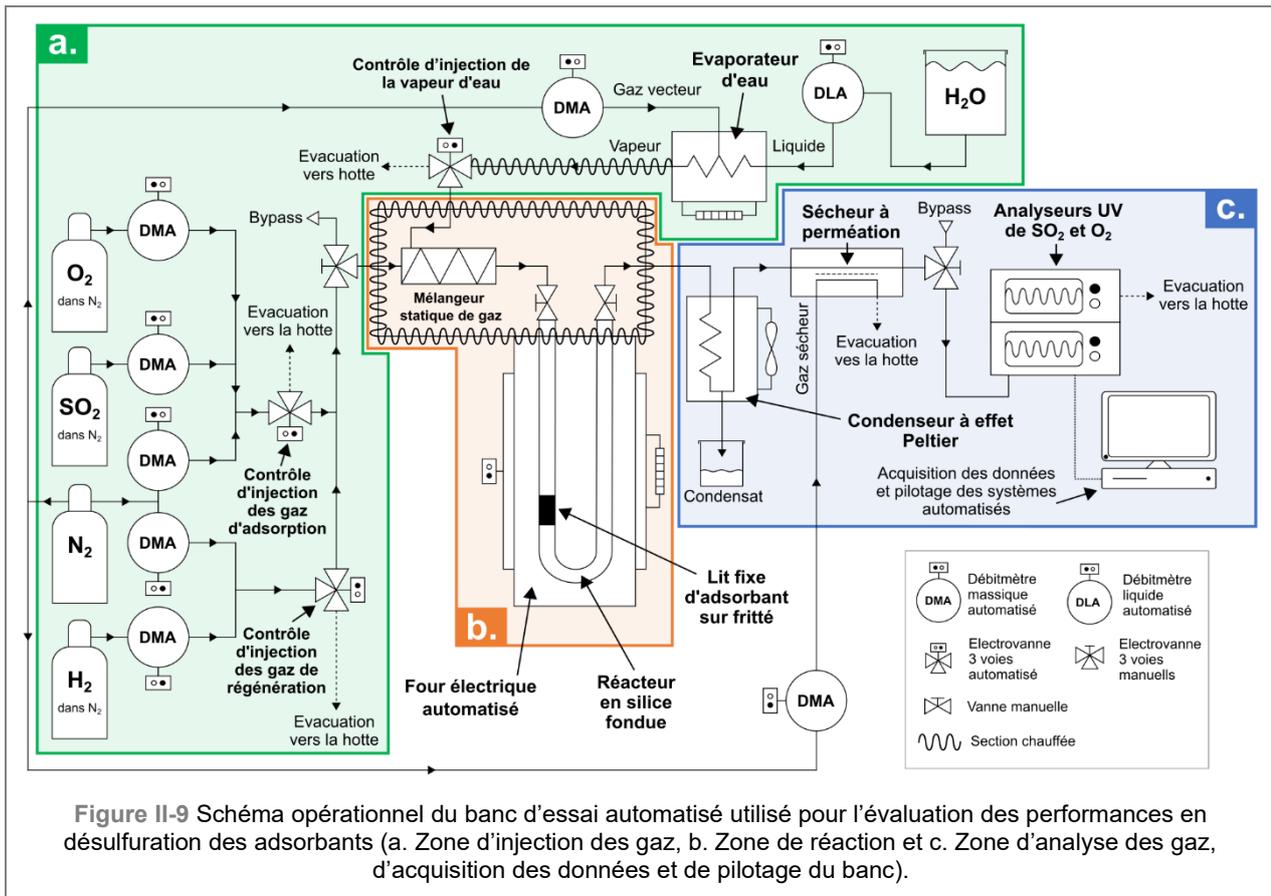


Figure II-9 Schéma opérationnel du banc d'essai automatisé utilisé pour l'évaluation des performances en désulfuration des adsorbants (a. Zone d'injection des gaz, b. Zone de réaction et c. Zone d'analyse des gaz, d'acquisition des données et de pilotage du banc).

(a) Dans la zone d'injection des gaz (**Figure II-9a**) se trouvent les alimentations en gaz « secs » constitués de SO₂, O₂, H₂ et N₂, gaz provenant de bouteilles étalons (pour SO₂ et H₂) et du réseau de gaz du laboratoire (pour O₂ et N₂). Ces alimentations sont toutes contrôlées par des débitmètres massiques automatisés (modèle SLA5850 de chez Brooks). L'alimentation en vapeur d'eau sous gaz vecteur de N₂ est réalisée, quant-à-elle, à l'aide d'un évaporateur d'eau (de chez Serv' Instrumentation) constitué d'un débitmètre liquide automatisé (de chez Horiba), d'un débitmètre massique automatisé (modèle SLA5850 de chez Brooks), d'une chambre calorifugée (chauffée à 120 °C) et d'une ligne chauffée (à 150 °C). Les voies d'injection des gaz d'adsorption (contenant SO₂ et O₂, dilués dans N₂), de régénération (contenant H₂ dilué dans N₂) et de vapeur d'eau sont dotées d'électrovannes pneumatiques automatisées (modèle 0330 de chez Burkert) pour permettre d'introduire alternativement les gaz lors des étapes successives d'adsorption de SO₂ et de régénération en absence ou en présence de vapeur d'eau. Au point de raccordement des deux voies d'injection de gaz, un circuit de dérivation (système dit by-pass) permet d'envoyer le mélange gazeux vers les analyseurs afin de les étalonner quotidiennement, mais également de vérifier la composition du mélange, avant de l'envoyer sur le matériau adsorbant.

- (b) Dans la zone de réaction (**Figure II-9b**) se trouve un four électrique tubulaire vertical (de chez Pekly) qui accueille un réacteur en silice fondue en forme de U de diamètre interne 6 mm. Ce dernier est composé d'un fritté de porosité 1 et équipé de vannes à commande manuelle en entrée et en sortie pour permettre une isolation sous gaz inerte (N_2) de l'adsorbant afin de réaliser des analyses de caractérisation spécifiques après les tests de désulfuration. Avant leur entrée dans le réacteur, les flux gazeux des voies d'injection sont mélangés à l'aide d'un mélangeur statique. Au cours de cette thèse, un étuvage a été spécialement construit et mis en place en amont du four afin d'isoler thermiquement (à 130 °C) le mélangeur de gaz, l'entrée et la sortie du réacteur et d'éviter la condensation de la vapeur d'eau dans ces éléments du dispositif expérimental.
- (c) Dans la zone d'analyse des gaz, d'acquisition des données et de pilotage du banc (**Figure II-9c**), un condenseur à effet Peltier et un sécheur à perméation ont été installés comme système d'élimination de la vapeur d'eau des gaz de sortie de réacteur, pour une meilleure protection des analyseurs. Les émissions de SO_2 en sortie de réacteur sont mesurées avec un analyseur UV (modèle X'Stream de chez Rosemount Analytical) dont les données sont recueillies en temps réel par un logiciel d'acquisition développé par le laboratoire, qui permet également un pilotage total des systèmes automatisés du banc d'essai.

3.3. Déroulement des tests $DeSO_x$

Les tests $DeSO_x$ sont réalisés selon une succession d'étapes d'adsorption de SO_2 et de régénération (cycle d'adsorption-régénération). Effectués avec un lit d'adsorbant de 20 mm de haut (masse d'environ 150 mg), ils se déroulent selon les étapes suivantes (le programme de température est présenté en **Figure II-10**) :

1. Mise en température : le lit d'adsorbant est tout d'abord chauffé jusqu'à la température souhaitée sous un flux de N_2 pur, avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min, rampe suivie d'un palier de 3 600 s ;
2. Etape d'adsorption : elle est lancée pendant 10 800 s ou 3 000 s (selon les tests) avec un flux gazeux d'entrée composé de 250 ppmv de SO_2 et de 10 %vol. d' O_2 , dilués dans N_2 . Pour les tests réalisés en conditions humides, 5 %vol. d' H_2O sont ajoutés dans le flux gazeux d'entrée à travers le système d'évaporation ;
3. Etape de régénération : sauf indication particulière, elle est réalisée principalement à la même température que l'étape d'adsorption (processus isotherme) sous une atmosphère réductrice composée de 0,5 %vol. d' H_2 dilué dans N_2 , jusqu'à ce qu'il ne reste que 5 ppmv de SO_2 détecté en sortie du réacteur ;
4. Etape de refroidissement : elle est effectuée sans rampe de descente en température prédéfinie jusqu'à la température ambiante.

Entre les étapes d'adsorption et de régénération, le lit d'adsorbant est soumis à un flux de N₂ pur pendant 600 s pour éviter d'éventuels mélanges entre O₂ et H₂ pouvant entraîner des explosions. Tout au long du test DeSO_x, la vitesse volumique horaire des flux gazeux à travers le lit d'adsorbant est maintenue à 25 000 h⁻¹, c'est-à-dire à un débit volumétrique de 14 NL/h d'après l'équation (4).

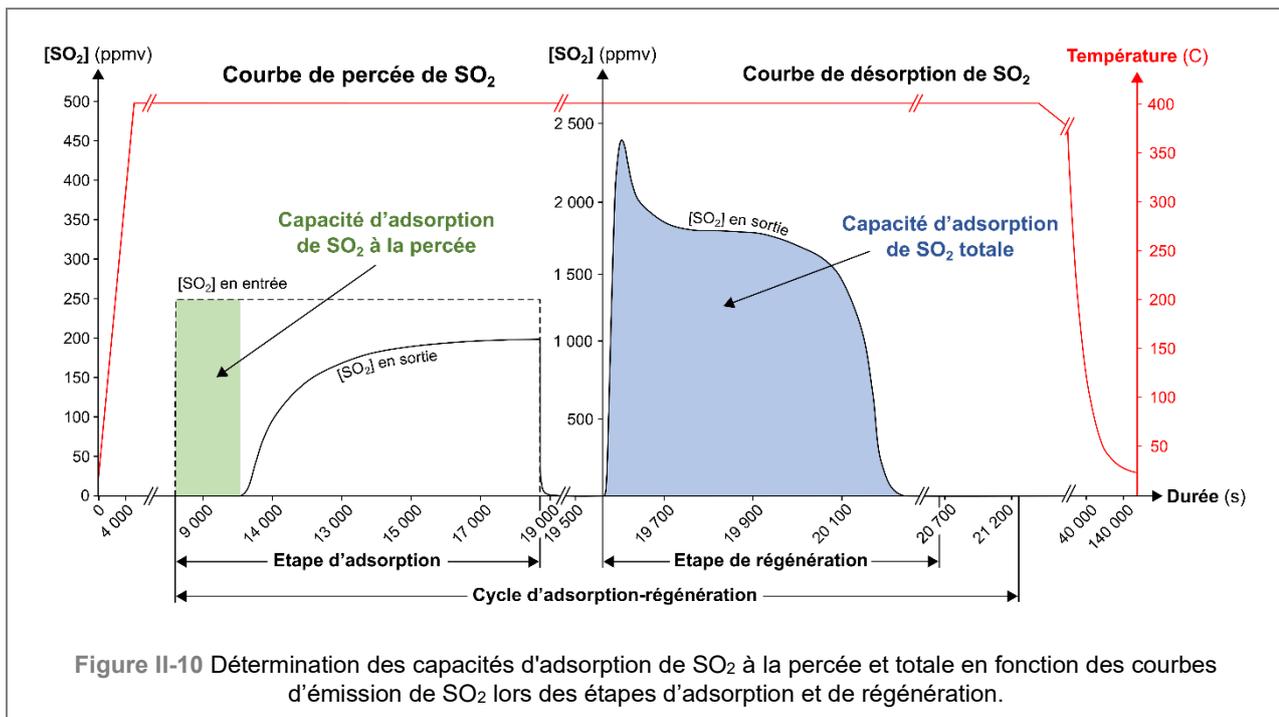
$$Q = \frac{\pi \times D^2}{4} \times H \times VVH \quad (4)$$

Avec : Q = débit du flux gazeux traversant le lit d'adsorbant (Nm³/h)
 D = diamètre du réacteur (en m)
 H = hauteur du lit d'adsorbant (en m)
 VVH = vitesse volumique horaire (en h⁻¹)

3.4. Analyses des résultats

3.4.1. Capacités d'adsorption à la percée et totale

Les performances en désulfuration des adsorbants sont évaluées respectivement en fonction de l'évolution de la capacité d'adsorption du SO₂ (C_{SO₂}) à la percée et totale tout au long des cycles d'adsorption-régénération. Comme représenté dans la (Figure II-10), ces capacités ont été respectivement déterminées à partir de l'intégration des courbes de percée du SO₂ (établies pendant l'étape d'adsorption) et de l'intégration des courbes de désorption du SO₂ (établies pendant l'étape de régénération), selon les équations (5) et (6) :



$$C_{SO_2 \text{ à la percée}} = \frac{F_v \times \int_{t_1}^{t_p} (C_0 - C) dt}{10^3 \times V_m \times m_{\text{adsorbant}}} \times M_{SO_2} \quad (5)$$

Avec : $C_{SO_2 \text{ à la percée}}$ = la capacité d'adsorption de SO_2 à la percée (en $mg_{SO_2}/g_{\text{adsorbant}}$)

F_v = débit volumétrique du gaz traversant (en NL/h)

C_0 = concentration en SO_2 à l'entrée du lit d'adsorbant (en ppmv)

C = concentration en SO_2 à la sortie du lit d'adsorbant (en ppmv)

t_1 = temps de démarrage de l'étape d'adsorption (en h)

t_p = temps de percée du SO_2 , lorsque 5 ppmv de SO_2 sont détectés par l'analyseur (en h)

V_m = volume molaire d'un gaz parfait = 22,4 L/mol (à 0 °C et 1 atm)

$m_{\text{adsorbant}}$ = masse d'adsorbant dans le lit fixe (en g)

M_{SO_2} = masse moléculaire de SO_2 = 64 g/mol

$$C_{SO_2 \text{ totale}} = \frac{F_v \times \int_{t_2}^{t_f} C dt}{10^3 \times V_m \times m_{\text{adsorbant}}} \times M_{SO_2} \quad (6)$$

Avec : $C_{SO_2 \text{ totale}}$ = capacité d'adsorption de SO_2 totale (en $mg_{SO_2}/g_{\text{adsorbant}}$)

F_v = débit volumétrique du gaz traversant (en NL/h)

C = concentration en SO_2 à la sortie du lit d'adsorbant (en ppmv)

t_2 = temps de démarrage de l'étape de régénération (en h)

t_f = temps final de l'étape de régénération (en h)

V_m = volume molaire d'un gaz parfait = 22,4 L/mol (à 0 °C et 1 atmosphère)

$m_{\text{adsorbant}}$ = masse d'adsorbant dans le lit fixe (en g)

M_{SO_2} = masse moléculaire du SO_2 = 64 g/mol

3.4.2. Taux de sulfatation

Le taux de sulfatation représente le pourcentage d'espèces actives CuO sulfatées lors de l'étape d'adsorption et se calcule avec l'équation (7) suivante :

$$\text{Taux de sulfatation} = \frac{C_{SO_2}}{10^3 \times M_{SO_2} \times X_{CuO}} \times 100 \quad (7)$$

Avec : C_{SO_2} = capacité d'adsorption de SO_2 (en $mg_{SO_2}/g_{\text{adsorbant}}$)

M_{SO_2} = masse moléculaire de SO_2 = 64 g/mol

X_{CuO} = teneur en phase active (en $mol_{CuO}/g_{\text{adsorbant}}$)

3.4.3. Incertitudes

L'estimation des incertitudes sur les capacités d'adsorption de SO₂ à la percée et totale sont calculées respectivement par les équations (8) et (9), en se basant respectivement sur les équations (5) et (6).

$$\frac{\Delta C_{SO_2} \text{ à la percée}}{C_{SO_2} \text{ à la percée}} = \frac{\Delta D_v}{D_v} + \frac{\Delta m_{adsorbant}}{m_{adsorbant}} + \frac{\int_{t_1}^{t_p} (\Delta C_0 + \Delta C) dt}{\int_{t_1}^{t_p} (C_0 - C) dt} \quad (8)$$

Avec : ΔC_{SO_2} à la percée = incertitude associée à C_{SO_2} à la percée (en mg_{SO₂}/g_{adsorbant})

C_{SO_2} à la percée = la capacité d'adsorption de SO₂ à la percée (en mg_{SO₂}/g_{adsorbant})

$\Delta D_v = 0,5$ NL/h (incertitude des débitmètres massiques)

$D_v = 14$ NL/h (débit standard utilisé)

$\Delta m_{adsorbant} = 1$ mg (incertitude de pesée avec la balance de précision)

$m_{adsorbant}$ = masse d'adsorbant utilisé (en mg)

$\Delta C_0 = 13$ ppmv de SO₂ (incertitude due à la bouteille utilisée, fournie à 500 ± 25 ppmv et diluée par 2 pour atteindre la concentration en SO₂ souhaitée de 250 ppmv)

$\Delta C = 5$ ppmv de SO₂ (incertitude liée au pas numérique de l'analyseur)

C_0 = concentration en SO₂ à l'entrée du lit d'adsorbant (en ppmv)

C = concentration en SO₂ à la sortie du lit d'adsorbant (en ppmv)

t_1 = temps de démarrage de l'étape d'adsorption (en h)

t_p = temps de percée du SO₂, lorsque 5 ppmv de SO₂ sont détectés par l'analyseur (en h)

$$\frac{\Delta C_{SO_2} \text{ totale}}{C_{SO_2} \text{ totale}} = \frac{\Delta D_v}{D_v} + \frac{\Delta m_{adsorbant}}{m_{adsorbant}} + \frac{\int_{t_2}^{t_f} \Delta C dt}{\int_{t_2}^{t_f} C dt} \quad (9)$$

Avec : ΔC_{SO_2} totale = incertitude associée à C_{SO_2} totale (en mg_{SO₂}/g_{adsorbant})

C_{SO_2} totale = la capacité d'adsorption de SO₂ totale (en mg_{SO₂}/g_{adsorbant})

$\Delta D_v = 0,5$ NL/h (incertitude des débitmètres massiques)

$D_v = 14$ NL/h (débit standard utilisé)

$\Delta m_{adsorbant} = 1$ mg (incertitude de pesée avec la balance de précision)

$m_{adsorbant}$ = masse d'adsorbant utilisé (en mg)

$\Delta C = 5$ ppmv de SO₂ (incertitude liée au pas numérique de l'analyseur)

C = concentration en SO₂ à la sortie du lit d'adsorbant (en ppmv)

t_2 = temps de démarrage de l'étape de régénération (en h)

t_f = temps final de l'étape de régénération (en h)

Références bibliographiques

- [1] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*, Science, **1998**, vol. 279, p. 548-552.
DOI : <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
- [2] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis*, New J. Chem., **2003**, vol. 27, p. 73-79.
DOI : <https://doi.org/10.1039/b207378c>
- [3] V. Chaudhary, S. Sharma, *An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions*, J. Porous Mater., **2017**, vol. 24, p. 741-749.
DOI : <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0311-z>
- [4] M. Berger, *Matériaux adsorbants pour la désulfuration des fumées industrielles : Synthèse et étude des performances en milieux gazeux complexes*, Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, Mulhouse, France, **2018**.
- [5] J.L. Blin, M. Impéror-Clerc, *Mechanism of self-assembly in the synthesis of silica mesoporous materials: in situ studies by X-ray and neutron scattering*, Chem. Soc. Rev., **2012**, vol. 42, p. 4071-4082.
DOI : <https://doi.org/10.1039/C2CS35362H>
- [6] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *True microporosity and surface area of mesoporous SBA-15 silicas as a function of synthesis temperature*, Langmuir, **2001**, vol. 17, p. 8328-8335.
DOI : <https://doi.org/10.1021/la0105477>
- [7] R. Ojeda-López, I.J. Pérez-Hermosillo, J. Marcos Esparza-Schulz, A. Cervantes-Urbe, A. Domínguez-Ortiz, *SBA-15 materials: calcination temperature influence on textural properties and total silanol ratio*, Adsorption, **2015**, vol. 21, p. 659-669.
DOI : <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9716-2>
- [8] P. Munnik, M. Wolters, A. Gabrielsson, S.D. Pollington, G. Headdock, J.H. Bitter, P.E. de Jongh, K.P. de Jong, *Copper nitrate redispersion to arrive at highly active silica-supported copper catalysts*, J. Phys. Chem. C, **2011**, vol. 115, p. 14698-14706.
DOI : <https://doi.org/10.1021/jp111778g>
- [9] V.V. Thirion-Merle, *Spectrométrie de fluorescence X*, dans : Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes, Editions des archives contemporaines, **2014**.
Lien (consulté le 12/04/2022) : <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01393984>
- [10] N. Lauridant, *Zéolithisation de supports en aluminium pour la décontamination moléculaire en orbite*, Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, Mulhouse, France, **2012**.
- [11] J.-J. Rousseau, A. Gibaud, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, 3^e éd., Dunod, Malakoff, FR, **2007**.
- [12] N. Broll, *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*, Tech. Ing., **1996**, p. 21.
DOI : <https://doi.org/10.51257/a-v2-p1080>
- [13] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Am. Chem. Soc., **1938**, vol. 60, p. 309-319.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- [14] A. Galarneau, F. Villemot, J. Rodriguez, F. Fajula, B. Coasne, *Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials*, Langmuir, **2014**, vol. 30, p. 13266-13274.
DOI : <https://doi.org/10.1021/la5026679>
- [15] B. Coasne, A. Galarneau, C. Gerardin, F. Fajula, F. Villemot, *Molecular simulation of adsorption and transport in hierarchical porous materials*, Langmuir, **2013**, vol. 29, p. 7864-7875.
DOI : <https://doi.org/10.1021/la401228k>

- [16] B.C. Lippens, J.H. de Boher, *Studies on pore systems in catalysts V. The t method*, J. Catal., **1965**, vol. 4, p. 319-323.
DOI : [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90307-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90307-6)
- [17] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*, J. Am. Chem. Soc., **1951**, vol. 73, p. 373-380.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>

CHAPITRE III :

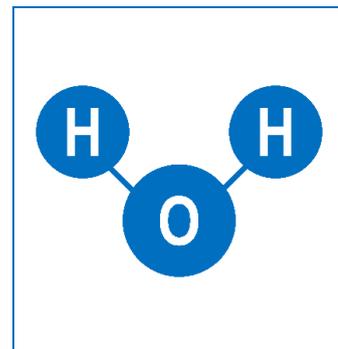
Etude du comportement en désulfuration de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau

Table des matières

Introduction.....	86
1. Synthèse des adsorbants CuO/SBA-15.....	88
2. Conditions opératoires des tests DeSO_x.....	92
3. Comportement en DeSO_x de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau	92
3.1. Impacts de la vapeur d'eau sur les performances en DeSO _x de l'adsorbant 16CuO/SBA-15.....	93
3.2. Influence de la température sur les performances en DeSO _x de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau	100
3.3. Influence de la teneur en phase active CuO sur les performances en DeSO _x de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau	108
4. Validation des hypothèses émises.....	117
4.1. Adsorption d'eau sur la phase CuO	117
4.2. Présence d'espèces d'hydroxyles de cuivre ou de sulfates de cuivre hydratés	119
4.2.1. Analyses thermogravimétriques	119
4.2.2. Caractérisation en XPS et DRX.....	121
Conclusion	125
Références bibliographiques	126

Introduction

Jusqu'à présent, les différentes études menées sur les performances en désulfuration de l'adsorbant CuO/SBA-15 [1–11] ont été réalisées dans des conditions dites « sèches », c'est-à-dire sans la présence de vapeur d'eau dans le flux gazeux soufré à traiter. Ce flux gazeux simulait la composition des fumées de combustion de turbines à gaz (**Chapitre II, Section 3, Tableau II-1**) mais sans la présence de vapeur d'eau. Ces études avaient comme objectif de définir les conditions optimales d'adsorption de SO₂ et de régénération de l'adsorbant CuO/SBA-15 conduisant à de bonnes capacités



d'adsorption dynamique et totale avant l'ajout de vapeur d'eau dans le flux gazeux, pour pouvoir, par la suite, évaluer l'impact de cette espèce gazeuse sur les performances de l'adsorbant CuO/SBA-15. En effet, d'après la littérature (**Chapitre I, Section 2**), la présence de vapeur d'eau dans le flux gazeux peut entraîner une désactivation des matériaux (adsorbants, catalyseurs) utilisés dans des procédés de dépollution ou au contraire avoir un effet promoteur.

Dans ses travaux de thèse [11], Marc Berger présente les résultats d'une étude préliminaire sur l'impact de la vapeur d'eau sur les propriétés structurales et texturales du support silicique SBA-15 et sur celles de l'adsorbant CuO/SBA-15 après des cycles successifs d'adsorption-régénération, ainsi que les performances en adsorption de SO₂ de ce dernier. Il a été mis en évidence que le support silicique SBA-15 ne présente aucune modification structurale et texturale (i.e. paramètre de maille hexagonale, surface spécifique, volume poreux, taille des pores) après des cycles d'adsorption-régénération à 400 °C, en présence de 250 ppmv de SO₂, 10 %vol. d'O₂ et 5 %vol. de vapeur d'eau, dilués dans N₂. En revanche, l'adsorbant CuO/SBA-15 présente une agglomération plus importante de la phase active à base de cuivre au cours des cycles quand une fraction de 5 %vol. de vapeur d'eau est introduite dans le flux gazeux et cette agglomération entraîne une diminution des performances en adsorption de SO₂. Ces premiers résultats ont conduit à l'étude présentée ci-après, qui vise à mettre en évidence les effets de la vapeur d'eau sur les propriétés d'adsorption de SO₂ et de régénération de l'adsorbant CuO/SBA-15 ainsi que sur la nature des espèces de cuivre formées lors de la phase d'adsorption.

Dans un premier temps, des tests de désulfuration en mode multicycle en absence et en présence de vapeur d'eau dans le flux gazeux à traiter ont été réalisés sur un adsorbant CuO/SBA-15 dit de « référence » (16 %mas. de CuO), pour lequel la teneur en phase active et les conditions d'adsorption et de régénération ont été précédemment optimisées [11]. Dans un second temps, l'influence de la température d'adsorption-régénération et de la teneur en phase active CuO de l'adsorbant ont été étudiées. Pour terminer, afin de corroborer les hypothèses énoncées pour expliquer les résultats obtenus, un test de désulfuration supplémentaire et des caractérisations complémentaires ont été effectués sur l'adsorbant de référence.

REMARQUE : Cette étude a abouti à la publication d'un article dans le journal *Catalysis Today*, intitulé « Influence of the water vapor on the activity of CuO/SBA-15 SO_x adsorbents » [12].

1. Synthèse des adsorbants CuO/SBA-15

L'étude de l'influence de la teneur en phase active CuO sur les performances en adsorption de SO₂ de l'adsorbant CuO/SBA-15 a mené à la synthèse de trois adsorbants CuO/SBA-15 d'une teneur en phase active en CuO de 8, 16 et 26 %mas., synthèse réalisée par imprégnation en voie aqueuse selon le protocole décrit à la **Section 1** du **Chapitre II**. Ces adsorbants sont nommés par la suite selon la nomenclature présentée au **Tableau III-1**, en fonction de leur teneur en CuO déterminée par XRF. L'adsorbant à 16 %mas. en CuO, « 16CuO/SBA-15 », est considéré comme l'adsorbant de référence pour cette étude car d'une teneur en phase active équivalente à l'adsorbant CuO/SBA-15 le plus étudié par Marc Berger au cours de sa thèse [11].

Tableau III-1 Nomenclature et teneur en phase active CuO des adsorbants CuO/SBA-15 synthétisés.

Adsorbant	Teneur en CuO* (%mas.)
8CuO/SBA-15	8,2
16CuO/SBA-15 (réf.)	15,9
26CuO/SBA-15	25,9

* Déterminée par XRF

Après synthèse, les adsorbants sous forme de poudres, arborent une couleur bleu-vert qui s'intensifie vers le vert avec l'augmentation de la teneur en phase active CuO (**Figure III-1**). Comme spécifié par plusieurs auteurs de la littérature [13–15], la couleur verte est caractéristique des espèces cuivriques en forte interaction avec le support silicique sous la forme d'espèces de type Cu²⁺-O-Si.

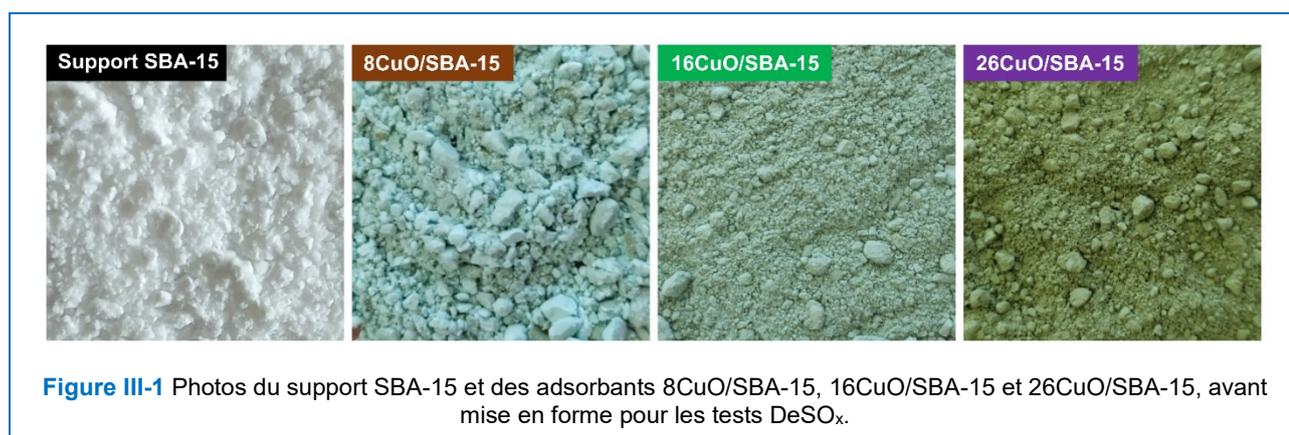
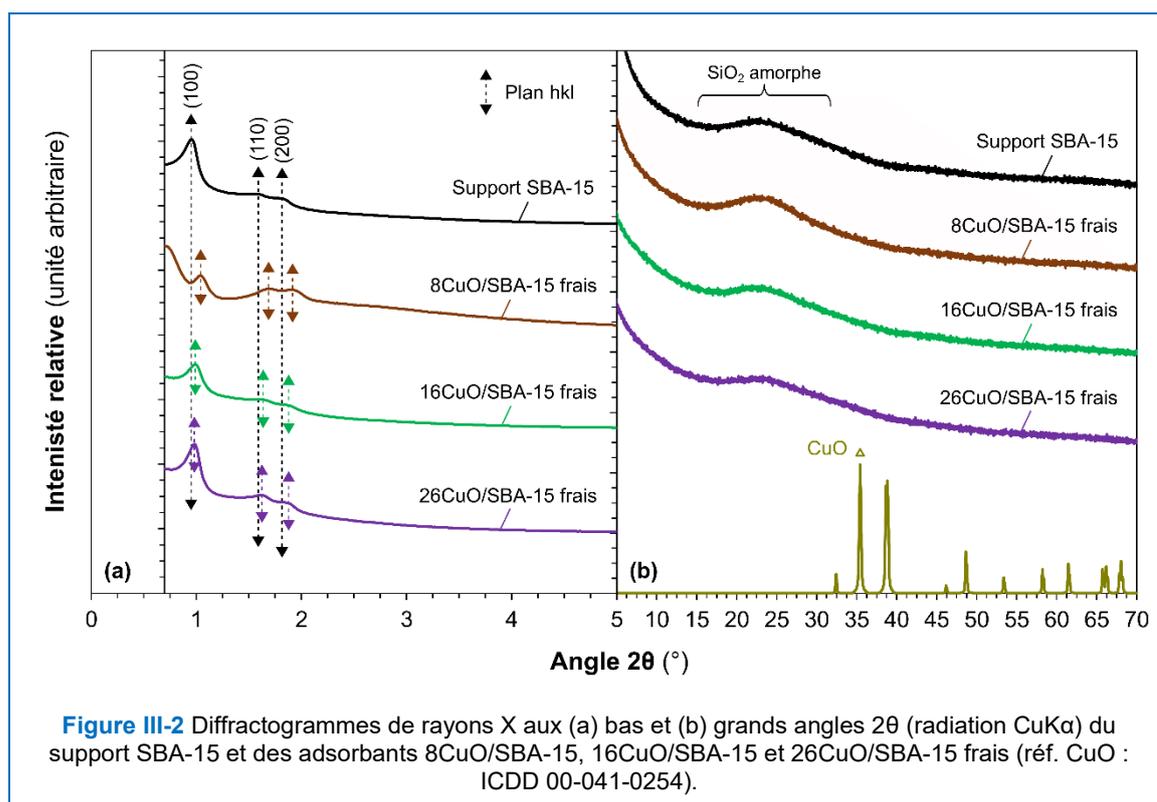


Figure III-1 Photos du support SBA-15 et des adsorbants 8CuO/SBA-15, 16CuO/SBA-15 et 26CuO/SBA-15, avant mise en forme pour les tests DeSO_x.

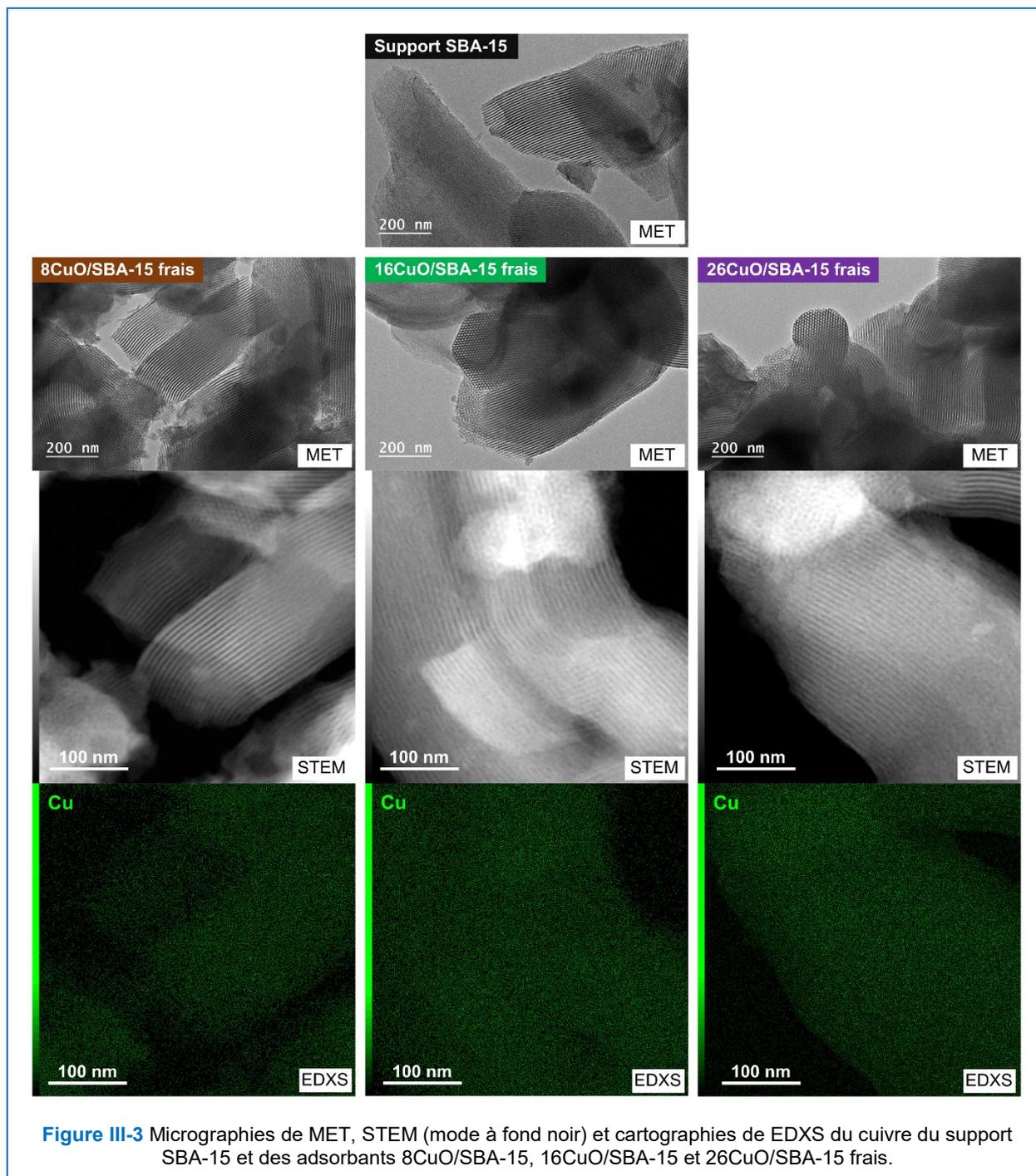
Les diffractogrammes de rayons X (RX) du support silicique SBA-15 et des adsorbants 8CuO/SBA-15, 16CuO/SBA-15 et 26CuO/SBA-15 frais (*i.e.* avant d'être testés en DeSO_x) sont présentés en **Figure III-2**. Les diffractogrammes de RX aux bas angles 2θ (**Figure III-2a**) montrent la présence (aux alentours des angles 2θ

de 1° , $1,6^\circ$ et $1,8^\circ$) des trois pics de diffraction indexables aux plans réticulaires (100), (110) et (200) et caractéristiques de l'organisation hexagonale 2D des mésopores du support silicique SBA-15 (selon le groupe d'espace $P6mm$) [16]. Une légère diminution du paramètre de maille hexagonale des adsorbants 8CuO/SBA-15, 16CuO/SBA-15 et 26CuO/SBA-15 est observée par rapport au support SBA-15 (de 11 nm pour le support à 10,2, 10,7 et 10,6 nm pour respectivement les adsorbants 8CuO/SBA-15, 16CuO/SBA-15 et 26CuO/SBA-15). Cette réduction est attribuée aux réactions de déshydroxylation induites par les conditions de température appliquées lors de la synthèse des adsorbants et en particulier celles de l'étape de calcination à 500°C (réalisée après imprégnation du précurseur de la phase active de cuivre) qui entraînent une densification et une contraction du réseau silicique poreux [17,18]. Concernant les diffractogrammes de RX aux grands angles (Figure III-2b), l'élévation d'intensité entre les angles 2θ de 17° et 32° , qui est attribuable à la silice amorphe de la structure du support silicique SBA-15, est observée pour tous les matériaux. Cependant, aucun pic caractéristique d'espèces cristallines à base de cuivre n'est détecté quelle que soit la teneur en CuO, ce qui indique que la phase active est bien dispersée et/ou amorphe et en forte interaction avec le support silicique SBA-15 [6].



Sur les micrographies MET et STEM des adsorbants 8CuO/SBA-15, 16CuO/SBA-15 et 26CuO/SBA-15 frais (Figure III-3) seule la mésostructure ordonnée caractéristique du support silicique SBA-15 est visible, avec des franges parallèles correspondant aux mésopores cylindriques et rectilignes, et des structures en « nid d'abeille » attribuables à l'arrangement hexagonal 2D de ces mésopores. La présence de la phase active CuO

n'est pas mise en évidence par la technique de MET, probablement en raison de sa bonne dispersion sur le support comme cela a déjà été proposé lors des analyses de DRX. Les cartographies de l'élément Cu des trois adsorbants frais (**Figure III-3**), obtenues par EDXS, indiquent clairement la présence et une dispersion homogène de la phase active de cuivre sur le support.



Quant aux isothermes de physisorption de N_2 à $-196\text{ }^\circ\text{C}$ des adsorbants 8CuO/SBA-15, 16CuO/SBA-15 et 26CuO/SBA-15 frais (**Figure III-4**), tout comme pour celle du support silicique SBA-15, ce sont les

combinaisons d'isothermes de type I(b) et IV(a) qui sont caractéristiques d'un matériau composé de mésopores, interconnectés par des micropores (selon la classification IUPAC [19]).

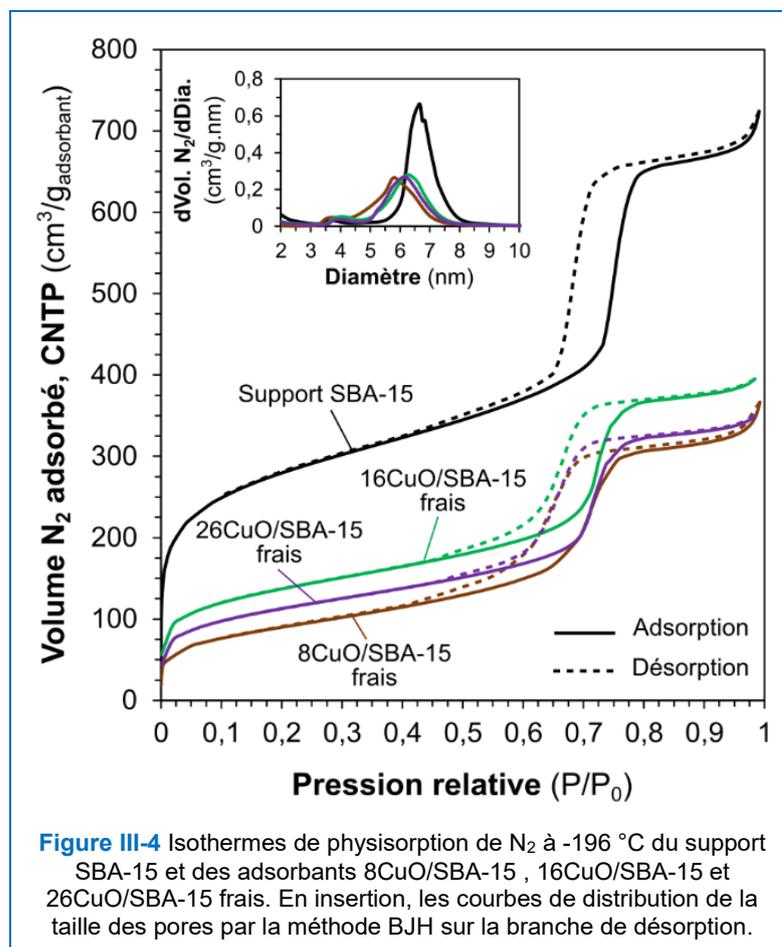


Figure III-4 Isothermes de physiorption de N₂ à -196 °C du support SBA-15 et des adsorbants 8CuO/SBA-15, 16CuO/SBA-15 et 26CuO/SBA-15 frais. En insertion, les courbes de distribution de la taille des pores par la méthode BJH sur la branche de désorption.

Ces isothermes présentent également une boucle d'hystérésis de type H1 (selon la classification IUPAC [19]) caractéristique de mésopores de forme cylindrique. L'élongation de la branche de désorption vers les basses pressions relatives P/P_0 (entre 0,4 et 0,6) observée pour les différents adsorbants est probablement due à la présence de la phase active de cuivre dans la porosité. Une diminution des caractéristiques texturales telles que la surface spécifique, les volumes poreux et le diamètre moyen des mésopores (valeurs répertoriées en **Tableau III-2**), est également observée après l'imprégnation du support silicique mésoporeux SBA-15 avec la phase active CuO. Cette observation est liée notamment au traitement thermique à 500 °C effectué lors de la calcination du précurseur de phase active CuO qui conduit à une contraction du réseau silicique, affectant particulièrement le volume poreux final de l'adsorbant [11]. Étonnamment, bien que possédant la plus faible teneur en phase active, l'adsorbant 8CuO/SBA-15 présente la plus forte perte de volume poreux total. S'attendant à l'effet inverse, comme il a été observé lors des travaux de Gaudin *et al.* [5] et de Marc Berger [11], ce plus faible volume poreux pour l'adsorbant 8CuO/SBA-15 est attribuable essentiellement à la forte diminution du volume microporeux (**Tableau III-2**).

Tableau III-2 Propriétés structurales et texturales du support silicique SBA-15 et des adsorbants 8CuO/SBA-15, 16CuO/SBA-15 et 26CuO/SBA-15 frais.

Adsorbant	Surface spécifique ^a (m ² /g _{adsorbant})	Volumes poreux (cm ³ /g _{adsorbant})			Diamètre moyen des mésopores ^e (nm)	Paramètre de maille hexagonale ^f (nm)
		Total ^b	Micro. ^c	Méso. ^d		
Support						
SBA-15	989	1,02	0,34	0,67	6,6	11,0
Adsorbant frais						
8CuO/SBA-15	431	0,49	0,10	0,39	5,9	10,2
16CuO/SBA-15	492	0,58	0,17	0,41	6,3	10,7
26CuO/SBA-15	404	0,51	0,09	0,42	6,2	10,6

^a Déterminée par la méthode BET [20]

^b Volume poreux total déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,90

^c Volume microporeux déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,005 [21]

^d Volume mésoporeux calculé à partir de la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux

^e Déterminé par la méthode BJH sur la branche de désorption de N₂ entre 0,6 et 0,8 P/P₀ [22] en prenant la valeur du plus grand pic

^f Calculé à partir des angles 2θ des plans réticulaires (100), (110) et (200) déterminés par DRX

2. Conditions opératoires des tests DeSO_x

Pour cette étude, les principaux tests de désulfuration (tests DeSO_x) avec les adsorbants 8CuO/SBA-15, 16CuO/SBA-15 et 26CuO/SBA-15 ont été effectués sur dix cycles successifs d'adsorption de SO₂ et de régénération, dans les conditions suivantes :

- L'étape d'adsorption a été réalisée sur une durée de 10 800 s avec un flux gazeux soufré composé de 250 ppmv de SO₂, 10 %vol. d'O₂, dilués dans N₂. Elle a été effectuée en absence ou présence de 5 %vol. de vapeur d'eau (H₂O) ;
- L'étape de régénération a été opérée en conditions réductrices avec un flux gazeux composé de 0,5 %vol. d'H₂ dilué dans N₂. Cette étape est stoppée lorsque la fraction de 5 ppmv de SO₂ est atteinte en fin de régénération ;
- Les étapes d'adsorption et de régénération se sont déroulées en mode isotherme à des températures de 350, 400 et 450 °C.

3. Comportement en DeSO_x de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau

Les effets de la présence de vapeur d'eau dans le flux gazeux soufré à traiter, sur les performances en DeSO_x de l'adsorbant CuO/SBA-15 ont tout d'abord été évalués sur 10 cycles d'adsorption-régénération avec l'adsorbant de référence 16CuO/SBA-15. L'influence de la température d'adsorption-régénération et de la teneur en phase active CuO a ensuite été étudiée.

3.1. Impacts de la vapeur d'eau sur les performances en DeSO_x de l'adsorbant 16CuO/SBA-15

Pour évaluer les effets provoqués par la présence d'H₂O sur les performances en désulfuration de l'adsorbant de référence 16CuO/SBA-15 au cours de cycles d'adsorption de SO₂ et de régénération, les tests DeSO_x ont été réalisés en absence et en présence d'H₂O dans le flux gazeux soufré, à une température de 400 °C. Les évolutions du profil des courbes de percée et de désorption de SO₂ (respectivement en **Figure III-5** et **Figure III-9**) et les évolutions des capacités d'adsorption de SO₂ (C_{SO₂}) à la percée et totale (respectivement en **Figure III-6** et **Figure III-10**) au cours des cycles ont été analysées et sont discutées ci-après.

Les courbes de percée obtenues lors des étapes d'adsorption de SO₂ sans H₂O (**Figure III-5a**) présentent un profil d'émission de SO₂ qui évolue au cours des cycles avec particulièrement une diminution de la durée du plateau avant percée. Ces courbes indiquent qu'après environ 2 000 s, SO₂ commence à être détecté dans le flux gazeux en sortie du lit d'adsorbant 16CuO/SBA-15 et que sa concentration augmente au cours du temps pour atteindre un plateau à 185 ppmv, alors qu'une fraction volumique de 250 ppm de SO₂ est injectée. Cette différence entre la valeur de SO₂ injecté et émis indique que la phase active de cuivre est toujours capable d'oxyder le SO₂ en SO₃ (ce dernier n'étant pas détecté par les analyseurs) à la fin de l'étape d'adsorption et ceci malgré sa saturation progressive due à la capture de SO₂ par formation de sulfates de cuivre. Centi *et al.* [23] mentionnent que la sulfatation du cœur des particules de CuO est affectée par la formation rapide de sulfates de cuivre superficiels qui rend plus difficile l'oxydation de SO₂ et la diffusion des molécules à traiter au sein de la particule de CuO.

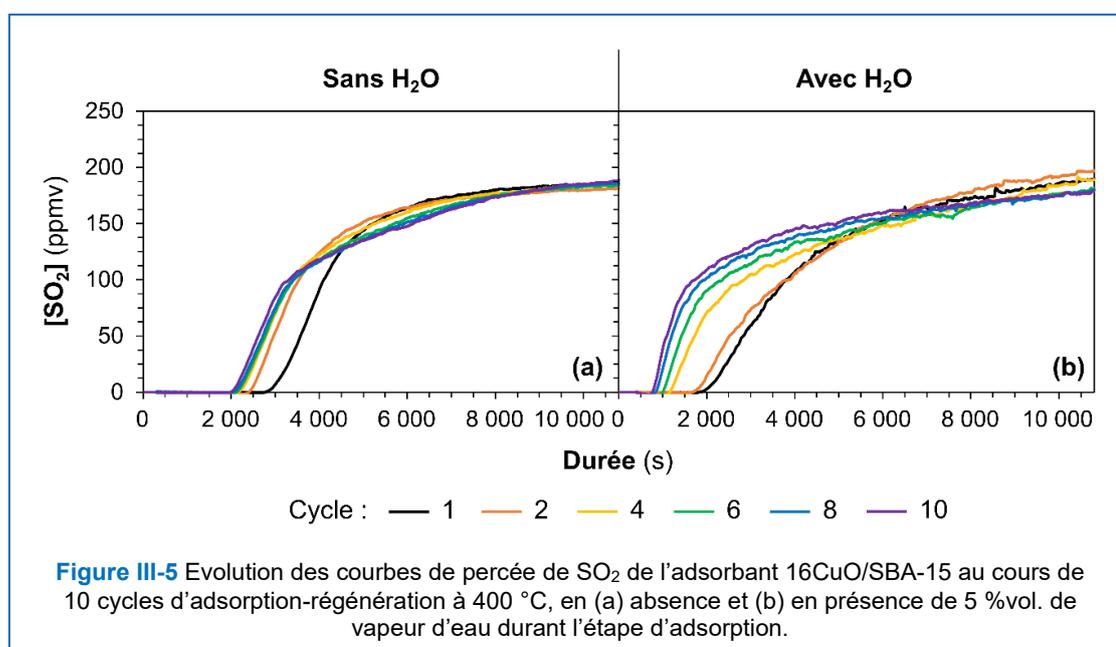
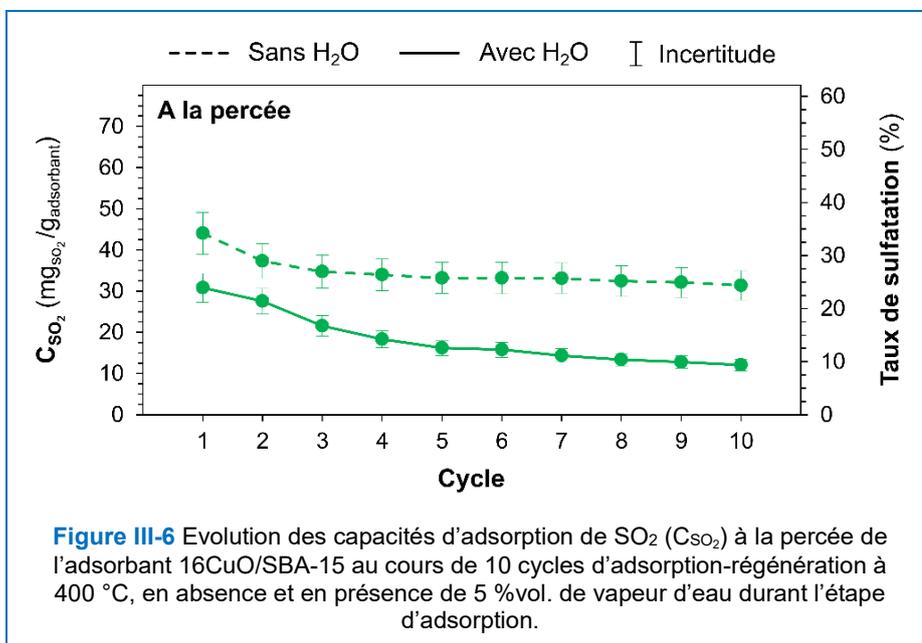
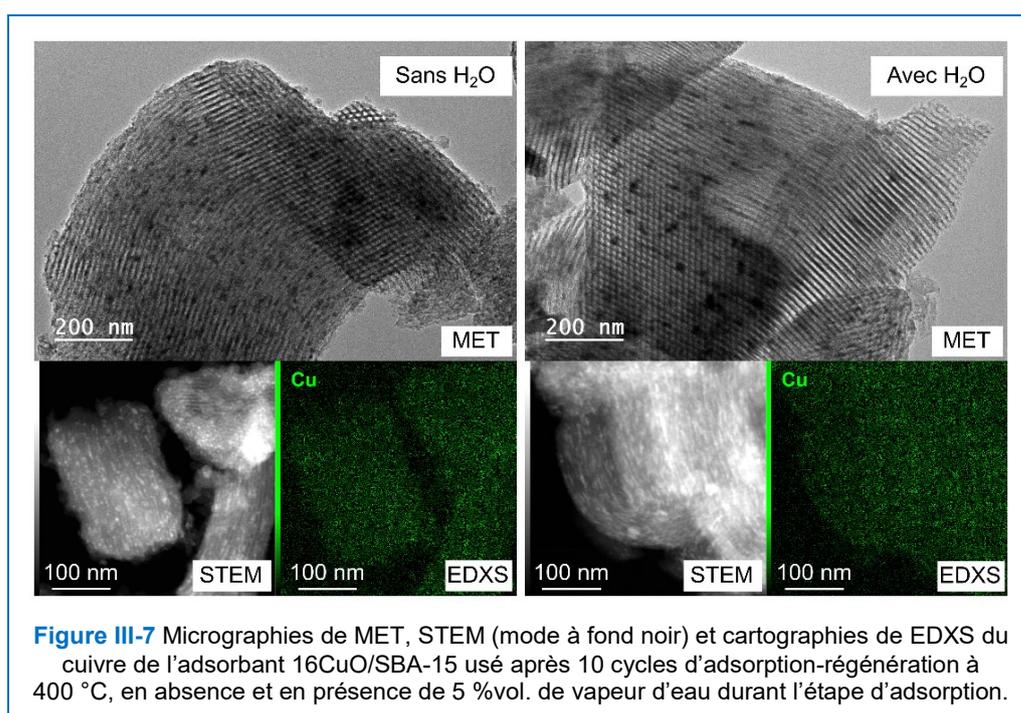


Figure III-5 Evolution des courbes de percée de SO₂ de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 au cours de 10 cycles d'adsorption-régénération à 400 °C, en (a) absence et (b) en présence de 5 %vol. de vapeur d'eau durant l'étape d'adsorption.

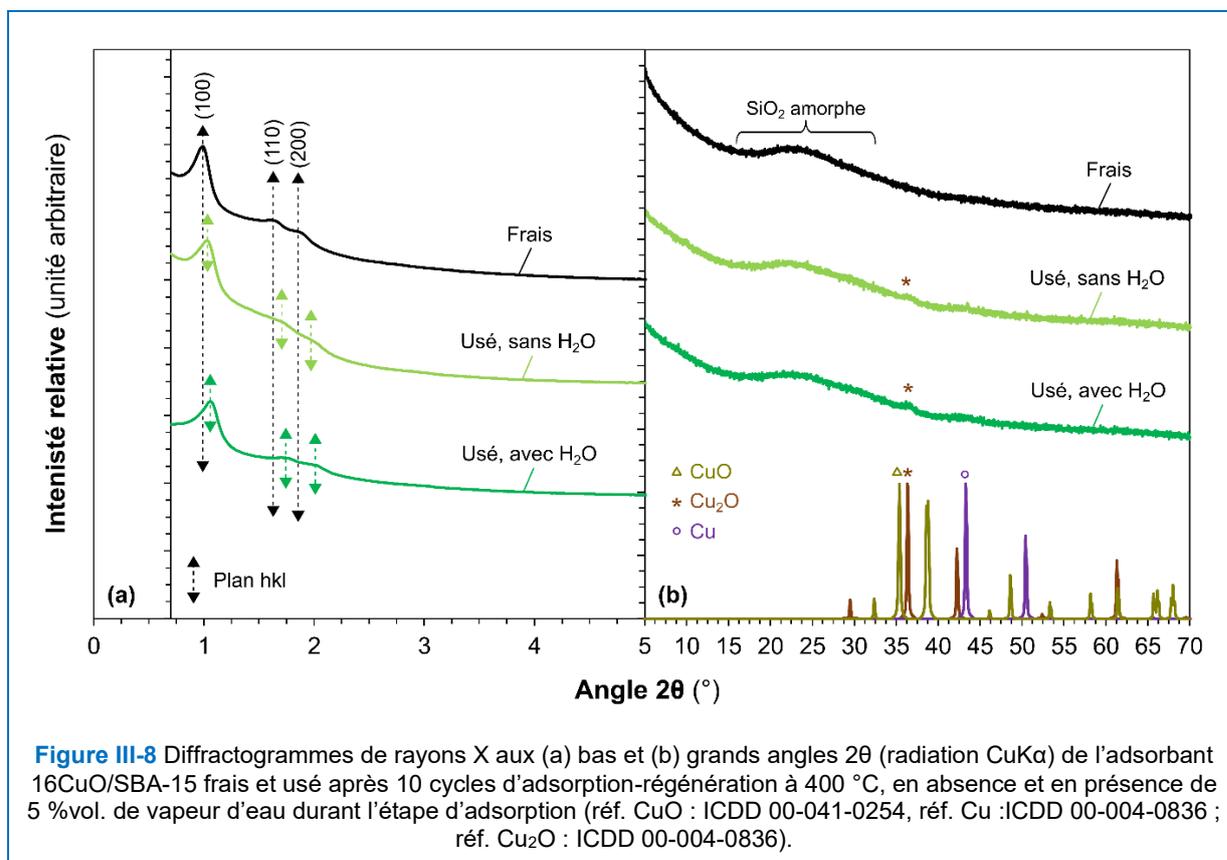
Au niveau de l'évolution de la capacité d'adsorption de SO₂ (C_{SO₂}) à la percée (Figure III-6) de l'adsorbant testé sans vapeur d'eau, une diminution de 45 à 30 mg_{SO₂}/g_{adsorbant} du cycle 1 au cycle 10 est observée (soit une diminution de 34 à 24 % du taux de sulfatation de la phase active CuO à la percée).



Ce comportement pourrait s'expliquer par la migration et la coalescence des particules de phase active de cuivre au cours des cycles qui conduit à la formation de particules plus grandes, comme le montrent les clichés de MET, STEM et EDXS du cuivre de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 utilisé (*i.e.* après test DeSO_x) sans H₂O (Figure III-7), et qui sont plus difficiles à sulfater (à cause des sites de cœur plus profond).



Les diffractogrammes de RX de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 frais et usé sans et avec vapeur d'eau sont présentés en **Figure III-8**.



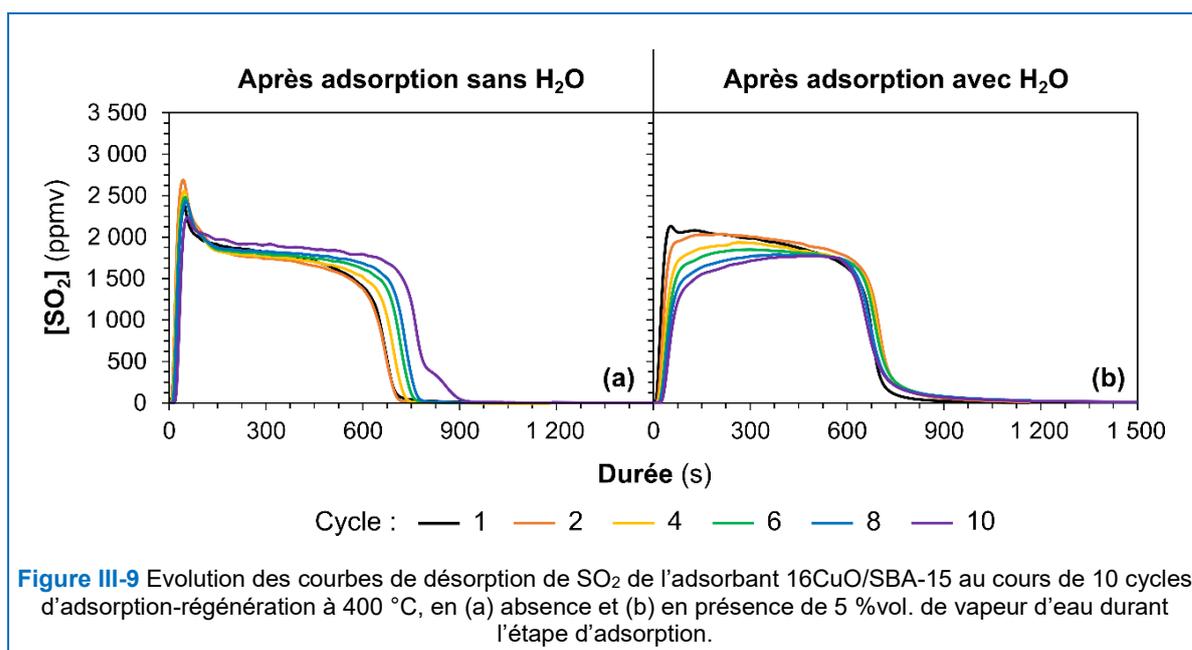
Avec un déplacement des pics de diffraction de RX relatifs à l'organisation cristalline de la mésoporosité vers les grands angles 2θ , les diffractogrammes de RX aux bas angles 2θ (**Figure III-8a**) révèlent une diminution du paramètre de maille hexagonale de l'adsorbant usé par rapport à celui du frais (de 10,7 nm pour le frais à 10,1 et 9,8 pour l'usé respectivement sans et avec H₂O).

Ce phénomène est expliqué par les conditions thermiques du traitement de désulfuration, qui engendrent une contraction du réseau silicique poreux [5,11]. La migration/coalescence de la phase active en plus grosses particules au cours des cycles de désulfuration en présence et en absence de vapeur d'eau, est également observable sur les diffractogrammes de RX aux grands angles 2θ de l'adsorbant usé (**Figure III-8b**) avec l'apparition de pics de diffraction relatifs à des particules cristallines de taille nanométriques d'oxyde cuivreux Cu₂O.

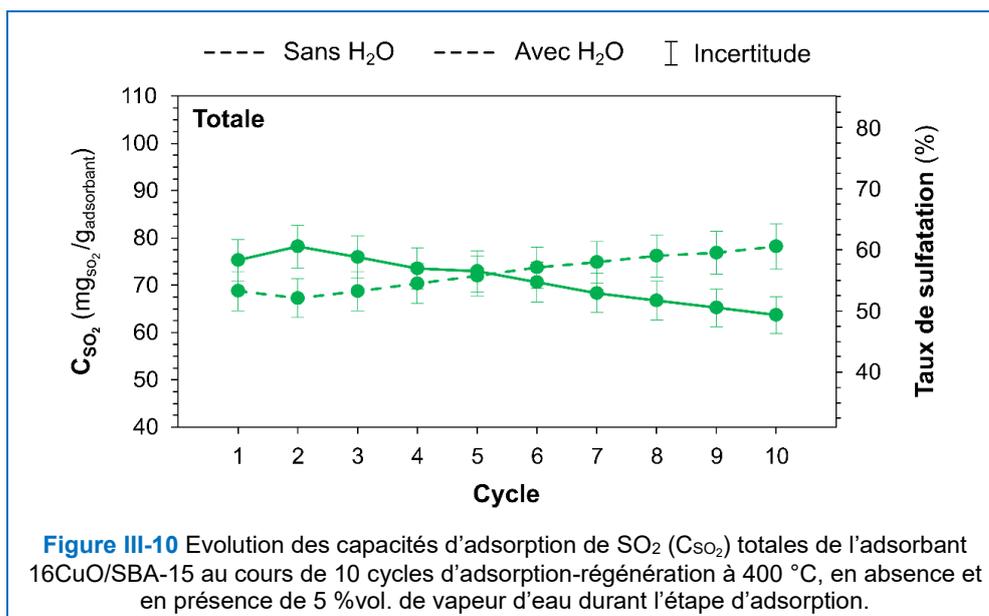
En présence d'H₂O (**Figure III-5a**), quel que soit le cycle d'adsorption-régénération, la percée de SO₂ se produit à des temps inférieurs à ceux observés lors de l'adsorption de SO₂ en absence d'H₂O (**Figure III-5b**). Cette réduction du temps de percée correspond à une diminution de la capacité à la percée de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 (**Figure III-6**). En effet, celle-ci passe de 31 mgSO₂/g_{adsorbant} sans H₂O (24 % de taux de

sulfatation de CuO) à $12 \text{ mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{adsorbant}}$ avec H₂O (9 % de taux de sulfatation de CuO) au cycle 10, soit une perte de 61 % des performances de piégeage de SO₂. Tout comme pour les mesures réalisées en absence de vapeur d'eau (**Figure III-5a**), une évolution de la forme du profil des courbes de percée de SO₂ est observée au cours des cycles (**Figure III-5b**). La pente initiale de cette dernière augmente significativement au cours des cycles contrairement à celles obtenues en absence de vapeur d'eau qui varient peu. Ce comportement traduit probablement l'impact négatif progressif de la présence d'H₂O sur la réaction d'oxydation du SO₂ en SO₃, une réaction catalysée par la phase active de cuivre CuO. Une explication possible est que les molécules d'H₂O pourraient interagir, en compétition avec SO₂, avec la phase active de cuivre par adsorption sur les sites actifs et former par dissociation, des hydroxydes de cuivre [24–26]. Ainsi, la réactivité de la phase active vis-à-vis de l'oxydation de SO₂ en SO₃ peut alors être affectée, comme avancé par Liu *et al.* [27] pour justifier la désactivation en DeNO_x du catalyseur Cu-Mn/SAPO-34. La désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15 pourrait alors s'expliquer par une inhibition des sites actifs de cuivre par adsorption et chimisorption de molécules H₂O. Cette diminution des performances de l'adsorbant pourrait être également liée à la migration/coalescence plus prononcée de la phase active de cuivre en présence de vapeur d'eau, comme l'indique les clichés de MET, STEM et EDXS du cuivre (**Figure III-7**). Enfin, la possibilité d'une décomposition incomplète des sulfates de cuivre au cours de l'étape de régénération pourrait être également avancée pour expliquer cette désactivation progressive (comme discutée ci-après).

Comme attendu, les courbes de désorption de SO₂ sous atmosphère réductrice de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 après les étapes d'adsorption sans H₂O (**Figure III-9a**) présentent un pic d'émission de SO₂ de 2 700 ppmv à environ 40 s, puis une émission constante de SO₂ d'environ 1 800 ppmv dans l'intervalle de temps compris entre 150 et 900 s. Ce comportement est expliqué respectivement par la décomposition rapide des sulfates de cuivre situés à la surface des particules de phase active et par la décomposition des sulfates de cuivre présents au cœur des particules, ralentie par des limitations diffusionnelles des espèces gazeuses [8]. Une légère augmentation de la capacité totale au cours des cycles, de 69 à 78 $\text{mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{adsorbant}}$ (**Figure III-10**) est observée. Comme proposée par Gaudin *et al.* [6] et Berger *et al.* [7,8], elle résulte probablement d'une augmentation des espèces Cu⁺ au cours des cycles qui semblent être les espèces les plus actives dans le piégeage des SO_x. En effet, les diffractogrammes de RX aux grands angles 2θ après 10 cycles attestent la présence de la phase Cu₂O après régénération (**Figure III-8b**).



L'ajout d'H₂O dans le flux gazeux change progressivement le profil des courbes de désorption au cours des cycles (**Figure III-9b**). On observe que l'intensité du pic diminue progressivement jusqu'à la disparition du pic et que les émissions de SO₂ sont retardées au fur et à mesure des régénérations. Cette tendance pourrait s'expliquer par la formation en surface d'hydroxyles de cuivre [24–28] par dissociation d'H₂O sur les sites de surface de la phase active du cuivre, inhibant leur sulfatation et par conséquent la décomposition des sulfates de cuivre de surface. Elle pourrait également être due à la formation de sulfates de cuivre hydratés en surface tels que le sulfate de cuivre basique monohydraté (CuO.CuSO₄.2Cu(OH)₂.H₂O) [29] ou l'hydroxysulfate de cuivre hydraté (2CuSO₄.Cu(OH)₂.4H₂O) [30], stables jusqu'à 400 °C et donc difficiles à décomposer dans nos conditions expérimentales (400 °C sous 0,5 %vol. d'H₂). Ainsi, une diminution de la capacité totale est observée en présence de vapeur d'eau (**Figure III-10**) jusqu'à atteindre une perte de 19 % (64 mg_{SO₂}/g_{adsorbant}) par rapport à celle obtenue sans vapeur eau au dixième cycle (78 mg_{SO₂}/g_{adsorbant}). Cependant, il apparaît que pour les quatre premiers cycles la capacité totale est supérieure à celle obtenue sans H₂O, avec un gain moyen de 12 % (69 mg_{SO₂}/g_{adsorbant} sans H₂O contre 76 mg_{SO₂}/g_{adsorbant} avec H₂O). Comme proposé par Osaka *et al.* [31] dans leur travaux sur la sulfatation de MnO₂, cette augmentation d'activité en présence d'H₂O pourrait être due à la formation d'espèces sulfites/sulfates (H₂SO₃/H₂SO₄) à la surface de la phase active de cuivre, qui pourraient entraîner une augmentation de la vitesse de réaction de sulfatation. Néanmoins, cet effet promoteur semble être inhibé progressivement au cours des cycles, un phénomène causé potentiellement par l'augmentation des espèces hydroxyles de cuivre et/ou de sulfates de cuivre hydratés difficiles à décomposer dans les conditions de régénération utilisées pour ces travaux de thèse.



Les isothermes de physisorption de N₂ de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 frais et utilisé en absence et en présence d'H₂O (**Figure III-11**) montrent que les propriétés texturales de l'adsorbant sont impactées par le traitement de DeSO_x, entraînant une diminution de la surface spécifique, des volumes poreux et du diamètre des mésopores de l'adsorbant (**Tableau III-3**).

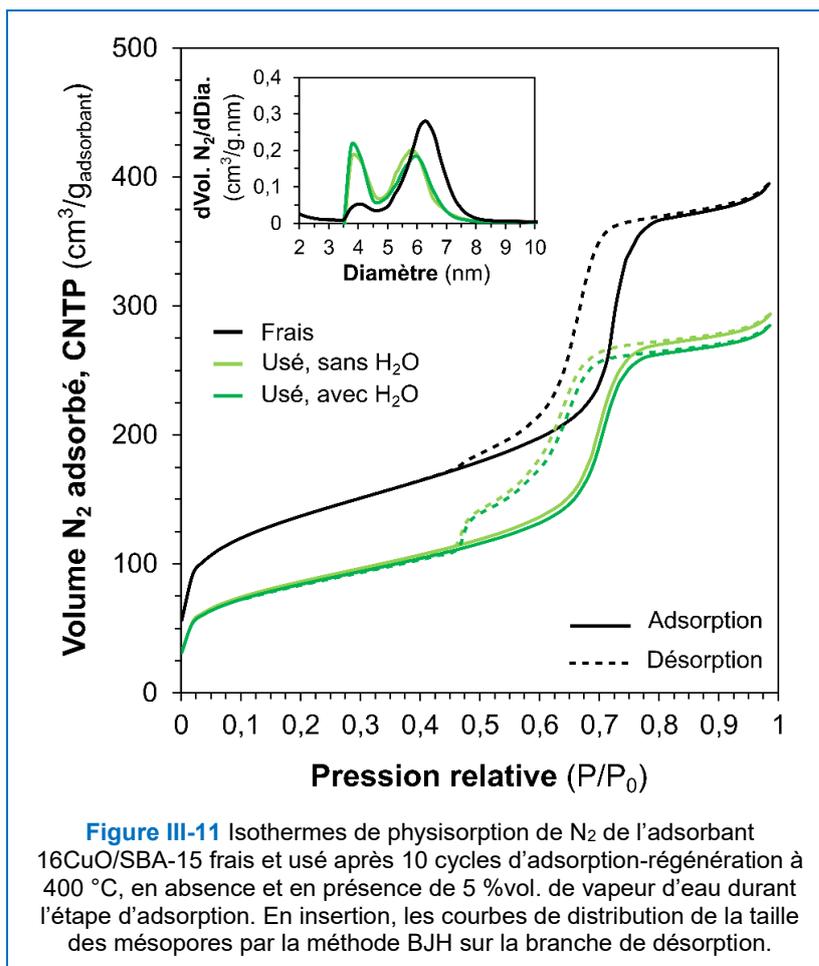


Tableau III-3 Propriétés structurales et texturales de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 frais et usé après 10 cycles d'adsorption-régénération à 400 °C, en absence et en présence de 5 %vol. de vapeur d'eau durant l'étape d'adsorption.

Adsorbant	Surface spécifique ^a (m ² /g _{adsorbant})	Volumes poreux (cm ³ /g _{adsorbant})			Diamètre moyen des mésopores ^e (nm)	Paramètre de maille hexagonale ^f (nm)
		Total ^b	Micro. ^c	Méso. ^d		
Adsorbant frais						
16CuO/SBA-15	492	0,58	0,17	0,41	6,3	10,7
Adsorbant 16CuO/SBA-15 usé à 400 °C						
Sans H ₂ O	307 (-38 %) ^g	0,43 (-26 %) ^g	0,07 (-59 %) ^g	0,36 (-12 %) ^g	5,8 (-8 %) ^g	10,1 (-6 %) ^g
Avec H ₂ O	303 (-38 %) ^g	0,42 (-28 %) ^g	0,07 (-59 %) ^g	0,35 (-15 %) ^g	6,0 (-5 %) ^g	9,8 (-8 %) ^g

^a Déterminée par la méthode BET [20]

^b Volume poreux total déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,90

^c Volume microporeux déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,005 [21]

^d Volume mésoporeux calculé à partir de la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux

^e Déterminé par la méthode BJH sur la branche de désorption de N₂ entre 0,6 et 0,8 P/P₀ [22] en prenant la valeur du plus grand pic

^f Calculé à partir des angles 2θ des plans réticulaires (100), (110) et (200) déterminés par DRX

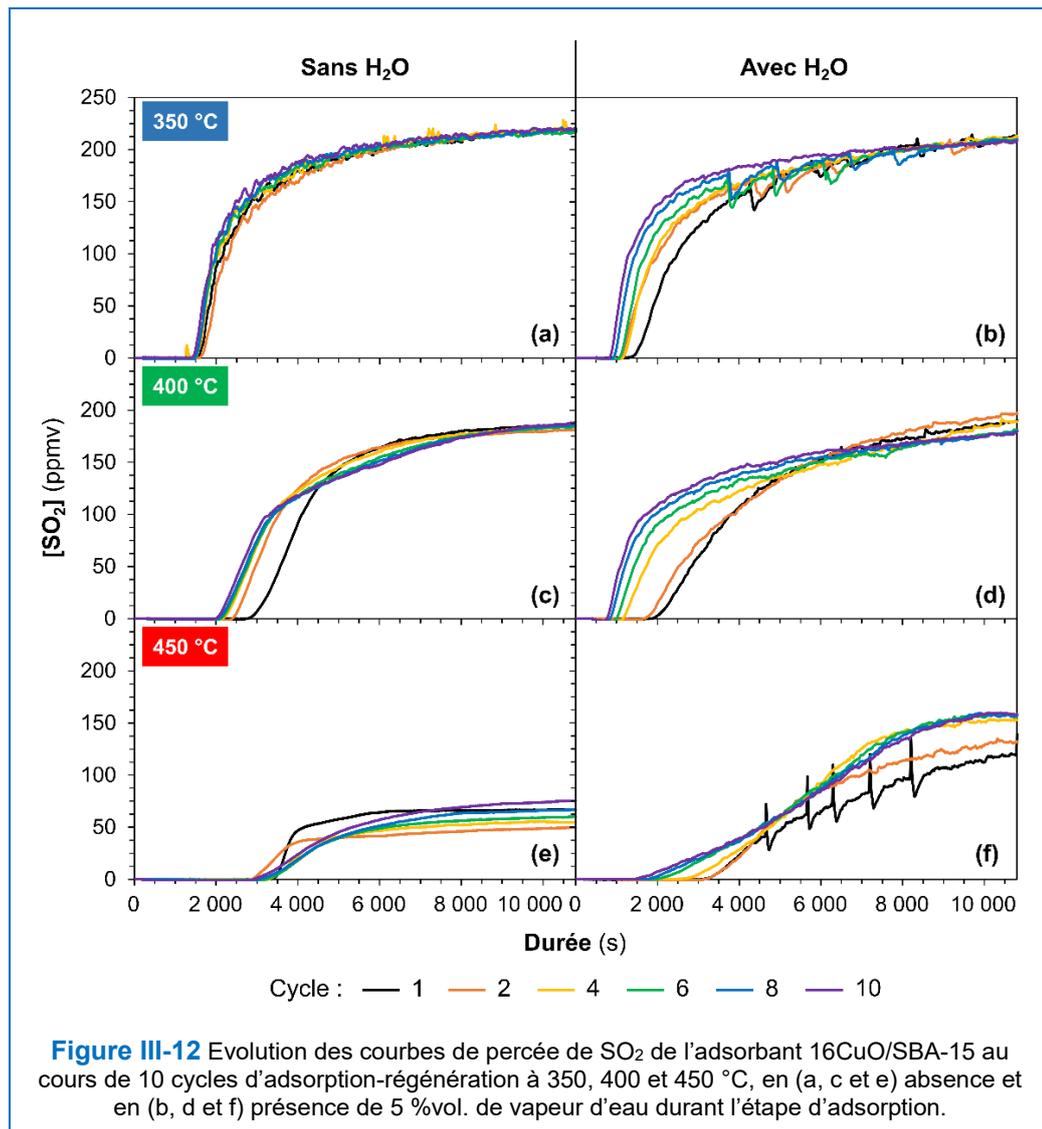
^g Entre parenthèse, différence entre l'adsorbant et le support rapportée au support, en %

Il est observé un changement de la forme de la boucle d'hystérèse avec l'apparition d'un épaulement sur la courbe de désorption de N₂ (entre 0,45 et 0,55 de pression relative P/P_0), menant ainsi à une hystérèse de type H5 [19] et conduisant à une distribution en taille de pores bimodale (**Figure III-11**, en insertion). Ce phénomène traduit un blocage partiel de la mésoporosité de l'adsorbant, qui est probablement lié à la migration/coalescence de la phase active dans les pores, comme le justifie les analyses de DRX (**Figure III-8a**), MET, STEM et EDXS du cuivre (**Figure III-7**).

3.2. Influence de la température sur les performances en DeSO_x de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau

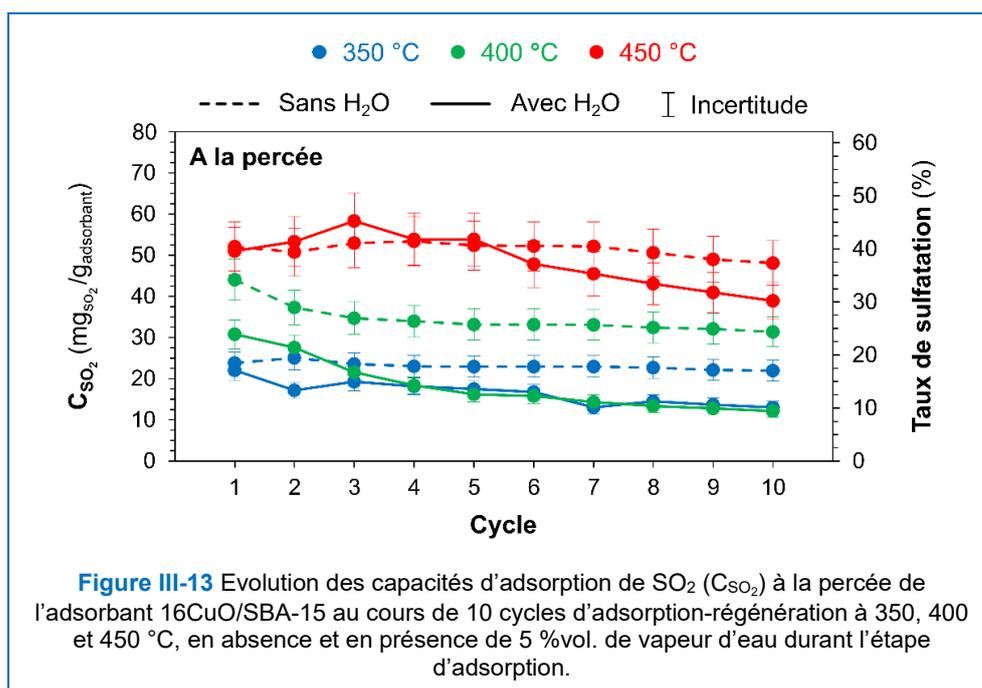
L'influence de la température sur les performances en piégeage de SO₂ de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 en conditions humides a été évaluée avec des tests DeSO_x effectués à 350 et 450 °C sans et avec vapeur d'eau dans le flux gazeux soufré. Les évolutions du profil des courbes de percée et de désorption de SO₂, ainsi que l'évolution des capacités d'adsorption de SO₂ (C_{SO_2}) à la percée et totale sont présentées respectivement en **Figure III-12**, **Figure III-13**, **Figure III-17** et **Figure III-18**, et comparées à celles obtenues à 400 °C.

Globalement la forme des courbes de percée est similaire quel que soit le taux d'humidité (0 ou 5 %vol.) du flux gazeux soufré, qu'il soit traité à 350 ou à 400 °C (**Figure III-12a, b, c et d**). Cependant, elle change à 450 °C (**Figure III-12e et f**). Ce changement du profil des courbes de percée à 450 °C pourrait s'expliquer par une modification de la cinétique d'oxydation de SO₂ en SO₃. En effet, à la fin de l'étape d'adsorption sans H₂O, l'émission de SO₂ atteint 220 ppmv à 350 °C (**Figure III-12a**), 185 ppmv à 400 °C (**Figure III-12c**) et moins de 80 ppmv à 450 °C (**Figure III-12e**). Comme prévu, l'augmentation de la température conduit à un taux d'oxydation de SO₂ plus élevé et de ce fait à des émissions de SO₂ plus faibles.



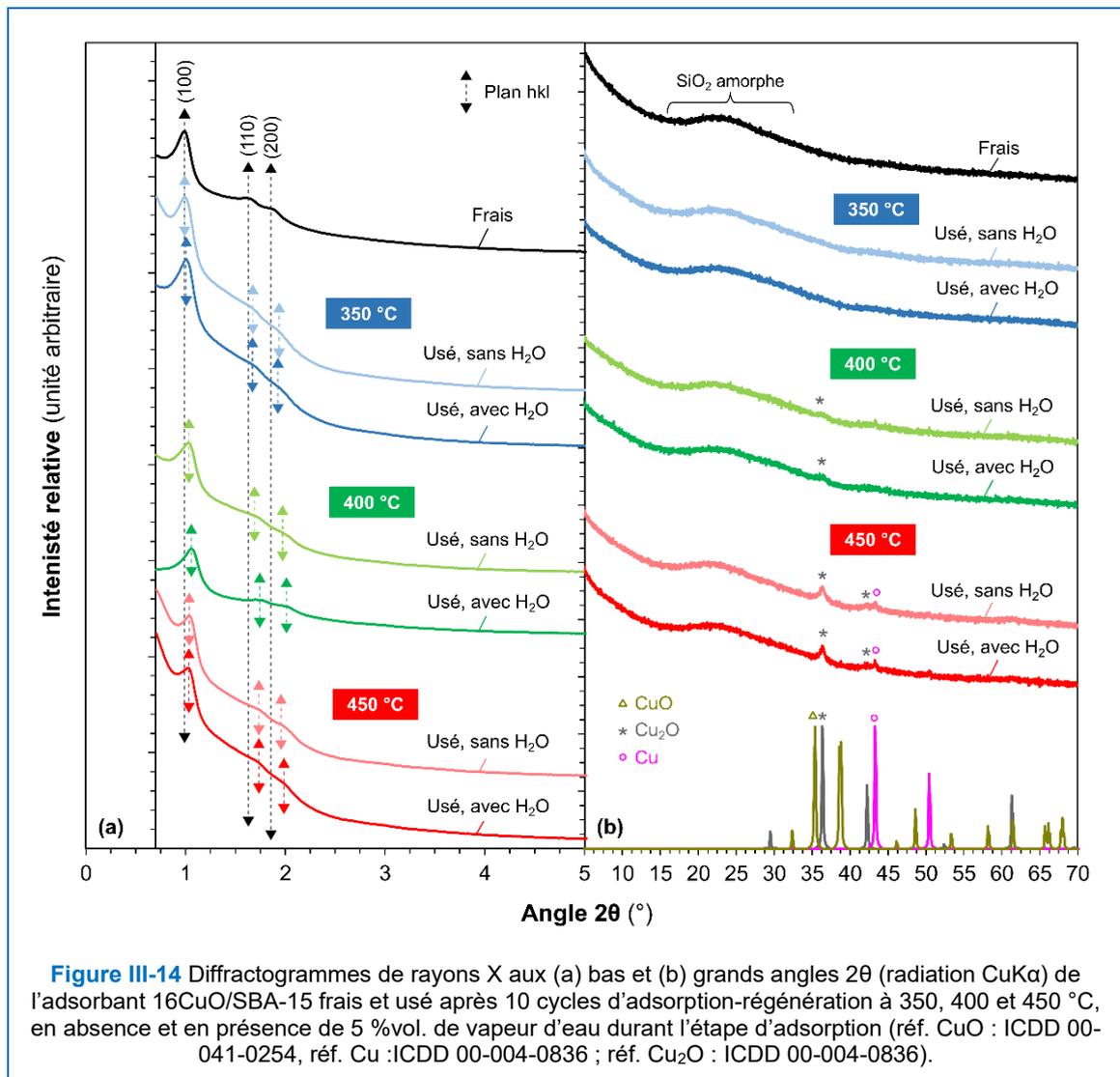
En conditions humides à 350 °C et à 400 °C, les émissions de SO₂ à la fin des étapes d'adsorption restent équivalentes à celles mesurées sans H₂O. Une diminution de la capacité à la percée de 61 % et 47 % au dixième cycle en présence d'H₂O par rapport à celles obtenues sans H₂O est ainsi observée à respectivement 350 et 400 °C (**Figure III-13**).

A 450 °C, les émissions de SO₂ en présence d'H₂O (**Figure III-12f**) augmentent fortement jusqu'à 160 ppmv (soit une augmentation de 100 % par rapport aux émissions de SO₂ sans H₂O, **Figure III-12e**). Ce comportement indique probablement qu'à 450 °C en présence de vapeur d'eau, la vitesse d'oxydation de SO₂ en SO₃ diminue et que l'impact sur la vitesse de sulfatation est faible, comme le montre l'évolution des capacités à la percée avec H₂O, qui diminuent de 19 % au dixième cycle par rapport à celle obtenue sans H₂O (**Figure III-13**).



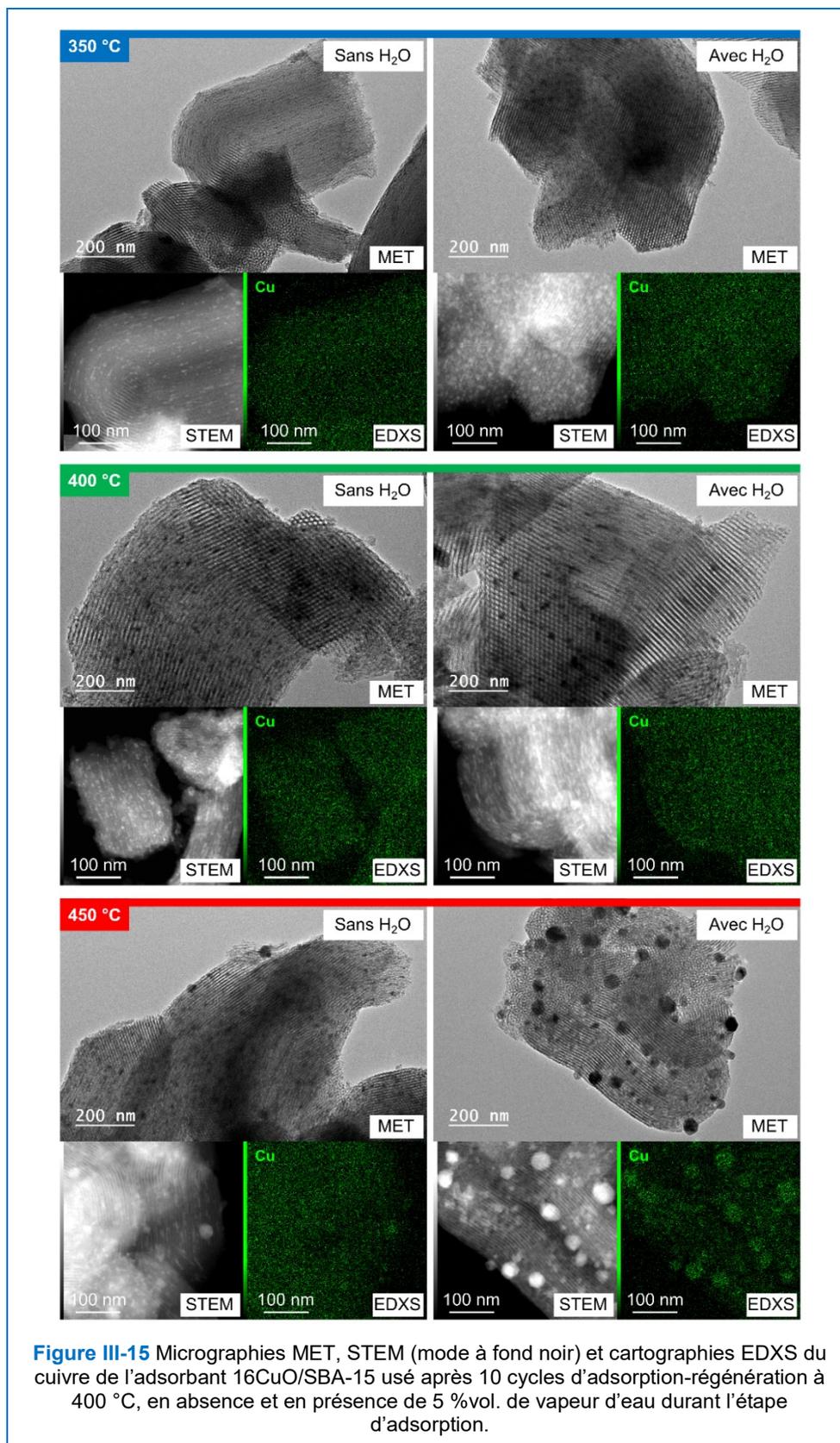
Une autre explication qui pourrait expliquer la différence du profil des courbes de percée à 450 °C serait une modification des propriétés physico-chimiques de la phase active CuO. En effet, les diffractogrammes de RX aux grands angles de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 après les tests en DeSO_x à 400 et 450 °C (**Figure III-14b**) présentent des pics qui sont attribuables aux structures cristallines du cuivre métallique (Cu) et Cu₂O et qui traduisent la migration/coalescence de la phase active de cuivre au cours des cycles. Ces pics sont plus fins et plus intenses lorsque la température des tests DeSO_x augmente, ce qui indique la présence de particules plus grosses au sein du matériau adsorbant, comme observé en MET, STEM et EDXS du cuivre (**Figure III-15**), ainsi qu'un degré de cristallisation plus élevé.

Il est à noter qu'aucun effet clair de la présence de vapeur d'eau sur la nature des espèces actives de cuivre ne peut être détecté sur les diffractogrammes de RX. Par contre une légère réduction du paramètre de maille est observée en **Figure III-14a** (valeurs reportées dans le **Tableau III-4**). Cette dernière comme indiqué précédemment, est attribuée aux réactions de déshydroxylation induites par les conditions de température appliquée lors des tests DeSO_x [5,11].



Concernant les clichés de MET, STEM et EDXS du cuivre (**Figure III-15**) de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 usé, la présence de nanoparticules est clairement observée après dix cycles d'adsorption-régénération de SO_2 à 350, 400 et 450 °C, avec et sans H_2O . A 400 °C, ces nanoparticules semblent principalement dispersées de façon régulière dans les mésopores. Elles sont probablement formées suite à la migration/coalescence des espèces actives de cuivre dans la mésoporosité lors des cycles d'adsorption-régénération. En présence d' H_2O les nanoparticules apparaissent légèrement plus grosses, certaines semblent localisées à la surface externe de l'adsorbant. Ces dernières pourraient être le résultat d'une migration des espèces actives de cuivre vers l'entrée des pores. Lorsque les étapes d'adsorption-régénération sont réalisées à 350 °C, des observations similaires peuvent être faites. Par contre à 450 °C, la migration/coalescence de la phase active CuO en grosses particules d'environ 50 nm à la surface externe de l'adsorbant est favorisée et devient dominante en présence d' H_2O . La formation de groupes silanols (Si-OH) sur le support silicique peut être à l'origine de cette accentuation du phénomène d'agglomération de la phase active en présence d' H_2O . En effet, ceux-ci peuvent

accroître la mobilité des espèces cuivriques sur le support pour générer des particules dont la taille est supérieure au diamètre des pores de la silice SBA-15, comme déjà observé dans le système Pd/SiO₂ par Lamber *et al* [32].



Les isothermes de physisorption de N₂ (**Figure III-16**), corroborent les résultats des analyses de DRX, MET, STEM et EDXS du cuivre (**Figure III-15**). Dans tous les cas, quelle que soit la température d'adsorption-régénération, une diminution des caractéristiques texturales de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 est observée après les tests DeSO_x en conditions sèches et humides, par rapport à celles de l'adsorbant frais (**Tableau III-4**).

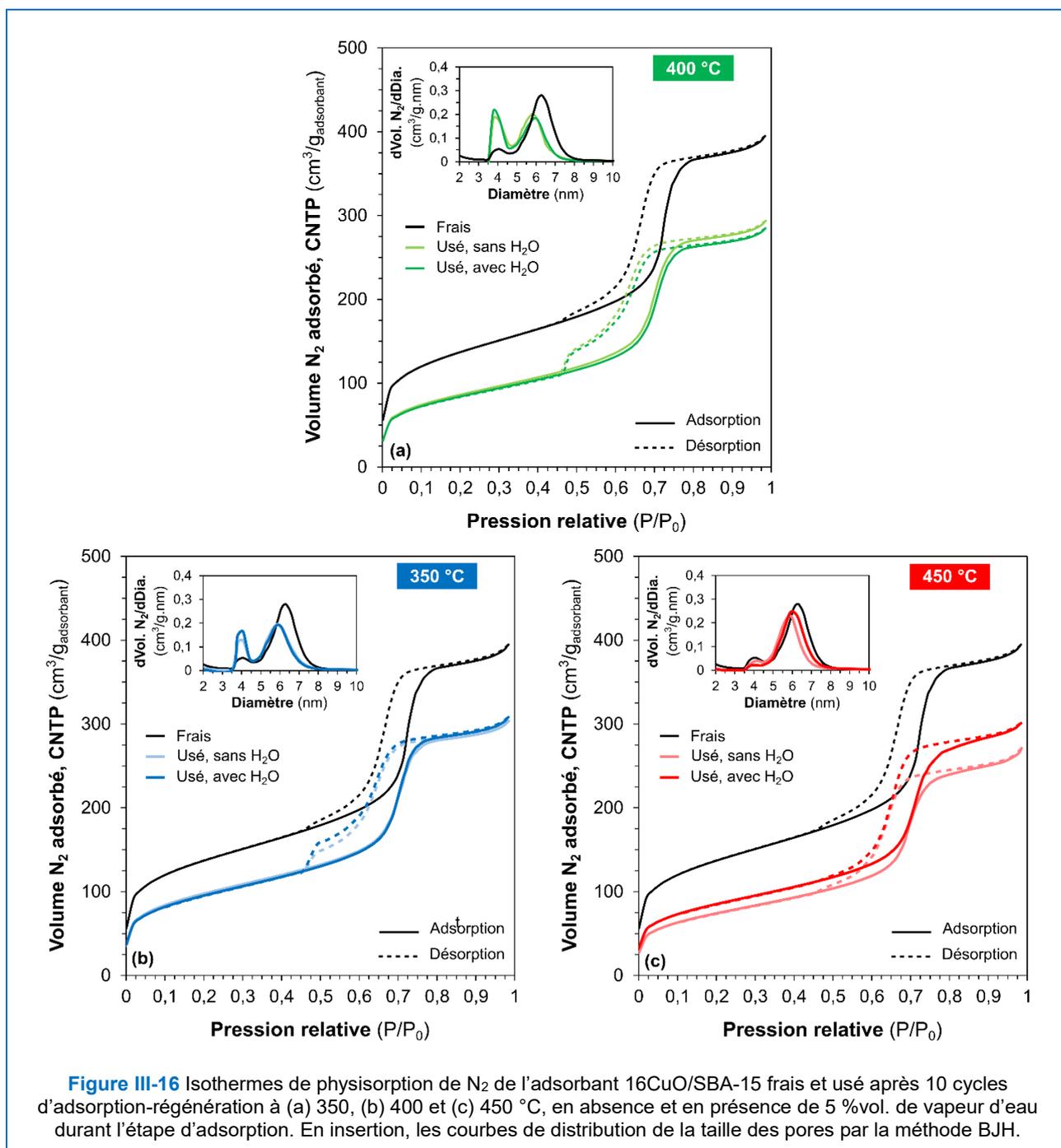


Tableau III-4 Propriétés structurales et texturales de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 frais et usé après 10 cycles d'adsorption-régénération à 400 °C, en absence et en présence de 5 %vol. de vapeur d'eau durant l'étape d'adsorption.

Adsorbant	Surface spécifique ^a (m ² /g _{adsorbant})	Volumes poreux (cm ³ /g _{adsorbant})			Diamètre moyen des mésopores ^e (nm)	Paramètre de maille hexagonale ^f (nm)
		Total ^b	Micro. ^c	Méso. ^d		
Adsorbant frais						
16CuO/SBA-15	492	0,58	0,17	0,41	6,3	10,7
Adsorbant 16CuO/SBA-15 usé						
A 350 °C						
Sans H ₂ O	348 (-29 %) ^g	0,45 (-22 %) ^g	0,08 (-53 %) ^g	0,37 (-10 %) ^g	5,9 (-6 %) ^g	10,4 (-3 %) ^g
Avec H ₂ O	339 (-31 %) ^g	0,45 (-22 %) ^g	0,08 (-53 %) ^g	0,37 (-10 %) ^g	6,0 (-5 %) ^g	10,3 (-4 %) ^g
A 400 °C						
Sans H ₂ O	307 (-38 %) ^g	0,43 (-26 %) ^g	0,07 (-59 %) ^g	0,36 (-12 %) ^g	5,8 (-8 %) ^g	10,1 (-6 %) ^g
Avec H ₂ O	303 (-38 %) ^g	0,42 (-28 %) ^g	0,07 (-59 %) ^g	0,35 (-15 %) ^g	6,0 (-5 %) ^g	9,8 (-8 %) ^g
A 450 °C						
Sans H ₂ O	267 (-46 %) ^g	0,39 (-33 %) ^g	0,06 (-65 %) ^g	0,36 (-12 %) ^g	5,9 (-6 %) ^g	10,1 (-6 %) ^g
Avec H ₂ O	308 (-37 %) ^g	0,44 (-24 %) ^g	0,07 (-59 %) ^g	0,38 (-12 %) ^g	6,1 (-3 %) ^g	10,0 (-7 %) ^g

^a Déterminée par la méthode BET [20]

^b Volume poreux total déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,90

^c Volume microporeux déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,005 [21]

^d Volume mésoporeux calculé à partir de la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux

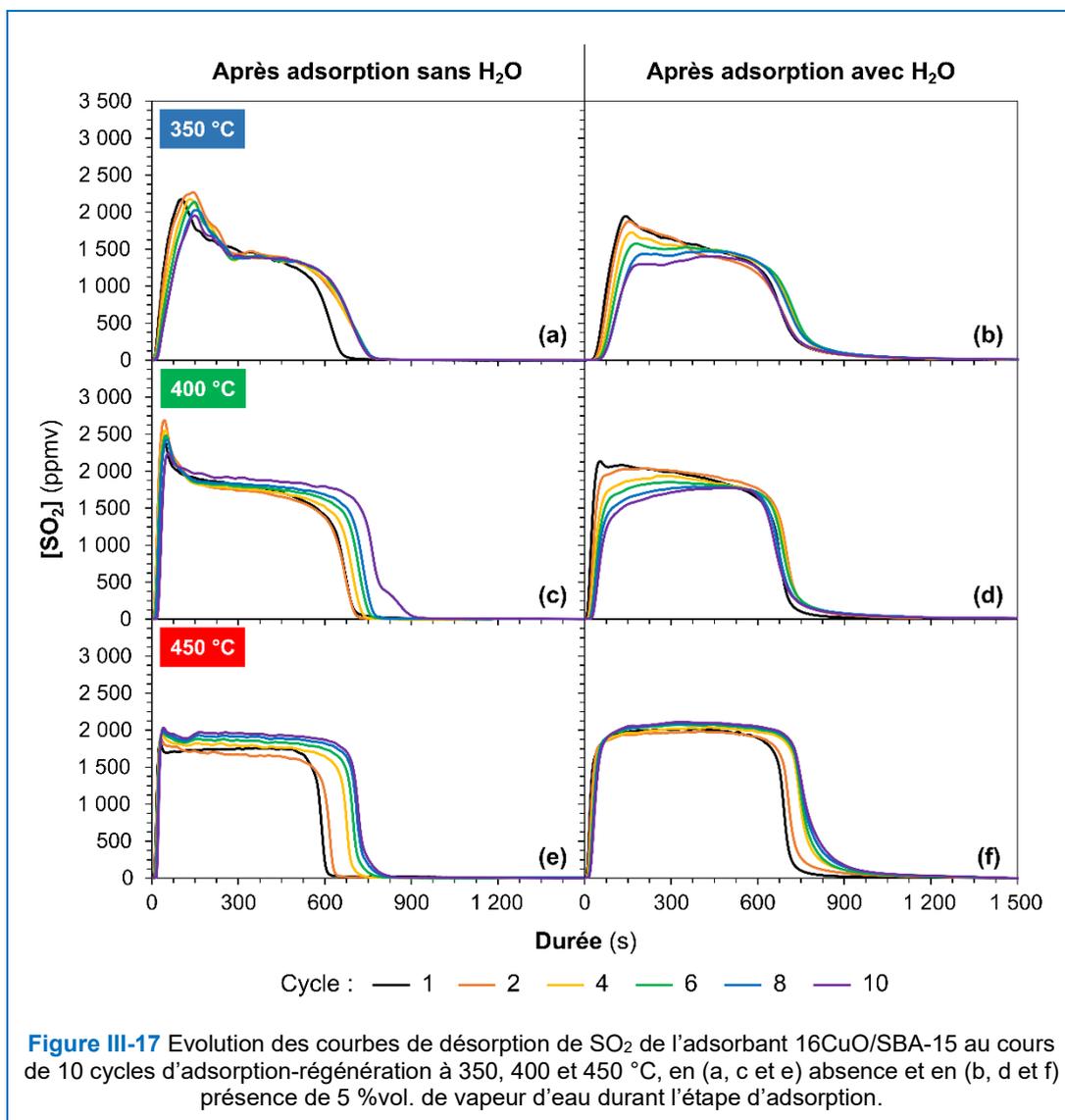
^e Déterminé par la méthode BJH sur la branche de désorption de N₂ entre 0,6 et 0,8 P/P₀ [22] en prenant la valeur du plus grand pic

^f Calculé à partir des angles 2θ des plans réticulaires (100), (110) et (200) déterminés par DRX

^g Entre parenthèses, différence entre l'adsorbant et le support rapportée au support, en %

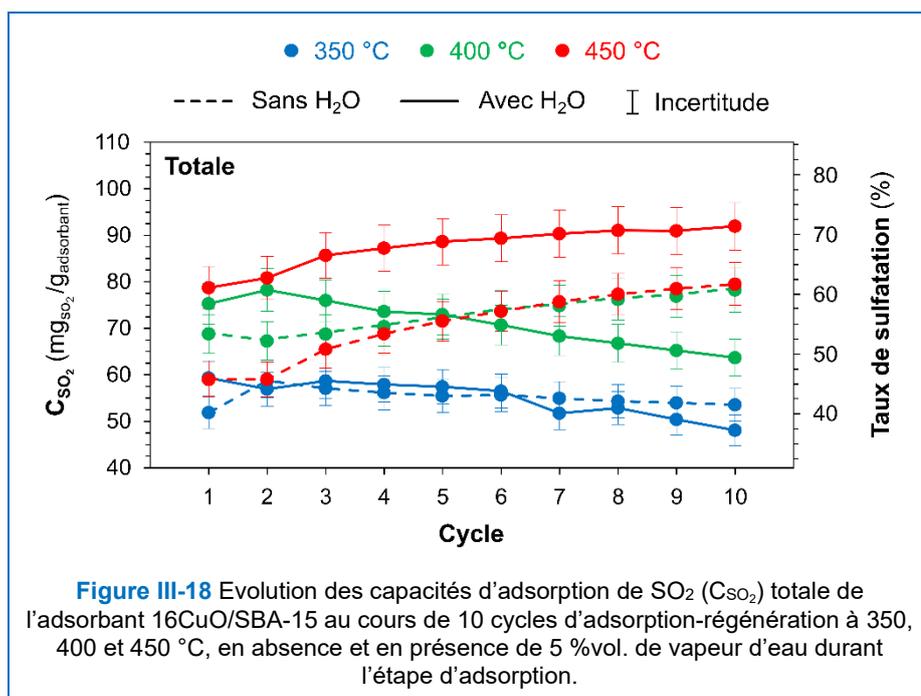
A l'exception de l'adsorbant testé en DeSO_x à 450 °C (**Figure III-16b**), en conditions sèches et humides, les hystérèses des isothermes sont de type H5 [19], caractéristiques d'un blocage partiel des pores qui peut être expliqué par la migration/coalescence de la phase active de cuivre au cours des cycles d'adsorption-régénération, comme observé sur les diffractogrammes de RX aux grands angles 2θ (**Figure III-14**) et les images de MET, STEM et EDXS du cuivre (**Figure III-15**). Pour l'adsorbant 16CuO/SBA-15 testé à 450 °C, quelles que soient les conditions appliquées, l'hystérèse est de type H1 (**Figure III-16b**), similaire à celle du matériau frais. Ceci indique l'absence de blocage partiel des mésopores qui peut être associé à la formation de grosses particules de phase active de cuivre localisées à l'extérieur de la porosité de l'adsorbant comme le montre les clichés de MET, STEM et EDXS du cuivre (**Figure III-15**). Globalement, ce phénomène d'agglomération de la phase active de cuivre conduit à une diminution de la taille des mésopores de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 quels que soient la température et le pourcentage de vapeur d'eau présent dans le flux gazeux de la phase d'adsorption (**Tableau III-4**).

Quelles que soient les conditions d'adsorption de SO₂, sèches ou humides, la forme des courbes de désorption à 350 °C (Figure III-17a et b) est similaire à celle obtenue à 400 °C (Figure III-17c et d).



La présence des deux composantes d'émission de SO₂ (pic et palier) y est également observée. En revanche, le retard des émissions de SO₂ en début d'étape de régénération est plus accentué à 350 °C qu'à 400 °C et augmente au fil des cycles. Quant au niveau du palier d'émission de SO₂ il est inférieur à celui obtenu à 400 °C. Ces changements de comportement suggèrent que les sites actifs sulfatés en surface et au cœur des particules à base de cuivre sont plus difficiles à régénérer à la température de 350 °C. Ainsi à 350 °C, la présence de vapeur d'eau induit comme à 400 °C, une baisse de la capacité totale au cours des cycles (Figure III-18) avec une perte de 10 % par rapport à celle obtenue sans vapeur d'eau. Comme déjà discuté précédemment, la présence d'H₂O génère potentiellement des espèces d'hydroxyles de cuivre ou de sulfates de cuivre hydratés qui seraient principalement situées à la surface de la phase active CuO et qui ne se décomposeraient pas totalement au cours des cycles dans ces conditions thermiques (350 °C). A 450 °C

(Figure III-17e et f), le profil des courbes de désorption en conditions sèches et humides est différent de ceux obtenus à 350 °C (Figure III-17a et b) et à 400 °C (Figure III-17c et d), avec une absence du premier pic d'émission de SO₂ et un palier d'émission de SO₂ plus élevé. Il semblerait ainsi qu'à cette température, la décomposition de la phase active de cuivre sulfaté se produise avec une cinétique de réaction similaire pour les sites actifs de surface et de cœur des particules de phase active de cuivre CuO et qu'elle soit plus efficace. De plus, les émissions de SO₂ augmentent régulièrement au cours des cycles sans délai avec et sans H₂O dans le flux gazeux. L'augmentation de la température jusqu'à 450 °C permet donc d'augmenter la capacité totale, que ce soit avec ou sans vapeur d'eau (Figure III-18). De plus, en présence de vapeur d'eau à 450 °C, un gain de capacité totale moyen de 24 % par rapport à celle obtenue en absence de vapeur d'eau au dixième cycle, est observé. Cette augmentation de capacité d'adsorption de SO₂ de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 pourrait être due à une meilleure réaction de sulfatation de la phase active CuO avec l'augmentation de la température à 450 °C et à la réactivité d'espèces sulfites/sulfates potentiellement formées lors de la phase d'adsorption.



3.3. Influence de la teneur en phase active CuO sur les performances en DeSO_x de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau

Le deuxième paramètre étudié pour évaluer les performances de l'adsorbant CuO/SBA-15 en conditions humides a été la teneur en phase active CuO. Les adsorbants 8CuO/SBA-15 et 26CuO/SBA-15 ont alors été testés en désulfuration à 400 °C, sans et avec vapeur d'eau dans le flux gazeux soufré à traiter. Les évolutions du profil des courbes de percée et de désorption de SO₂, ainsi que celles des capacités d'adsorption de SO₂

(C_{SO_2}) à la percée et totale, sont reportées respectivement en **Figure III-19**, **Figure III-24**, **Figure III-20** et **Figure III-25**, et comparées à celles de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 obtenues lors des tests DeSO_x à 400 °C.

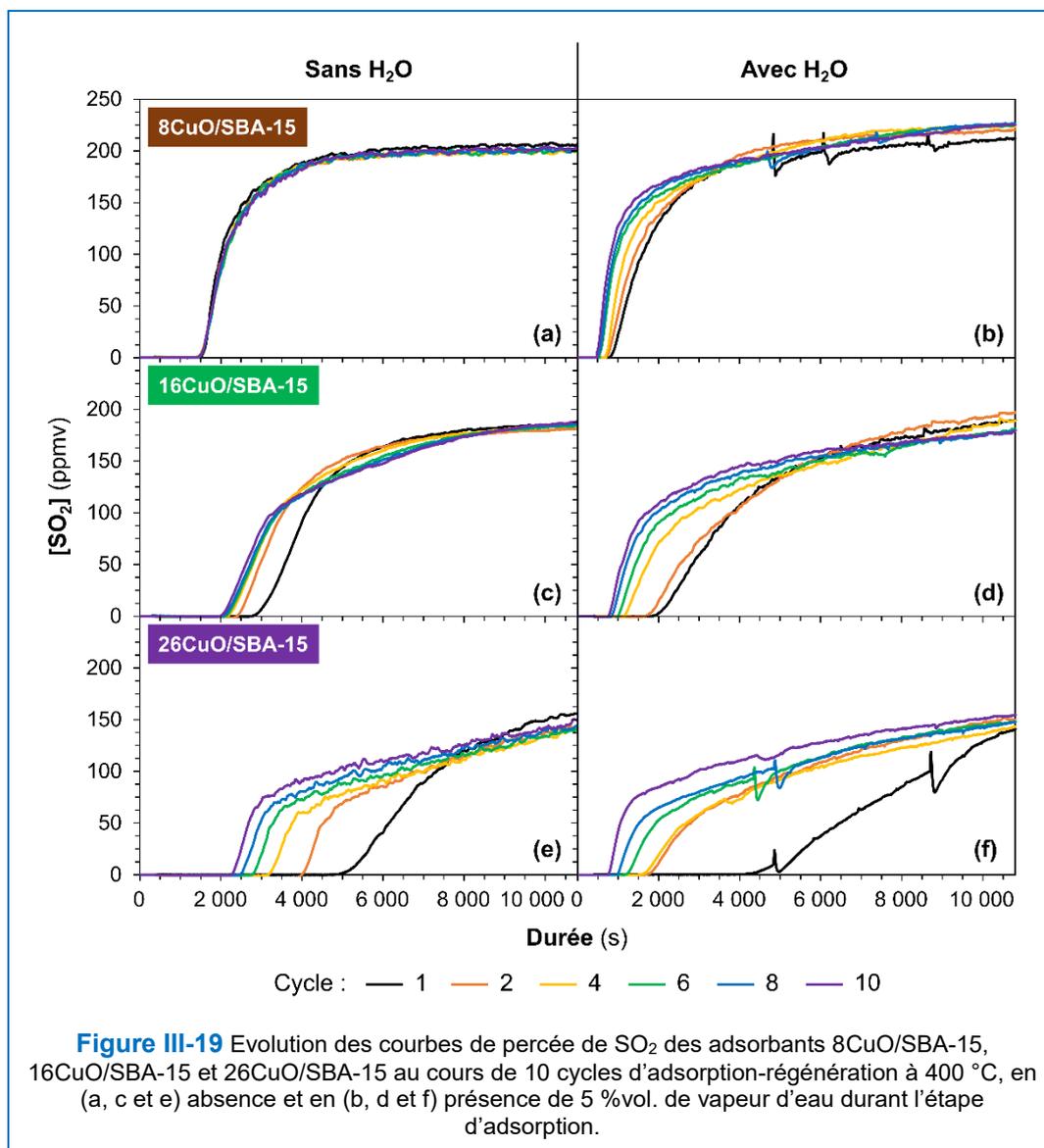
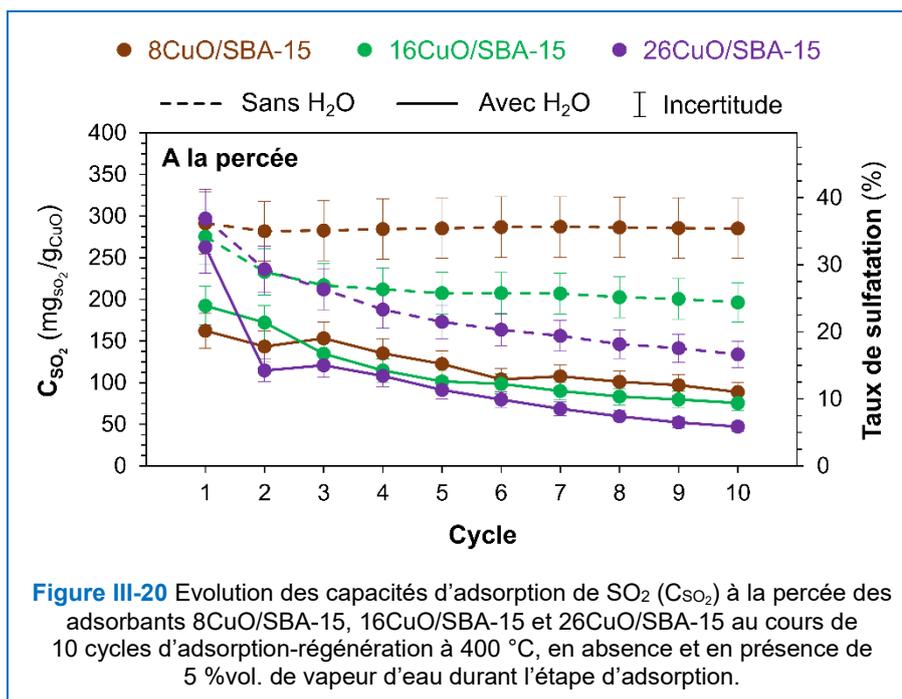


Figure III-19 Evolution des courbes de percée de SO₂ des adsorbants 8CuO/SBA-15, 16CuO/SBA-15 et 26CuO/SBA-15 au cours de 10 cycles d'adsorption-régénération à 400 °C, en (a, c et e) absence et en (b, d et f) présence de 5 %vol. de vapeur d'eau durant l'étape d'adsorption.

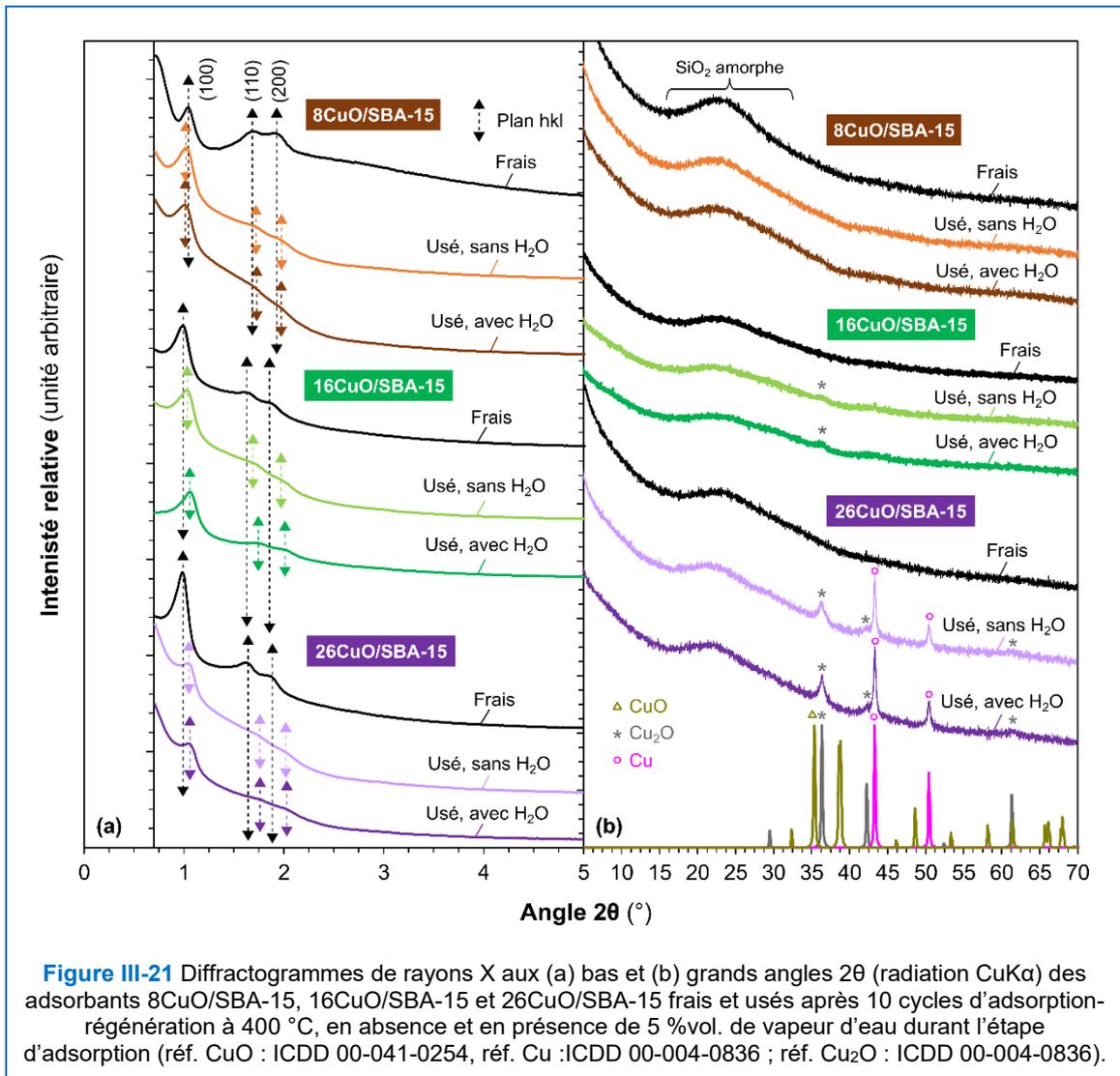
Comme attendu, sans H₂O, le temps avant la percée du SO₂ croit avec l'augmentation de la teneur en phase active de cuivre, ceci en raison de l'augmentation du nombre de sites d'adsorption (**Figure III-19a, c et e**). Cependant, la capacité à la percée, exprimée en mg de SO₂ piégé par gramme de phase active CuO, diminue avec l'augmentation de la teneur en cuivre et au cours des cycles, en particulier pour l'adsorbant 26CuO/SBA-15 (**Figure III-20**). Ce comportement pourrait être lié à l'état de dispersion de la phase active de cuivre, qui est probablement meilleure à faible teneur en cuivre et dont la stabilité au cours des cycles serait favorisée par les interactions des espèces cuivriques avec le support silicique SBA-15 (formation des espèces Cu-O-Si) qui seraient plus importantes [4–6].

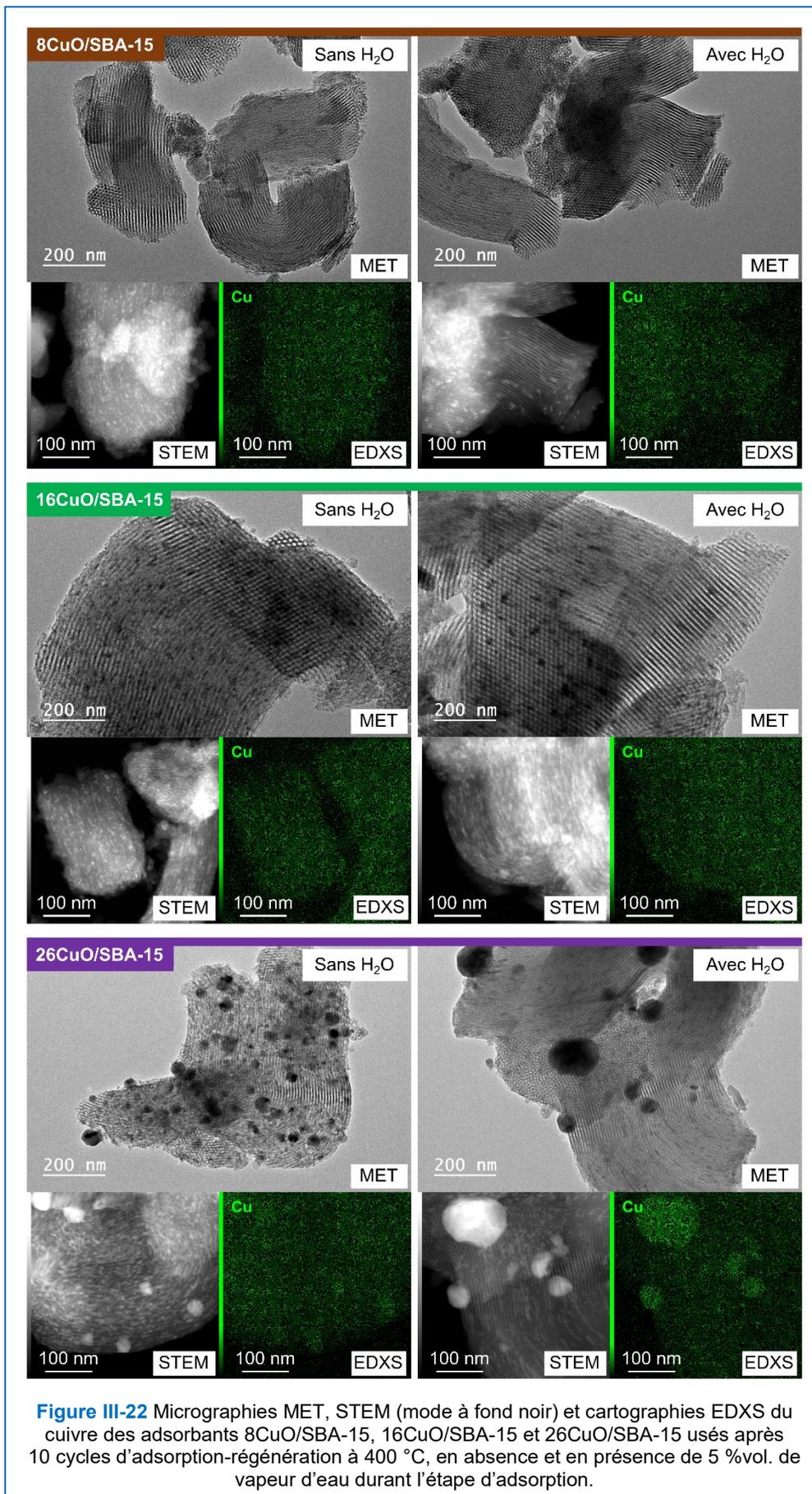


En effet, aucun pic caractéristique d'espèces à base de cuivre n'est observé sur les diffractogrammes de RX pour le matériau 8CuO/SBA-15 après 10 cycles d'adsorption régénération à 400 °C en conditions sèches (**Figure III-21**). Aucune particule de CuO sur les clichés MET (**Figure III-22**) n'est également détectée. Pour cet adsorbant l'évolution de la capacité à la percée reste stable à 290 mg_{SO₂}/g_{CuO} au cours des 10 cycles contrairement aux adsorbants 16CuO/SBA-15 et 26CuO/SBA-15, qui atteignent respectivement à 196 et 134 mg_{SO₂}/g_{CuO} (**Figure III-20**). Lorsque que la teneur en CuO augmente à 26%mas., de grosses particules d'espèces de cuivre d'environ 50-70 nm sur la surface externe de l'adsorbant 26CuO/SBA-15 ayant vu 10 cycles d'adsorption-régénération à 400 °C, sont principalement observées par MET (**Figure III-22**), en coexistence avec quelques particules dont la taille correspond à celle des mésopores (environ 6 nm). Le diffractogramme de RX de cet adsorbant ainsi que celui de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 présentent des pics caractéristiques des espèces Cu₂O et Cu dont l'intensité augmente et la largeur diminue avec la teneur de CuO (**Figure III-21**). Plus le pic est fin plus la taille des particules est grande ce qui est en total accord avec les analyses de MET.

Avec H₂O, la percée de SO₂ apparaît plus tôt quelle que soit la teneur en cuivre de l'adsorbant CuO/SBA-15 avec des courbes de percée aux profils similaires à celles obtenues en conditions sèches (**Figure III-19c, d et f**). Néanmoins, l'adsorbant 8CuO/SBA-15 présente la plus forte perte de capacité à la percée d'environ 71 % (contre 63 % et 61 % pour respectivement 16CuO/SBA-15 et 26CuO/SBA-15) en présence de vapeur d'eau au dixième cycle (**Figure III-20**). Ceci pourrait s'expliquer par une réactivité plus importante des espèces cuivriques vis-à-vis de l'adsorption compétitive d'H₂O lorsque celles-ci sont très bien dispersées. Pour cet adsorbant, de petites particules d'espèces de cuivre dispersées de manière homogène le long des mésopores

sont observées par MET (**Figure III-22**). En revanche, elles ne sont pas détectables par DRX aux grands angles (**Figure III-21**). La présence d'H₂O semble, comme indiqué précédemment, favoriser la migration/coalescence des espèces de cuivre et donc la croissance des particules. Ces dernières peuvent dans le cas de l'adsorbant 26CuO/SBA-15 atteindre des tailles moyennes allant de 50 à 150 nm, particules se retrouvant localisées sur la surface externe du matériau (**Figure III-22**) et identifiables par DRX (**Figure III-21**).





L'isotherme de physisorption de N₂ de l'adsorbant 26CuO/SBA-15 (**Figure III-23c**) présente une hystérèse de type H5 après test DeSO_x indiquant qu'un blocage partiel des mésopores s'est produit. Ce blocage est lié à la migration/coalescence de la phase active à base de cuivre au cours des cycles, avec pour conséquence une diminution de la distribution en taille de pores (**Figure III-23c**). Les mêmes observations sont faites pour les adsorbants 8CuO/SBA-15 (**Figure III-23b**) et 16CuO/SBA-15 (**Figure III-23a**) avec une diminution de la distribution en taille de pores plus faible dans le cas de l'adsorbant 8CuO/SBA-15 par rapport à l'adsorbant frais correspondant. Dans tous les cas, quelle que soit la teneur en cuivre dans l'adsorbant CuO/SBA-15, une diminution de la surface spécifique, du volume microporeux et mésoporeux est observée après les tests DeSO_x en conditions humides, par rapport aux adsorbants frais (**Tableau III-5**). Cependant la présence de vapeur d'eau dans le flux gazeux ne semble pas induire de changement important sur les propriétés texturales des différents adsorbants (**Tableau III-5**) alors que l'analyse en MET (**Figure III-22**) montre clairement que la présence de vapeur d'eau conduit à la formation de plus grosses particules de phase active de cuivre situées dans les mésopores mais principalement à la surface du support.

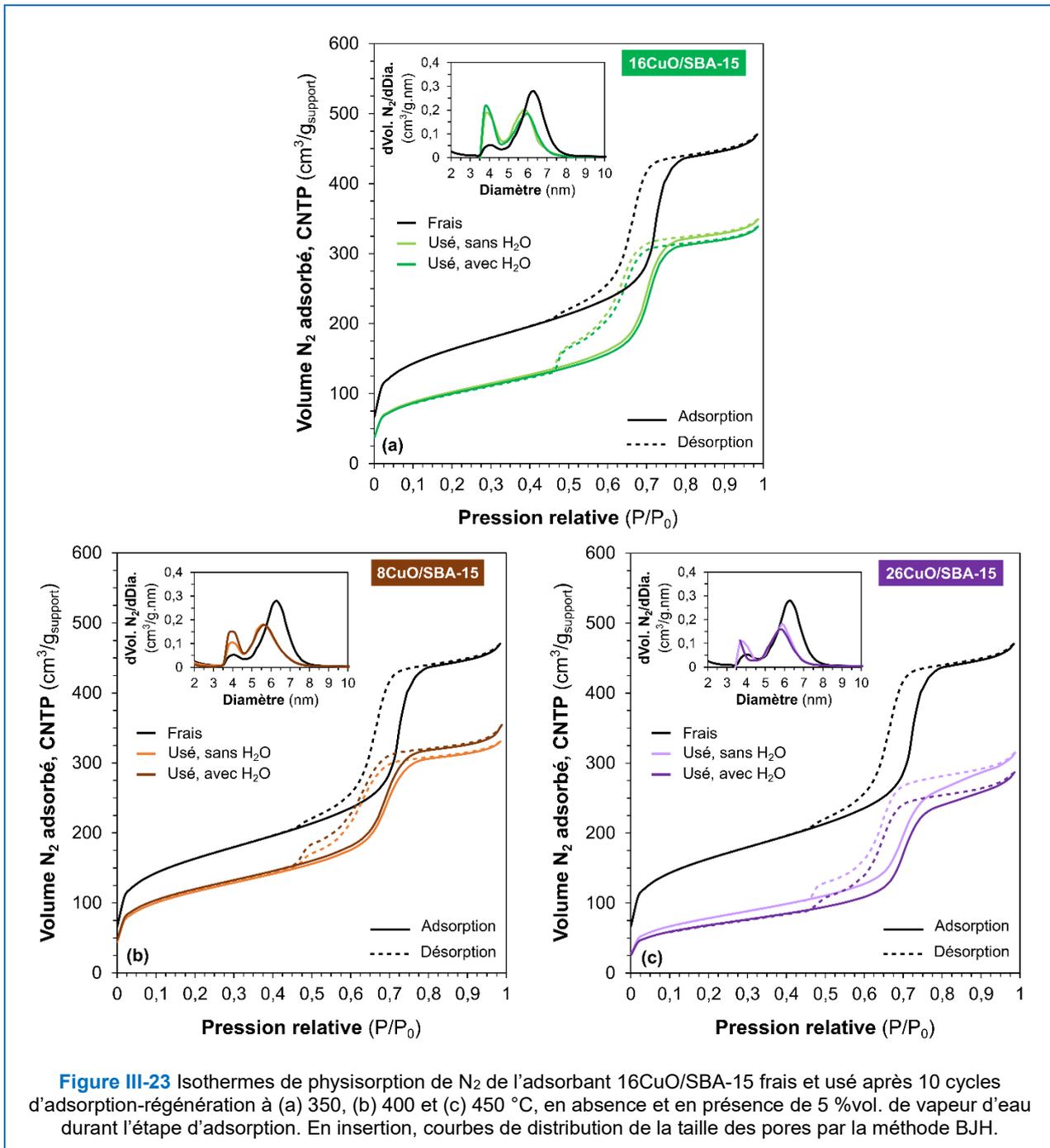


Tableau III-5 Propriétés structurales et texturales de l'adsorbant 8CuO/SBA-15, 16CuO/SBA-15 et 26 CuO/SBA-15 frais et usé après 10 cycles d'adsorption-régénération à 400 °C, en absence et en présence de 5 %vol. de vapeur d'eau durant l'étape d'adsorption.

Adsorbant	Surface spécifique ^a (m ² /g _{adsorbant})	Volumes poreux (cm ³ /g _{adsorbant})			Diamètre moyen des mésopores ^e (nm)	Paramètre de maille hexagonale ^f (nm)
		Total ^b	Micro. ^c	Méso. ^d		
Adsorbants frais						
8CuO/SBA-15	431	0,49	0,10	0,39	5,9	10,2
16CuO/SBA-15	492	0,58	0,17	0,41	6,3	10,7
26CuO/SBA-15	404	0,51	0,09	0,42	6,2	10,6
Adsorbants usés à 400 °C						
8CuO/SBA-15						
Sans H ₂ O	383 (-11 %) ^g	0,45 (-8 %) ^g	0,09 (-10 %) ^g	0,36 (-8 %) ^g	5,7 (-3 %) ^g	10,2 (-0 %) ^g
Avec H ₂ O	394 (-9 %) ^g	0,46 (-6 %) ^g	0,09 (-10 %) ^g	0,37 (-5 %) ^g	5,7 (-3 %) ^g	10,1 (-1 %) ^g
16CuO/SBA-15						
Sans H ₂ O	307 (-38 %) ^g	0,43 (-26 %) ^g	0,07 (-59 %) ^g	0,36 (-12 %) ^g	5,8 (-8 %) ^g	10,1 (-6 %) ^g
Avec H ₂ O	303 (-38 %) ^g	0,42 (-28 %) ^g	0,07 (-59 %) ^g	0,35 (-15%) ^g	6,0 (-5 %) ^g	9,8 (-8 %) ^g
26CuO/SBA-15						
Sans H ₂ O	208 (-49 %) ^g	0,33 (-35 %) ^g	0,04 (-56 %) ^g	0,28 (-33 %) ^g	5,9 (-5 %) ^g	9,9 (-7 %) ^g
Avec H ₂ O	183 (-55 %) ^g	0,30 (-41 %) ^g	0,04 (-56 %) ^g	0,26 (-38 %) ^g	5,8 (-6 %) ^g	9,8 (-8 %) ^g

^a Déterminée par la méthode BET [20]

^b Volume poreux total déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,90

^c Volume microporeux déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,005 [21]

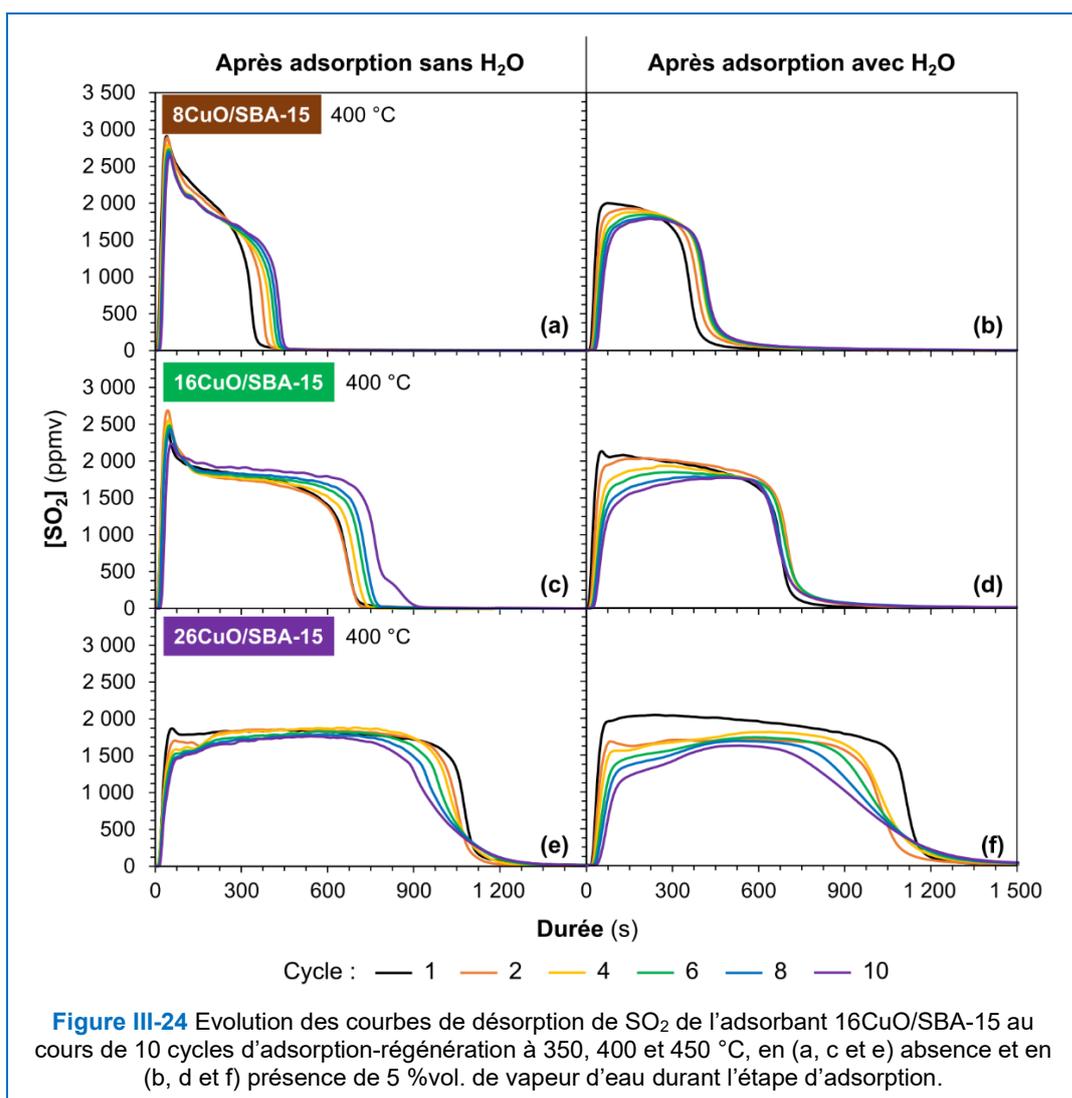
^d Volume mésoporeux calculé à partir de la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux

^e Déterminé par la méthode BJH sur la branche de désorption de N₂ entre 0,6 et 0,8 P/P₀ [22] en prenant la valeur du plus grand pic

^f Calculé à partir des angles 2θ des plans réticulaires (100), (110) et (200) déterminés par DRX

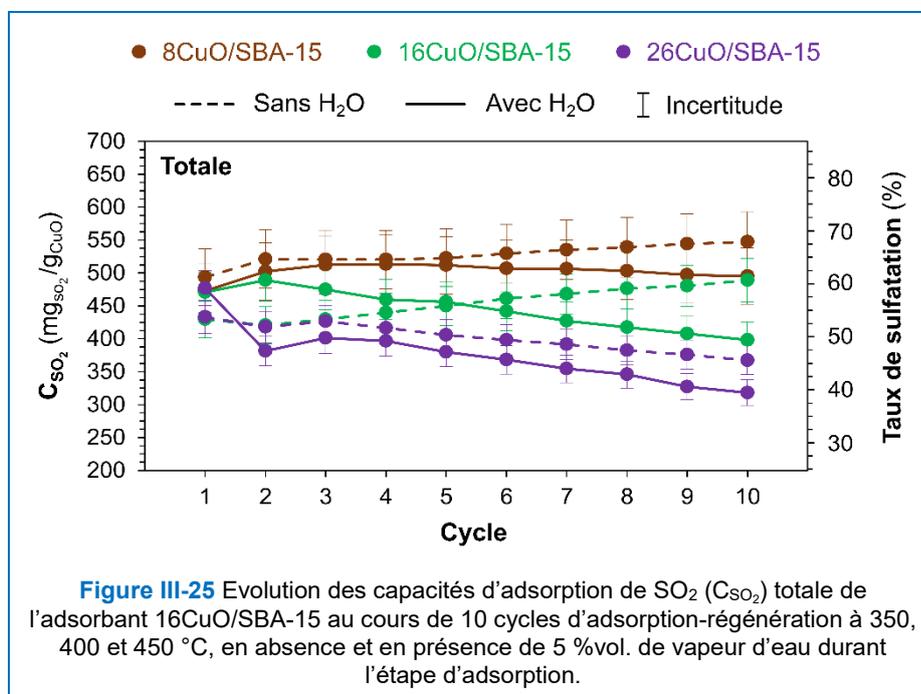
^g Entre parenthèses, différence entre l'adsorbant et le support rapportée au support, en %

Dans les conditions sèches, la forme des courbes de désorption de l'adsorbant 8CuO/SBA-15 (**Figure III-24a**) montre une plus grande contribution de la première composante (pic) d'émission de SO₂, attribuée à la décomposition des sites actifs de cuivre sulfaté en surface. Ceci est en accord avec une meilleure dispersion de la phase active de cuivre sur le support silicique SBA-15 à cette teneur. Lorsque la teneur en phase active augmente à 26 %mas. (**Figure III-24e**), la contribution de la première composante est fortement réduite et accompagnée d'une augmentation de la contribution de la seconde composante (palier) liée aux espèces de cuivre sulfatées de cœur. En présence de molécules d'H₂O, comme déjà évoqué pour l'adsorbant 16CuO/SBA-15 (**Figure III-24d**), la contribution de la première composante diminue drastiquement quelle que soit la teneur en CuO (**Figure III-24b et f**).



L'impact d' H_2O sur l'évolution de la capacité totale, exprimée en mg de SO_2 par gramme de CuO, est similaire pour les adsorbant 16CuO/SBA-15 et 26CuO/SBA-15 (**Figure III-25**), avec une diminution progressive des performances de piégeage de SO_2 au cours des cycles. On note que les capacités totales au dixième cycle avec et sans H_2O de l'adsorbant 8CuO/SBA-15 sont plus élevées (à 547 et 495 $\text{mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{CuO}}$ pour des essais respectivement sans et avec H_2O) que celles des adsorbants 16CuO/SBA-15 (à 489 et 398 $\text{mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{CuO}}$ pour des essais respectivement sans et avec H_2O) et 26CuO/SBA-15 (à 367 et 318 $\text{mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{CuO}}$ pour des essais respectivement sans et avec H_2O). Certaines limitations de diffusion du gaz SO_2 dans les particules de phase active de cuivre ralentissent probablement les taux de réaction de sulfatation et de régénération des sites actifs. Ces limitations semblent devenir prédominantes avec l'augmentation de la charge en cuivre, de par l'augmentation de la taille des particules de phase active de cuivre qui est accentuée en présence de vapeur d'eau, comme validée par les analyses en microscopie (**Figure III-22**) et DRX (**Figure III-21**).

En raison d'une meilleure stabilité de la dispersion de la phase active CuO, l'adsorbant 8CuO/SBA-15 présente alors, en présence de vapeur d'eau, un meilleur taux de sulfatation de la phase active CuO à 62 %, contre 49 % pour 16CuO/-15 et 40 % pour 26CuO/SBA-15 (**Figure III-25**).



4. Validation des hypothèses émises

Dans cette étude, plusieurs hypothèses sur la nature des espèces à base de cuivre et de sulfate formées au cours de la phase d'adsorption ont été avancées pour expliciter la désactivation et/ou la promotion d'activité de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau. Ces hypothèses sont basées sur la littérature [24–27,29–31]. Pour les valider, des essais en DeSO_x et des caractérisations complémentaires ont été réalisés avec l'adsorbant 16CuO/SBA-15 et les résultats obtenus sont présentés ci-après.

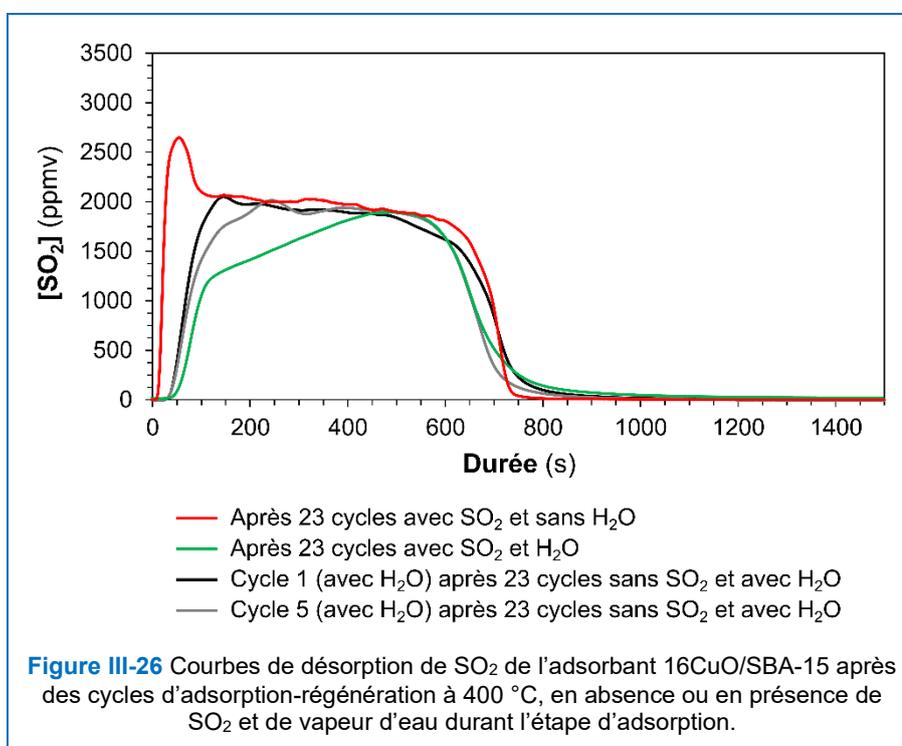
4.1. Adsorption d'eau sur la phase CuO

Afin de mettre en évidence spécifiquement la désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15 liée à l'adsorption de vapeur d'eau sur les particules de la phase active CuO, un test DeSO_x avec l'adsorbant 16CuO/SBA-15 a été effectué. Une première série de 23 cycles d'adsorption-régénération en absence de SO₂ et en présence de vapeur d'eau, suivie d'une série de 5 cycles en présence de SO₂ et de vapeur d'eau ont été appliquées sur l'adsorbant. Les conditions opératoires du test ont été les suivantes :

- L'étape d'adsorption a été réalisée sur une durée de 10 800 s avec un flux gazeux composé de 5 %vol. d'H₂O et 10 %vol. d'O₂ dilués dans N₂ lors de la première série de 23 cycles et avec 250 ppmv de SO₂, 5 %vol. d'H₂O et 10 %vol. d'O₂ dilués dans N₂ lors de la deuxième série de 5 cycles ;

- L'étape de régénération a été opérée pendant 1 500 s (durée après laquelle aucune émission de SO₂ n'est détectée) en conditions réductrices avec un flux gazeux composé de 0,5 %vol. d'H₂ dilué dans N₂ ;
- Les étapes d'adsorption et de régénération se sont déroulées en mode isotherme à une température de 400 °C, température à laquelle certaines espèces de cuivre sulfatées sont difficilement ou non régénérables.

Les courbes de désorption de SO₂ du premier et cinquième cycle d'adsorption-régénération en présence de SO₂ et H₂O obtenus après une série de 23 cycles d'adsorption régénération en présence d'eau et sans SO₂ sont reportées en **Figure III-26** et comparées aux courbes de désorption obtenues après 23 cycles d'adsorption-régénération en présence de SO₂, en conditions sèches ou humides.



Après 23 cycles d'adsorption-régénération en absence de SO₂ et en présence d'H₂O, le profil de la courbe de désorption obtenue lors de l'étape de régénération qui suit la première étape d'adsorption en présence de SO₂ (**Figure III-26**, courbe noire) montre dans les 150 premières secondes une émission de SO₂ plus faible et retardée par rapport à celle obtenue après 23 cycles d'adsorption-régénération en présence de SO₂ et en absence d'H₂O (**Figure III-26**, courbe rouge). Cette observation corrobore l'hypothèse que la vapeur d'eau interagit avec l'adsorbant CuO/SBA-15, particulièrement en inhibant la sulfatation des sites de surface de la phase active de cuivre matérialisée par la disparition du pic présent en début de régénération. Cette désactivation des sites de surface se poursuit jusqu'au cinquième cycle d'adsorption-régénération (**Figure III-26**, courbe grise). L'évolution du profil de la courbe de désorption (après des cycles sans SO₂ et avec H₂O)

ainsi observée laisse deviner que la désactivation des sites de surfaces pourrait alors atteindre le niveau de celle observée après 23 cycles d'adsorption-régénération en présence de SO₂ et d'H₂O (**Figure III-26**, courbe verte), si des cycles supplémentaires étaient entrepris.

4.2. Présence d'espèces d'hydroxyles de cuivre ou de sulfates de cuivre hydratés

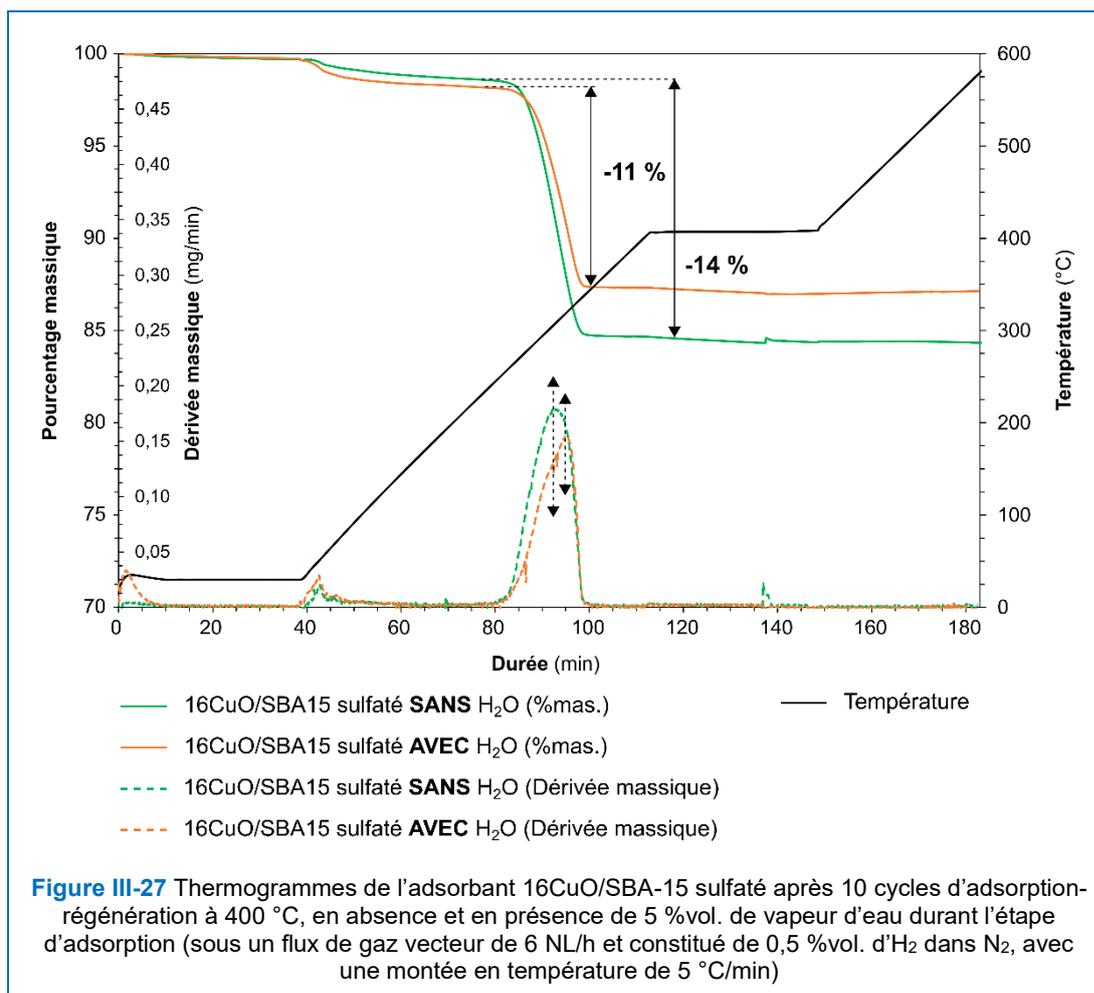
Afin de mettre en évidence et d'identifier la présence de différentes espèces à base de cuivre et/ou de sulfates potentiellement formées lors de l'adsorption de SO₂ en présence de vapeur d'eau, des caractérisations en analyse thermogravimétrique, DRX et XPS ont été effectuées sur l'adsorbant 16CuO/SBA-15 sulfaté en présence et en absence de vapeur d'eau après plusieurs cycles d'adsorption-régénération.

4.2.1. Analyses thermogravimétriques

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur l'adsorbant 16CuO/SBA-15 sulfaté après 10 cycles d'adsorption-régénération suivie d'une adsorption en absence ou en présence de vapeur d'eau, selon les conditions suivantes :

- L'étape d'adsorption a été réalisée sur une durée de 10 800 s avec un flux gazeux composé de 250 ppmv de SO₂, 0 ou 5 %vol. d'H₂O et 10 %vol. d'O₂ dilués dans N₂ ;
- L'étape de régénération a été opérée en conditions réductrices avec un flux gazeux composé de 0,5 %vol. d'H₂ dilué dans N₂ jusqu'à atteindre 5 ppmv de SO₂ en fin de régénération ;
- Les étapes d'adsorption et de régénération se sont déroulées en mode isotherme à une température de 400 °C.

Les thermogrammes des adsorbants sulfatés présentés en **Figure III-27 ont été enregistrés** sous un flux de gaz vecteur d'H₂ (0,5 %vol. dans N₂), selon une première montée en température de 5 °C/min jusqu'à 400 °C, suivie d'un palier de 25 min et d'une deuxième montée en température de 5 °C/min jusqu'à 600 °C (pour la décomposition d'espèces potentiellement non décomposées à 400 °C).



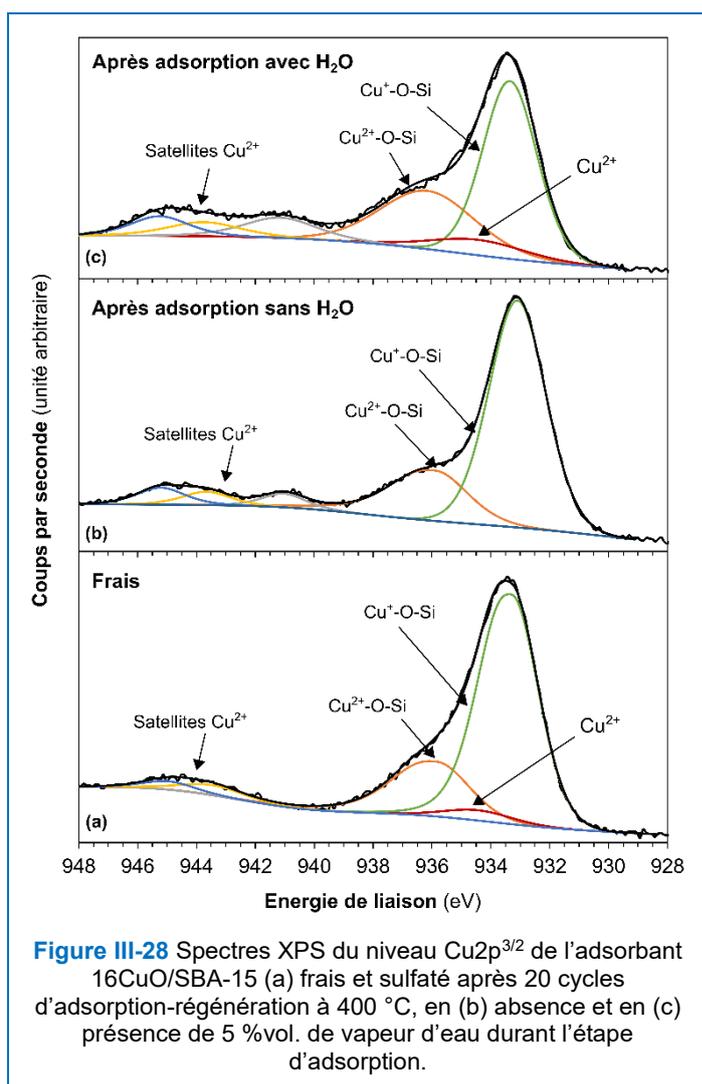
Il est constaté que l'adsorbant 16CuO/SBA-15 sulfaté arbore entre 300 et 350 °C des pertes de masse de 14 et 11 % après respectivement une adsorption de SO₂ sans et avec H₂O. La plus faible perte de masse obtenue avec H₂O reflète bien un processus de désactivation de l'adsorbant 16CuO/SBA-15, qui est probablement lié à l'inhibition de sites actifs disponibles à l'origine pour la sulfatation. Tout comme avec les courbes de désorption, le profil de la dérivée massique (en mg/min) de l'adsorbant sulfaté avec eau souligne une décomposition plus difficile des sulfates de cuivre avec un décalage du pic de la dérivée vers les hautes températures. L'absence de perte de masse à des températures supérieures à 400 °C et jusqu'à 600 °C pourrait indiquer que l'hypothèse avancée de la présence d'espèces de cuivre sulfatées décomposables à 450 °C tel que les sulfates de cuivre hydraté (CuO.CuSO₄.2Cu(OH)₂.H₂O ou 2CuSO₄.Cu(OH)₂.4H₂O) n'est pas vérifiée.

4.2.2. Caractérisation en XPS et DRX

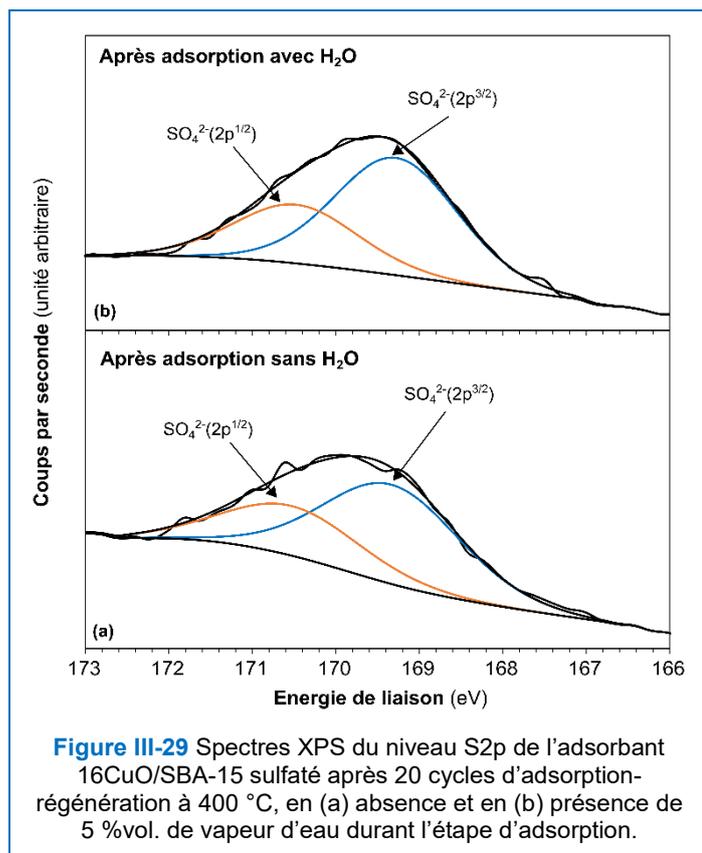
Des caractérisations en XPS et DRX ont été réalisées sur l'adsorbant 16CuO/SBA-15 sulfaté après 20 cycles d'adsorption-régénération en absence et en présence de vapeur d'eau et selon les conditions opératoires présentées précédemment en **Section 4.2.1**.

Le spectre XPS du niveau $\text{Cu}2p^{3/2}$ et ses déconvolutions pour l'adsorbant frais (**Figure III-28a**) indiquent, de par un pic d'énergie de liaison de haute intensité à 933,3 eV, la présence majoritaire d'espèces cuivriques se trouvant à un degré d'oxydation +1 (Cu^+), en interaction avec le support sous la forme de liaison $\text{Cu}^+\text{-O-Si}$ [6,7]. Les pics satellites localisés de 941 à 948 eV et associés aux pics à 934,4 et 935,9 eV indiquent la présence des espèces cuivriques de degré d'oxydation +2 (Cu^{2+}) sous forme de CuO [33] et en interaction avec le support sous forme de liaison $\text{Cu}^{2+}\text{-O-Si}$ [6,7].

Les spectres XPS du niveau $\text{Cu}2p^{3/2}$ et leurs déconvolutions pour l'adsorbant 16CuO/SBA-15 sulfaté en absence (**Figure III-28c**) et en présence (**Figure III-28d**) de vapeur d'eau révèlent, quant-à-eux, une augmentation de l'intensité des énergies de liaison des satellites d'espèces Cu^{2+} et plus particulièrement en présence de vapeur d'eau. Dans ce dernier cas, nous notons que l'espèce Cu^+ définie par Gaudin *et al.* [6] comme étant l'espèce réactive dans le processus de sulfatation est présente en quantité plus faible si nous la comparons à celle de l'adsorbant sulfaté obtenu en absence de vapeur d'eau. Ce comportement peut probablement expliquer la perte de performance en désulfuration de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 quand la vapeur d'eau est présente dans le flux gazeux.



Les spectres XPS du niveau S2p et leurs déconvolutions pour l'adsorbant 16CuO/SBA-15 sulfaté avec et sans H₂O ont également été enregistrés (**Figure III-29**). Comme attendu, que ce soit en absence (**Figure III-29a**) ou en présence (**Figure III-29b**) de vapeur d'eau, la sulfatation du cuivre engendre un pic d'intensité à une énergie de liaison de 169,5 eV, qui est spécifique de la présence d'espèces sulfatées [34,35]. Cependant, quelles que soient les conditions d'humidité, le profil symétrique du pic ne permet pas de savoir si différentes espèces sulfatées sont présentes.



Les analyses de DRX aux grands angles 2θ (**Figure III-30**) de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 sulfaté avec et sans H₂O montrent, quant-à-elles, uniquement la présence de pics de diffraction relatifs au sulfate de cuivre dont le taux de cristallinité est supérieure en présence de vapeur d'eau.

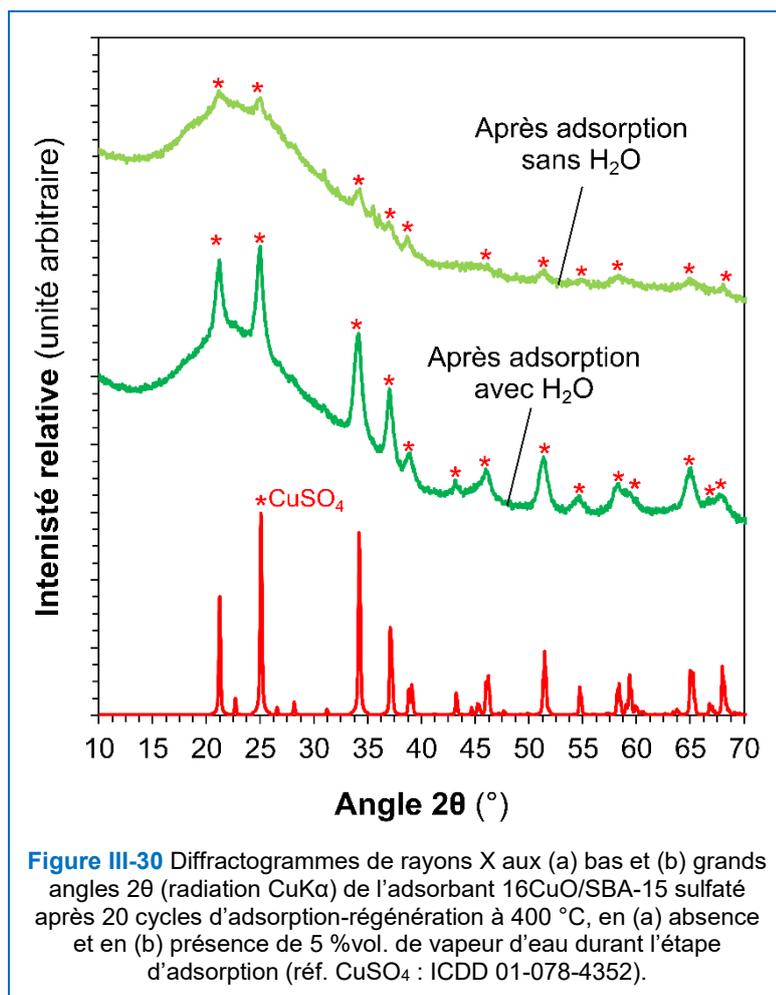


Figure III-30 Diffractogrammes de rayons X aux (a) bas et (b) grands angles 2θ (radiation $\text{CuK}\alpha$) de l'adsorbant 16CuO/SBA-15 sulfaté après 20 cycles d'adsorption-régénération à 400 °C, en (a) absence et en (b) présence de 5 %vol. de vapeur d'eau durant l'étape d'adsorption (réf. CuSO_4 : ICDD 01-078-4352).

Conclusion

L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre était d'évaluer l'effet de la vapeur d'eau sur la capacité d'adsorption de SO₂ à la percée et la capacité totale, de l'adsorbant CuO/SBA-15. Globalement, il a été montré que la présence d'H₂O dans le flux gazeux à traiter génère une perte d'activité de l'adsorbant en piégeage de SO₂. Les causes potentielles peuvent être :

- Le blocage des sites actifs à base de cuivre, par physisorption et/ou chimisorption compétitive des molécules d'H₂O et de SO₂ ;
- La formation d'espèces à base de sulfates de cuivre hydratés difficilement décomposables en présence de vapeur d'eau ;
- L'accentuation de la migration et de la coalescence de la phase active au cours des cycles d'adsorption-régénération en présence de vapeur d'eau.

Cependant, un effet promoteur significatif de la présence de vapeur d'eau sur le piégeage de SO₂ a été observé en augmentant la température de désulfuration à 450 °C. A cette température, il semble que la présence d'H₂O influence positivement la cinétique d'adsorption de SO₂ sur la phase active de cuivre par une amélioration de l'oxydation du SO₂ ou par une possible formation d'intermédiaires de type sulfite/sulfate, qui réagissent plus facilement avec les sites actifs de cuivre. De plus, l'augmentation de la température pourrait permettre une meilleure décomposition des espèces sulfatées à base de cuivre et donc une meilleure régénération de l'adsorbant en présence de vapeur d'eau.

Cette étude a également révélé qu'un adsorbant à faible teneur en cuivre (8 %mas. de CuO) présente une meilleure stabilité des capacités d'adsorption de SO₂ à la percée et totale en présence de vapeur d'eau. Un tel comportement pourrait être lié principalement à une limitation du phénomène de migration/coalescence des espèces actives.

Les différentes techniques d'analyse mises en œuvre telles que la TG, l'XPS et la DRX n'ont pas permis d'identifier les différentes espèces de cuivre et/ou sulfatées hydratées probablement formées lors de la phase d'adsorption de SO₂ en présence d'eau et proposées sur la base de la littérature. Seule la présence d'espèces sulfate de type CuSO₄ a été identifiée.

Références bibliographiques

- [1] Y. Mathieu, M. Soulard, J. Patarin, M. Molière, *Mesoporous materials for the removal of SO₂ from gas streams*, Fuel Process. Technol., **2012**, vol. 99, p. 35-42.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.02.005>
- [2] P. Gaudin, S. Dorge, H. Nouali, D. Kehrl, L. Michelin, L. Josien, P. Fioux, L. Vidal, M. Soulard, M. Vierling, M. Molière, J.-F. Brillhac, J. Patarin, *Synthesis of Cu-Ce/KIT-6 materials for SO_x removal*, Appl. Catal. A, **2015**, vol. 504, p. 110-118.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.024>
- [3] P. Gaudin, S. Dorge, H. Nouali, J. Patarin, J.-F. Brillhac, E. Fiani, M. Vierling, M. Molière, *Synthesis of CuO/SBA-15 adsorbents for SO_x removal applications, using different impregnation methods*, C. R. Chim., **2015**, vol. 18, p. 1013-1029.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.07.002>
- [4] P. Gaudin, S. Dorge, H. Nouali, M. Vierling, E. Fiani, M. Molière, J.-F. Brillhac, J. Patarin, *CuO/SBA-15 materials synthesized by solid state grinding: Influence of CuO dispersion and multicycle operation on DeSO_x performances*, Appl. Catal. B, **2015**, vol. 181, p. 379-388.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.011>
- [5] P. Gaudin, L. Michelin, L. Josien, H. Nouali, S. Dorge, J.-F. Brillhac, E. Fiani, M. Vierling, M. Molière, J. Patarin, *Highly dispersed copper species supported on SBA-15 mesoporous materials for SO_x removal: Influence of the CuO loading and of the support*, Fuel Process. Technol., **2016**, vol. 148, p. 1-11.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.025>
- [6] P. Gaudin, P. Fioux, S. Dorge, H. Nouali, M. Vierling, E. Fiani, M. Molière, J.-F. Brillhac, J. Patarin, *Formation and role of Cu⁺ species on highly dispersed CuO/SBA-15 mesoporous materials for SO_x removal: An XPS study*, Fuel Process. Technol., **2016**, vol. 153, p. 129-136.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.07.015>
- [7] M. Berger, P. Fioux, S. Dorge, H. Nouali, D. Habermacher, E. Fiani, M. Vierling, J. Patarin, J.-F. Brillhac, *Structure-performance relationship in mesoporous CuO/SBA-15 type SO_x adsorbents: Evolution of copper based species under different regenerative treatments*, Catal. Sci. Technol., **2017**, vol. 7, p. 4115-4128.
DOI : <https://doi.org/10.1039/C7CY01010A>
- [8] M. Berger, H. Nouali, S. Dorge, D. Habermacher, E. Fiani, M. Vierling, M. Molière, C. Schönnenbeck, J.-F. Brillhac, J. Patarin, *Long-term activity of a CuO/SBA-15 type SO_x adsorbent: Impact of the regeneration step*, Chem. Eng. J., **2018**, vol. 347, p. 202-213.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.066>
- [9] M. Berger, S. Dorge, H. Nouali, D. Habermacher, E. Fiani, M. Vierling, M. Molière, J.F. Brillhac, J. Patarin, *Role of the process conditions on the sulphation and stability of a CuO/SBA-15 type SO_x adsorbent in cycling operations*, Chem. Eng. J., **2018**, vol. 350, p. 729-738.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.170>
- [10] M. Berger, A. Brillard, S. Dorge, D. Habermacher, H. Nouali, P. Kerdoncuff, M. Vierling, M. Molière, J. Patarin, J.-F. Brillhac, *Modeling SO_x trapping on a copper-doped CuO/SBA-15 sorbent material*, J. Hazard. Mater., **2020**, vol. 385, p. 121579.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121579>
- [11] M. Berger, *Matériaux adsorbants pour la désulfuration des fumées industrielles : Synthèse et étude des performances en milieux gazeux complexes*, Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, Mulhouse, France, **2018**.
- [12] G. Guicheney, S. Dorge, H. Nouali, B. Lebeau, M. Soulard, J. Patarin, M. Molière, M. Vierling, A.C. Houdon, J.F. Brillhac, *Influence of the water vapor on the activity of CuO/SBA-15 SO_x adsorbents*, Catal. Today, **2021**.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.07.018>

- [13] W.-H. Tian, L.-B. Sun, X.-L. Song, X.-Q. Liu, Y. Yin, G.-S. He, *Adsorptive desulfurization by copper species within confined space*, *Langmuir*, **2010**, vol. 26, p. 17398-17404.
DOI : <https://doi.org/10.1021/la101856d>
- [14] P. Munnik, M. Wolters, A. Gabrielsson, S.D. Pollington, G. Headdock, J.H. Bitter, P.E. de Jongh, K.P. de Jong, *Copper nitrate redispersion to arrive at highly active silica-supported copper catalysts*, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, vol. 115, p. 14698-14706.
DOI : <https://doi.org/10.1021/jp111778g>
- [15] X.-C. Shao, L.-H. Duan, Y.-Y. Wu, Y.-C. Qin, W.-G. Yu, W. Yuan, L. Huai-Lei, S. Zhao-Lin, S. Li-Juan, *Effect of surface acidity of CuO-SBA-15 on adsorptive desulfurization of fuel oils*, *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2012**, vol. 28, p. 1467-1473.
DOI : <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201203312>
- [16] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*, *Science*, **1998**, vol. 279, p. 548-552.
DOI : <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
- [17] T. Benamor, *Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée*, Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, Mulhouse, France, **2012**.
Lien (consulté le 09/09/2021) : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00705930>
- [18] F. Bérubé, S. Kaliaguine, *Calcination and thermal degradation mechanisms of triblock copolymer template in SBA-15 materials*, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2008**, vol. 115, p. 469-479.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.02.028>
- [19] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, *Pure Appl. Chem.*, **2015**, vol. 87, p. 1051-1069.
DOI : <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [20] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, vol. 60, p. 309-319.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- [21] A. Galarneau, F. Villemot, J. Rodriguez, F. Fajula, B. Coasne, *Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials*, *Langmuir*, **2014**, vol. 30, p. 13266-13274.
DOI : <https://doi.org/10.1021/la5026679>
- [22] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, vol. 73, p. 373-380.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- [23] G. Centi, N. Passarini, S. Perathoner, A. Riva, *Combined DeSO_x/DeNO_x reactions on a copper on alumina sorbent-catalyst. 1. Mechanism of sulfur dioxide oxidation-adsorption*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, vol. 31, p. 1947-1955.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ie00008a016>
- [24] X. Yu, X. Zhang, S. Wang, G. Feng, *A computational study on water adsorption on Cu₂O(111) surfaces: The effects of coverage and oxygen defect*, *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, vol. 343, p. 33-40.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.065>
- [25] J. Zhang, R. Zhang, B. Wang, L. Ling, *Insight into the adsorption and dissociation of water over different CuO(111) surfaces: The effect of surface structures*, *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, vol. 364, p. 758-768.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.211>
- [26] X. Yu, X. Zhang, H. Wang, G. Feng, *High coverage water adsorption on the CuO(111) surface*, *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, vol. 425, p. 803-810.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.086>

- [27] G. Liu, W. Zhang, P. He, S. Guan, B. Yuan, R. Li, Y. Sun, D. Shen, *H₂O and/or SO₂ tolerance of Cu-Mn/SAPO-34 catalyst for NO reduction with NH₃ at low temperature*, *Catalysts*, **2019**, vol. 9, p. 289.
DOI : <https://doi.org/10.3390/catal9030289>
- [28] R. Gholami, M. Alyani, K. Smith, *Deactivation of Pd catalysts by water during low temperature methane oxidation relevant to natural gas vehicle converters*, *Catalysts*, **2015**, vol. 5, p. 561-594.
DOI : <https://doi.org/10.3390/catal5020561>
- [29] I. Uzunov, D. Klissurski, L. Teocharov, *Thermal decomposition of basic copper sulphate monohydrate*, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **1995**, vol. 44, p. 685-696.
DOI : <https://doi.org/10.1007/BF02636286>
- [30] G. Lachenal, J.R. Vignalou, *Etude du comportement thermique de l'hydroxysulfate 2CuSO₄·1Cu(OH)₂·4H₂O et de l'hydroxyseleniate 2CuSeO₄·1Cu(OH)₂·4 H₂O*, *Thermochim. Acta*, **1983**, vol. 64, p. 207-227.
DOI : [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(83\)80144-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(83)80144-0)
- [31] Y. Osaka, K. Iwai, T. Tsujiguchi, A. Kodama, H. Huang, *The influence of exhaust gas compositions in MnO₂ dry DeSO_x filter for diesel emission control*, *Environ. Technol.*, **2019**, p. 1-7.
DOI : <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1614095>
- [32] R. Lamber, N. Jaeger, G. Schulz-Ekloff, *Metal-support interaction in the Pd/SiO₂ system: Influence of the support pretreatment*, *J. Catal.*, **1990**, vol. 123, p. 285-297.
DOI : [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90128-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90128-7)
- [33] M.C. Biesinger, *Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra: Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra*, *Surf. Interface Anal.*, **2017**, vol. 49, p. 1325-1334.
DOI : <https://doi.org/10.1002/sia.6239>
- [34] R.P. Vasquez, *CuSO₄ by XPS*, *Surf. Sci. Spectra*, **1998**, vol. 5, p. 279-284.
DOI : <https://doi.org/10.1116/1.1247885>
- [35] M. Watanabe, H. Ando, T. Handa, T. Ichino, N. Kuwaki, *Comparative XPS study of silver and copper surfaces exposed to flowing air containing low concentration of sulfur dioxide*, *Zairyo-to-Kankyo*, **2007**, vol. 56, p. 10-15.
DOI : <https://doi.org/10.3323/jcorr.56.10>

CHAPITRE IV :

Réversibilité des effets de la vapeur d'eau sur l'activité de l'adsorbant de SO_x CuO/SBA-15 et mécanismes physico-chimiques mis en jeu

Table des matières

Introduction.....	130
1. Synthèse des adsorbants CuO/SBA-15.....	131
2. Conditions opératoires des tests DeSO _x	134
3. Réversibilité - Irréversibilité du phénomène de désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau.....	135
3.1. Evolution de la capacité d'adsorption de SO ₂ à la percée.....	135
3.1.1. Comportement de l'adsorbant 15CuO/SBA-15.....	135
3.1.2. Influence de la température d'adsorption-régénération.....	140
3.1.3. Influence de la teneur en phase active CuO.....	145
3.1.4. Influence de la durée d'adsorption.....	150
3.2. Evolution de la capacité d'adsorption de SO ₂ totale.....	156
3.2.1. Comportement de l'adsorbant 15CuO/SBA-15.....	156
3.2.2. Influence de la température.....	158
3.2.3. Influence de la teneur en phase active CuO.....	159
3.2.4. Influence de la durée d'adsorption.....	161
4. Schémas réactionnels et mécanismes des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de la désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15.....	163
Conclusion.....	166
Références bibliographiques.....	167

Introduction

L'étude de l'impact de l'eau sur les performances en adsorption de SO₂ de l'adsorbant CuO/SBA-15 (**Chapitre III**) a mis en évidence que la présence de vapeur d'eau dans le flux gazeux à désulfurer entraîne en fonction des conditions de température d'adsorption-régénération appliquées soit une désactivation (à 350 et 400 °C) soit une augmentation des capacités d'adsorption SO₂ totale (à 450 °C) de l'adsorbant CuO/SBA-15 au cours de 10 cycles d'adsorption-régénération. De plus, l'étude a montré que la désactivation de l'adsorbant peut être réduite en abaissant la teneur en phase active CuO dans l'adsorbant.



Pour comprendre le phénomène de désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau et déterminer s'il est réversible, irréversible ou partiellement réversible, nous avons réalisé des cycles d'adsorption-régénération successifs en alternant des phases de cycles en présence et absence de vapeur d'eau lors de l'étape d'adsorption. Tout comme l'étude consacrée à l'impact de la vapeur d'eau sur les performances en adsorption-régénération de SO₂ de l'adsorbant CuO/SBA-15 (**Chapitre III**), les influences de la température et de la teneur en phase active CuO ont été évaluées, auxquelles s'est ajoutée la durée d'adsorption. Les résultats de cette étude sont détaillés dans ce chapitre.

REMARQUE : Cette étude a fait l'objet d'une publication intitulée « Study of the reversible/irreversible character of the deactivation of CuO/SBA-15 SO_x adsorbents in wet conditions under SO₂ adsorption/regeneration cycling experiments », qui a été soumise à Chemical Engineering Journal.

1. Synthèse des adsorbants CuO/SBA-15

Pour cette étude, deux adsorbants CuO/SBA-15 avec une teneur en phase active de 7 et 15 %mas. en CuO ont été synthétisés par imprégnation en voie aqueuse selon le protocole décrit à la **Section 1** du **Chapitre II**. Ces adsorbants sont nommés selon la nomenclature présentée dans le **Tableau IV-1**. L'adsorbant à 15 %mas. en CuO, « 15CuO/SBA-15 », est l'adsorbant de référence. Quant-à celui à 7 %mas. en CuO, il a été choisi en raison du fait que l'étude précédente (**Chapitre III**) a montré qu'un adsorbant à faible teneur en cuivre (à 8 %mas. de CuO) est plus stable en terme de dispersion de la phase active de cuivre au cours des cycles d'adsorption-régénération, même en présence de vapeur d'eau.

Tableau IV-1 Nomenclature et teneur en phase active CuO des adsorbants CuO/SBA-15 synthétisés.

Adsorbant	Teneur en CuO * (%mas.)
7CuO/SBA-15	6,8
15CuO/SBA-15 (réf.)	14,7

* Déterminée par XRF

La caractérisation structurale par DRX du support silicique SBA-15 et des adsorbants 7CuO/SBA-15 et 15CuO/SBA-15 frais (**Figure IV-1**) indique que l'organisation hexagonale 2D des mésopores du support silicique SBA-15 est préservée après l'étape d'imprégnation de la phase active (**Figure IV-1a**) et que la dispersion de cette dernière sur le support SBA-15 est bonne (absence de pics caractéristiques de l'espèce CuO, **Figure IV-1b**).

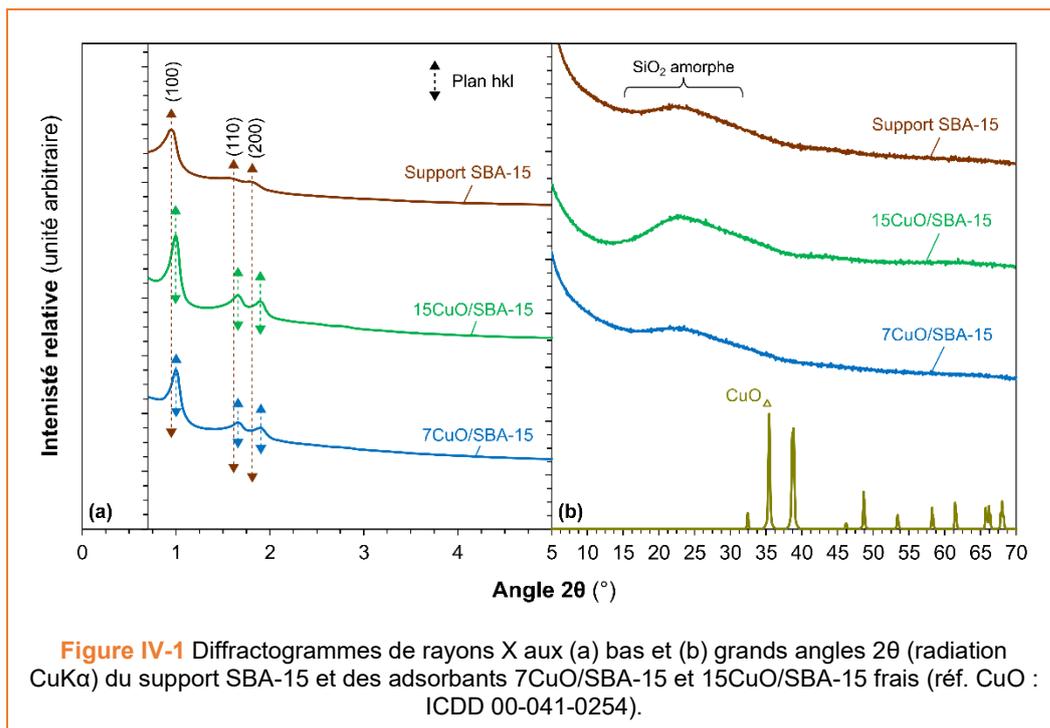
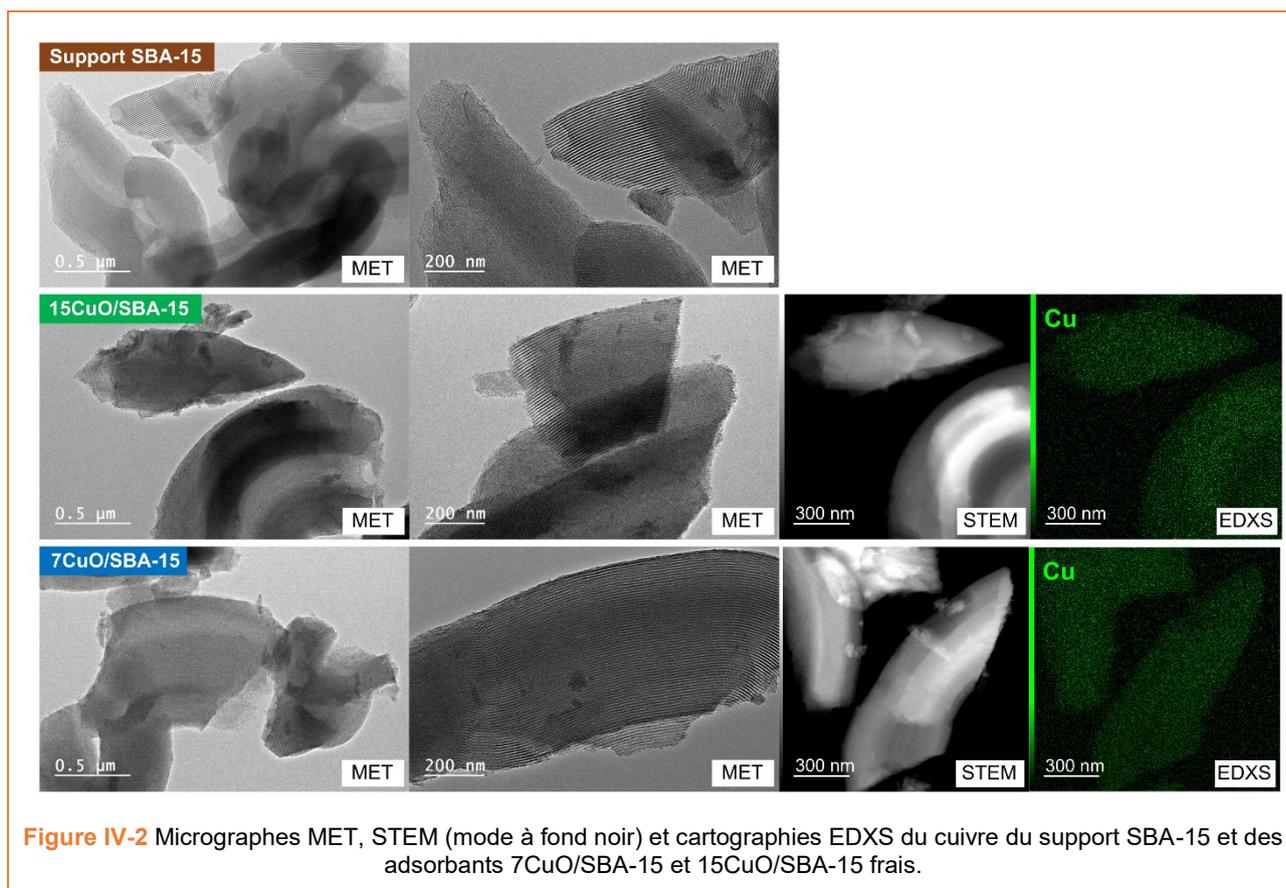


Figure IV-1 Diffractogrammes de rayons X aux (a) bas et (b) grands angles 2θ (radiation CuK α) du support SBA-15 et des adsorbants 7CuO/SBA-15 et 15CuO/SBA-15 frais (réf. CuO : ICDD 00-041-0254).

Les clichés MET, STEM et EDXS du cuivre du support silicique SBA-15 et des adsorbants 7CuO/SBA-15 et 15CuO/SBA-15 frais (**Figure IV-2**) montrent que la morphologie cylindrique et rectiligne des mésopores du support est conservée et que la dispersion de la phase active de cuivre dans les différents adsorbants est homogène.



La caractérisation texturale par physisorption de N₂ à -196 °C du support silicique SBA-15 et des adsorbants 7CuO/SBA-15 et 15CuO/SBA-15 frais (**Figure IV-3**) conduit à des isothermes d'adsorption de type I(b) et IV(a), caractéristiques de matériaux micro et mésoporeux, respectivement [1]. Quant à l'hystérèse de type H1 [1], similaire à celle du support, elle indique que la géométrie cylindrique des mésopores du support SBA-15 est préservée après imprégnation par voie humide. En revanche les volumes micro et mésoporeux ainsi que la surface spécifique des adsorbants CuO/SBA-15 sont significativement impactés quelle que soit la teneur en CuO par rapport aux caractéristiques texturales du support silicique SBA-15. Ces modifications sont liées à la densification du matériau (**Tableau IV-2**).

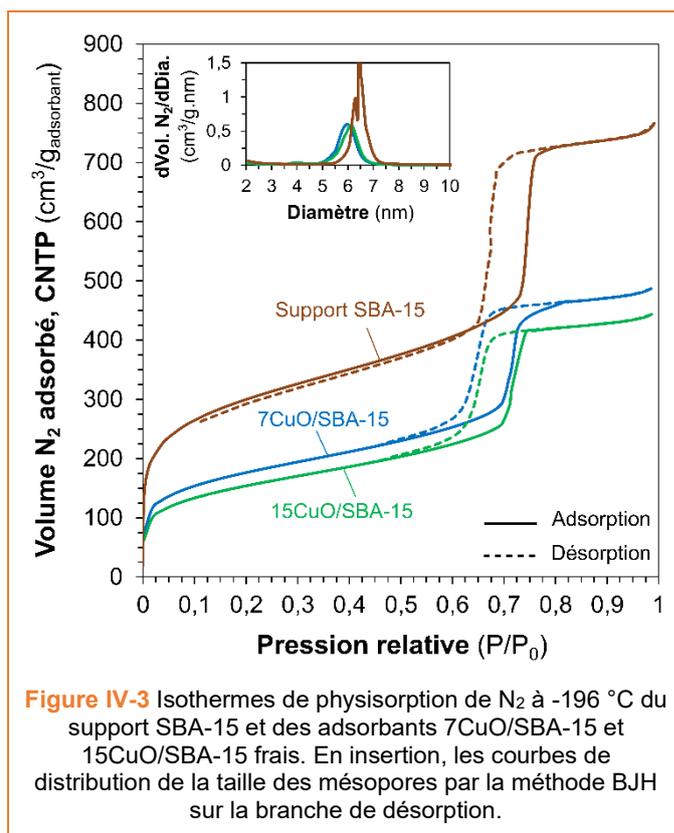


Tableau IV-2 Propriétés structurales et texturales du support SBA-15 et des adsorbants 7CuO/SBA-15 et 15CuO/SBA-15 frais et du support SBA-15.

Matériau	Surface spécifique ^a (m ² /g _{adsorbant})	Volumes poreux (cm ³ /g _{adsorbant})			Diamètre moyen des mésopores ^e (nm)	Paramètre de maille hexagonale ^f (nm)
		Total ^b	Micro. ^c	Méso. ^d		
Support						
SBA-15	1072	1,14	0,25	0,89	6,5	11,0
Adsorbants frais						
7CuO/SBA-15	635	0,73	0,15	0,58	6,0	10,5
15CuO/SBA-15	553	0,66	0,12	0,54	6,1	10,5

^a Déterminée par la méthode BET [2]

^b Volume poreux total déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,90

^c Volume microporeux déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,005 [3]

^d Volume mésoporeux calculé à partir de la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux

^e Déterminé par la méthode BJH sur la branche de désorption de N₂ entre 0,6 et 0,8 P/P₀ [4] en prenant la valeur du plus grand pic

^f Calculé à partir des angles 2θ des plans réticulaires (100), (110) et (200) déterminés par DRX

2. Conditions opératoires des tests DeSO_x

Les tests de désulfuration (tests DeSO_x) avec les adsorbants 7CuO/SBA-15 et 15CuO/SBA-15 ont été effectués sur 50 cycles successifs d'adsorption de SO₂ et de régénération, avec une alternance de séries de cycles en présence et en absence de vapeur d'eau dans le flux gazeux soufré à traiter, à savoir : 30 cycles avec H₂O, suivis de 10 cycles sans H₂O puis de 10 cycles avec H₂O. Les cycles d'adsorption-régénération ont été réalisés selon les conditions suivantes :

- L'étape d'adsorption a été réalisée sur une durée de 10 800 s ou 3 000 s avec un flux gazeux soufré composé de 250 ppmv de SO₂, 10 %vol. d'O₂, dilué dans N₂. Cette étape d'adsorption a été effectuée en absence ou présence de 5 %vol. de vapeur d'eau selon les différentes phases du test DeSO_x ;
- L'étape de régénération a été opérée en conditions réductrice avec un flux gazeux d'une composition de 0,5 %vol. de H₂ dilué dans N₂ (jusqu'à atteindre 5 ppmv de SO₂ en fin de régénération) ;
- Les étapes d'adsorption-régénération se sont déroulées en mode isotherme à des températures de 400 et 450 °C.

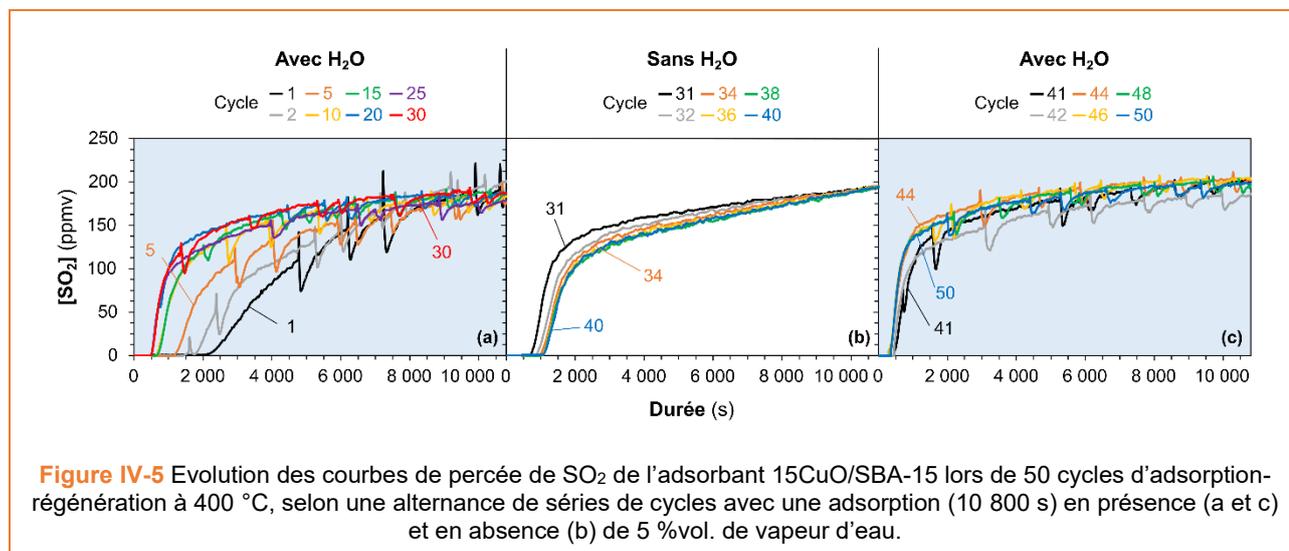
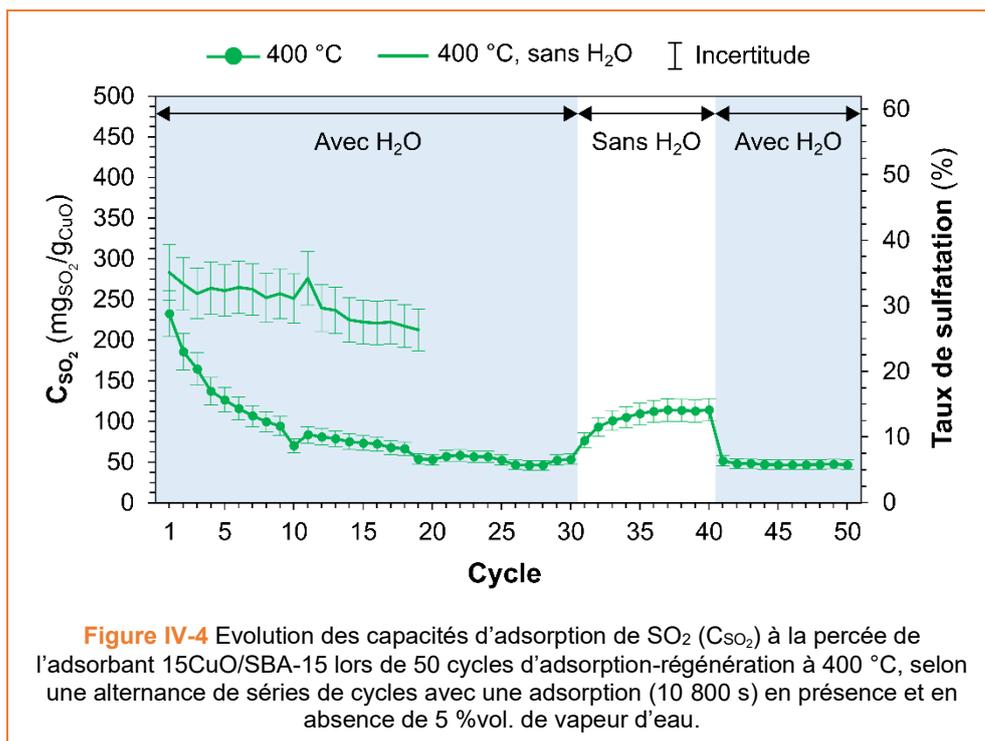
3. Réversibilité - Irréversibilité du phénomène de désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau

Le caractère réversible-irréversible de la désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau dans le flux gazeux soufré à traiter a été évalué tout d'abord avec l'adsorbant de référence 15CuO/SBA-15 à 400 °C. Les influences de la température d'adsorption-régénération et de la teneur en phase active CuO ont ensuite été étudiées. Les résultats de l'étude sont discutés en fonction de l'évolution de la capacité d'adsorption de SO₂ à la percée et puis de celle de la capacité d'adsorption totale, capacités obtenues au cours des cycles d'adsorption-régénération et présentés ci-après.

3.1. Evolution de la capacité d'adsorption de SO₂ à la percée

3.1.1. Comportement de l'adsorbant 15CuO/SBA-15

L'adsorbant 15CuO/SBA-15 a été testé en DeSO_x sur 50 cycles d'adsorption-régénération à 400 °C selon une alternance de séries de cycles successives en présence et en absence de 5 %vol. de vapeur d'eau lors de l'étape d'adsorption d'une durée de 10 800 s. L'évolution des capacités d'adsorption de SO₂ (C_{SO_2}) à la percée exprimée en mg_{SO₂}/g_{CuO} (pour une meilleure comparaison des résultats) est représentée en **Figure IV-4**. Elle y est comparée à celle obtenue avec le même adsorbant testé sur 19 cycles d'adsorption-régénération dans les mêmes conditions opératoires mais sans vapeur d'eau. L'évolution de la courbe de percée de SO₂ au cours des cycles est représentée en **Figure IV-5**.



Considérons tout d'abord l'évolution de la capacité à la percée lors des 30 premiers cycles d'adsorption-régénération en présence d'H₂O (courbe avec motifs) et comparons là à celle obtenue sans H₂O (courbe sans motifs). Nous constatons, comme observé lors de l'étude précédente (**Chapitre III**), une capacité C_{so₂} à la percée plus faible en présence d'H₂O comparativement aux conditions « sèches ». C_{so₂} diminue progressivement au cours des cycles. L'application d'un plus grand nombre de cycle d'adsorption-régénération (30 cycles contre 10 cycles dans l'étude précédente, **Chapitre III**) révèle que la diminution de la capacité à la percée en présence de H₂O se stabilise, à partir du cycle 19, à 50 mg_{so₂}/g_{cuo}. La diminution de la capacité à

la percée est conséquente lorsqu'elle est comparée à sa valeur initiale (240 mg_{SO₂}/g_{CuO}). Comme indiqué au **Chapitre III**, cette perte de capacité est probablement liée à l'adsorption compétitive de vapeur d'eau sur les sites actifs de CuO [5–9], à laquelle viennent s'ajouter d'une part la formation d'espèce de sulfates de cuivre hydratés (hydroxy/oxy-sulfates de cuivre hydratés [10,11]) et/ou d'hydroxydes de cuivre [6–9] difficilement décomposables à 400 °C et d'autre part la migration/coalescence de la phase active CuO. Cette dernière provoque une diminution du nombre des sites les plus actifs, les sites de surface, avec pour conséquence un impact négatif sur les réactions d'oxydation de SO₂ et de sulfatation de la phase active. Ceci explique la modification de la forme de la courbe de percée de SO₂ qui devient de plus en plus pentue au cours des 30 premiers cycles (**Figure IV-5a**) avec une durée de percée qui se réduit drastiquement.

Au cours des 10 cycles d'adsorption-régénération exempts d'H₂O (cycles 31 à 40), la capacité à la percée déterminée au 30^{ème} cycle d'adsorption-régénération en présence de vapeur d'eau augmente progressivement jusqu'à atteindre 48 % de la capacité à la percée initiale (240 mg_{SO₂}/g_{CuO}). Cela se traduit sur les courbes de percée de SO₂ par une augmentation également progressive de la durée de percée (**Figure IV-5b**). Cette augmentation souligne que la désactivation par H₂O de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 est réversible. Cependant cette réversibilité n'est que partielle puisque la C_{SO₂} à la percée initiale n'est pas totalement retrouvée. La migration/coalescence de la phase active CuO est une évolution texturale irréversible de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 au cours des cycles d'adsorption-régénération qui explique l'irréversibilité partielle de C_{SO₂}. La récupération progressive de la capacité à la percée reflète probablement l'élimination des molécules d'eau adsorbées sur la phase active au fur et à mesure des cycles sans vapeur d'eau.

Lorsque la vapeur d'eau est réintroduite dans le mélange gazeux d'adsorption, au cours des 10 derniers cycles (cycles 41 à 50), nous constatons que C_{SO₂} à la percée retrouve rapidement le niveau obtenu avant l'arrêt d'injection de H₂O (50 mg_{SO₂}/g_{CuO} au cycle 30). Il en est de même pour la durée de percée (**Figure IV-5c**). Ce résultat soutient l'hypothèse que la partie réversible de la désactivation est liée à un blocage non-permanent de sites actifs par H₂O et que la partie non-réversible résulte probablement de la migration/coalescence de la phase active.

La caractérisation structurale et texturale de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 ayant subi les 50 cycles d'adsorption-régénération selon une alternance de séries de cycles en présence et absence de vapeur d'eau a été réalisée. Les clichés MET, STEM et EDXS du cuivre de l'adsorbant usé (**Figure IV-6**) montrent la formation de nanoparticules d'espèces de cuivre dans la porosité du support avec une taille similaire à celle du diamètre moyen des mésopores (6 nm), mais aussi à l'extérieur des pores avec une taille de 50-60 nm. Ceci confirme bien l'existence d'un phénomène de migration/coalescence de la phase active de cuivre induite par le test DeSO_x, supposée responsable de la désactivation irréversible de l'adsorbant.

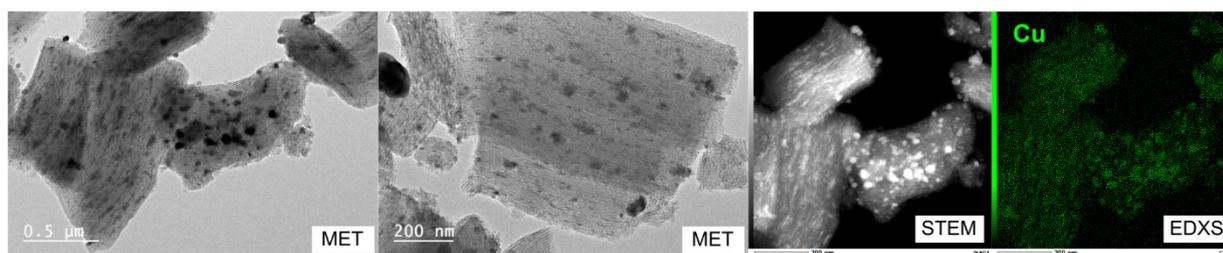
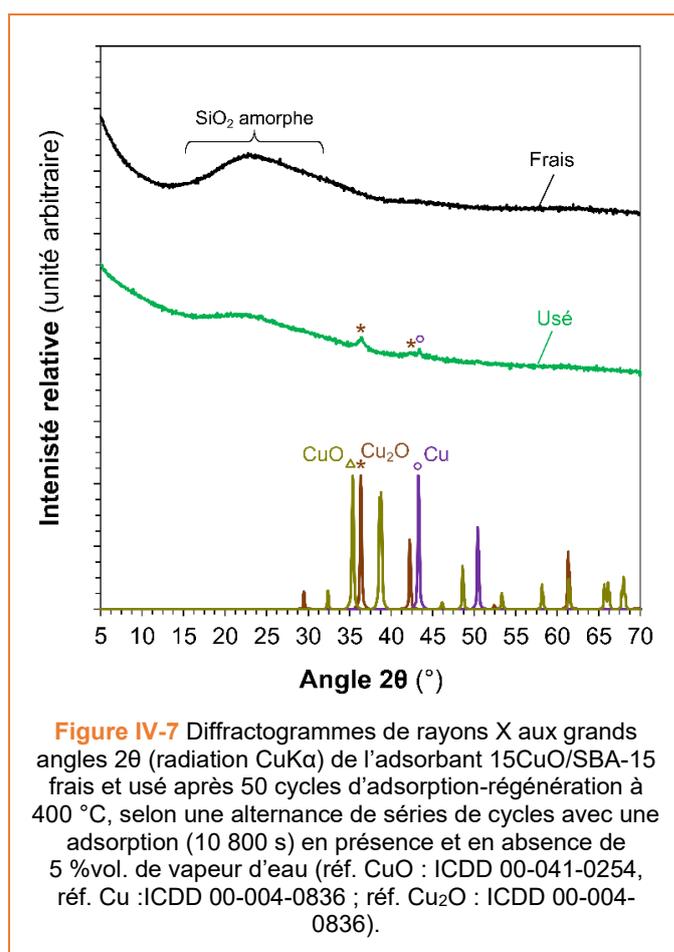


Figure IV-6 Micrographes MET, STEM (mode à fond noir) et cartographies EDXS du cuivre de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 utilisé après 50 cycles d'adsorption-régénération à 400 °C, selon une alternance de séries de cycles avec une adsorption (10 800 s) en présence et en absence de 5 %vol. de vapeur d'eau.

Les diffractogrammes de RX aux grands angles de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 frais et utilisé (**Figure IV-7**) soulignent également le phénomène de migration/coalescence de la phase active avec l'apparition de pics de diffraction relatifs à des particules cristallines nanométriques de cuivre métallique (Cu) et d'oxyde cuivreux (Cu₂O) pour l'adsorbant ayant été exposé à 50 cycles d'adsorption-régénération.



Quant aux isothermes de physisorption de N₂ de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 frais et utilisé (**Figure IV-8**), elles montrent que les propriétés texturales de l'adsorbant sont impactées par le traitement de DeSO_x, entraînant

une diminution de la surface spécifique, des volumes poreux et du diamètre des mésopores de l'adsorbant (**Tableau IV-3**) avec conservation de la géométrie cylindrique des mésopores, diminution liée à la migration des nanoparticules d'espèces de cuivre à l'extérieure de la porosité (hystérèse de type H1).

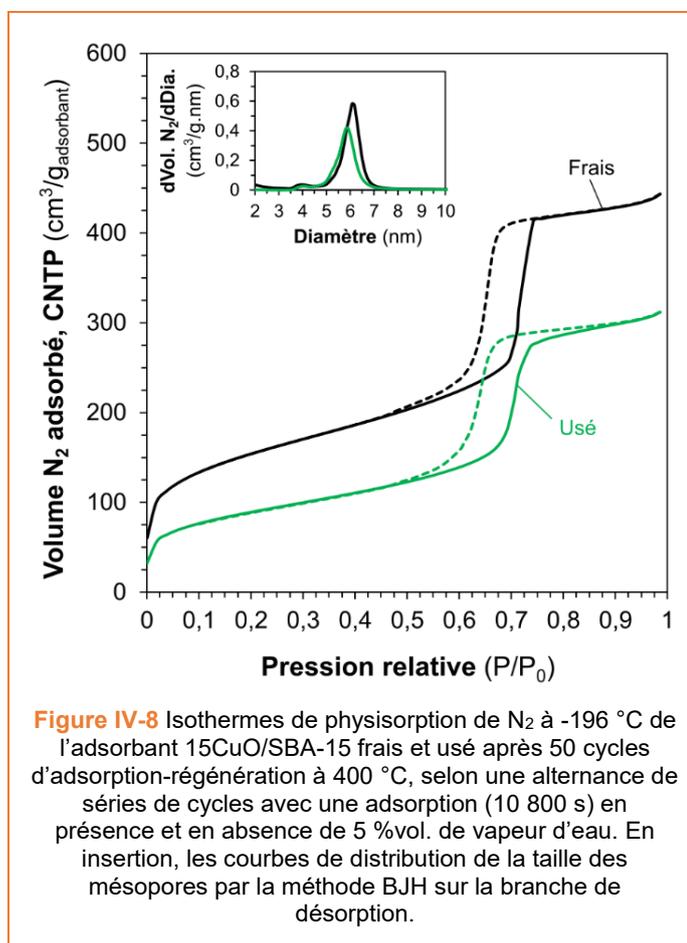


Figure IV-8 Isothermes de physisorption de N₂ à -196 °C de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 frais et utilisé après 50 cycles d'adsorption-régénération à 400 °C, selon une alternance de séries de cycles avec une adsorption (10 800 s) en présence et en absence de 5 %vol. de vapeur d'eau. En insertion, les courbes de distribution de la taille des mésopores par la méthode BJH sur la branche de désorption.

Tableau IV-3 Propriétés structurales et texturales de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 frais et utilisé après 50 cycles d'adsorption-régénération à 400 °C, selon une alternance de séries de cycles avec une adsorption (10 800 s) en présence et en absence de 5 %vol. de vapeur d'eau.

Adsorbant	Surface spécifique ^a (m ² /g _{adsorbant})	Volumes poreux (cm ³ /g _{adsorbant})			Diamètre moyen des mésopores ^e (nm)	Paramètre de maille hexagonale ^f (nm)
		Total ^b	Micro. ^c	Méso. ^d		
Frais	553	0,66	0,12	0,54	6,1	10,5
Usé, 400 °C	321 (-42 %) ^g	0,47 (-29 %) ^g	0,07 (-47 %) ^g	0,40 (-26 %) ^g	5,9 (-3 %) ^g	9,9 (-6 %) ^g

^a Déterminé par la méthode BET [2]

^b Volume poreux total déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,90

^c Volume microporeux déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,005 [3]

^d Volume mésoporeux calculé à partir de la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux

^e Déterminé par la méthode BJH sur la branche de désorption de N₂ entre 0,6 et 0,8 P/P₀ [4] en prenant la valeur du plus grand pic

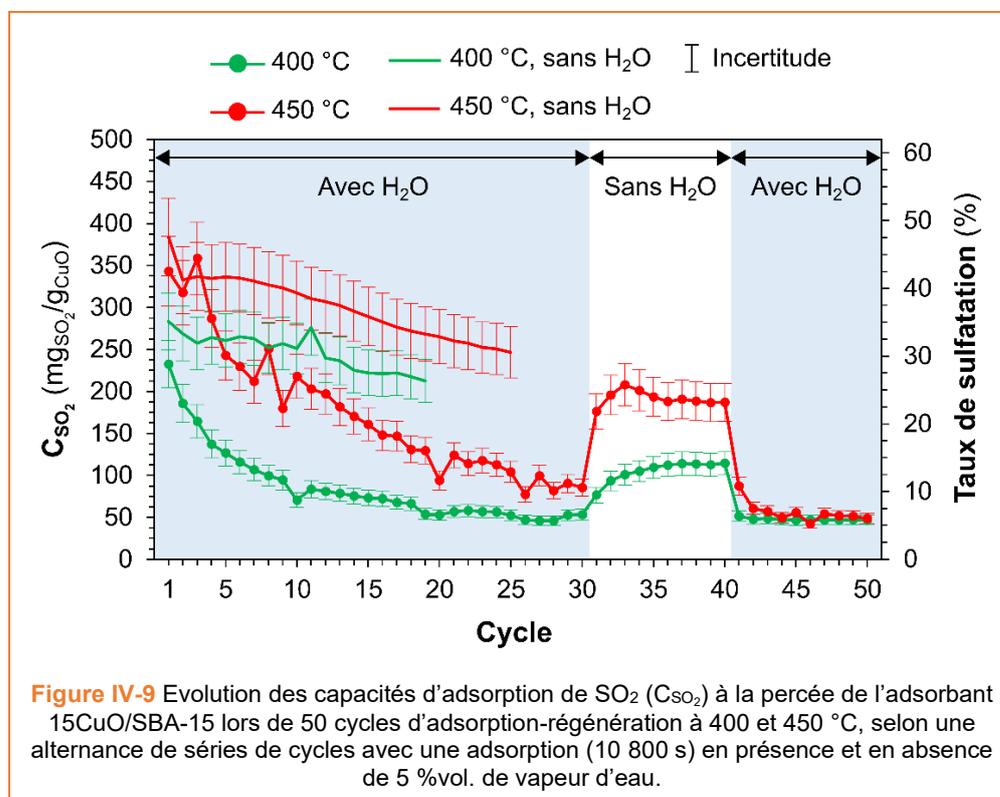
^f Calculé à partir des angles 2θ des plans réticulaires (100), (110) et (200) déterminés par DRX

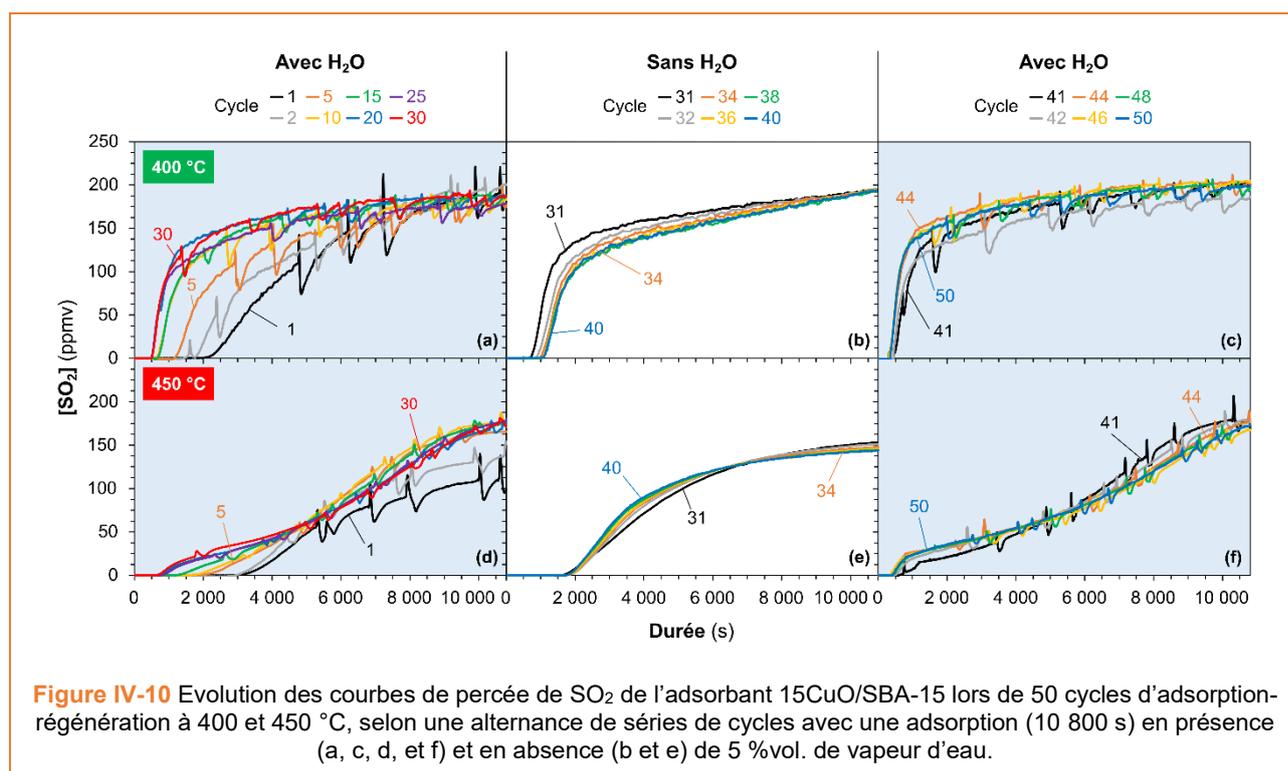
^g Entre parenthèse, la différence entre la valeur de l'adsorbant utilisé et frais par rapport à l'adsorbant frais, en %

Cette étude a mis en évidence que la désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15 observée lors de l'adsorption de SO₂ en présence de vapeur d'eau est un phénomène partiellement réversible. En effet, une partie de la perte de performance de l'adsorbant peut être récupérée en supprimant la vapeur d'eau du flux gazeux à désulfurer.

3.1.2. Influence de la température d'adsorption-régénération

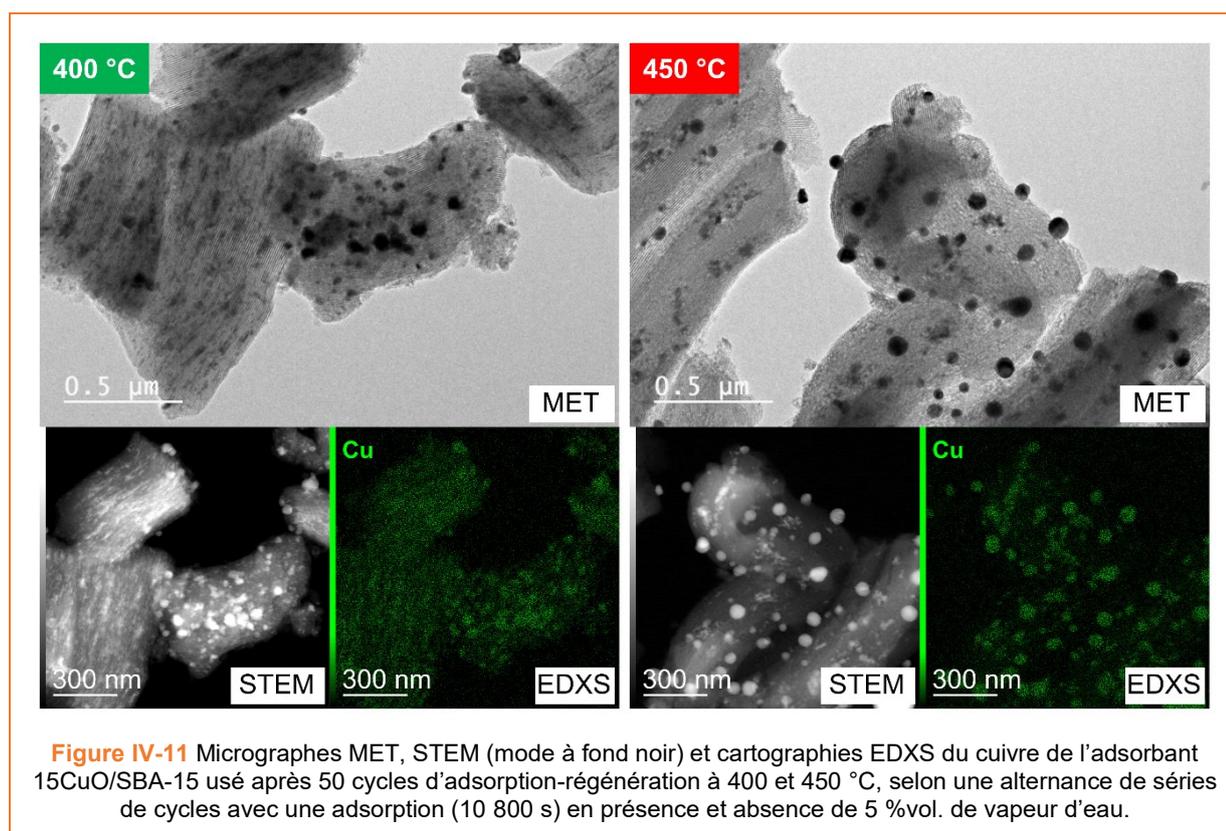
Lors de l'étude de l'impact de la vapeur d'eau sur les capacités d'adsorption de SO₂ à la percée de l'adsorbant 16CuO/SBA-15, il a été montré qu'une augmentation de la température de 400°C à 450°C conduisait à une augmentation significative des performances de l'adsorbant liée à la présence de vapeur d'eau sur le piégeage de SO₂ dans le cas de la capacité d'adsorption de SO₂ totale. Au vu de ce résultat, il est apparu intéressant d'évaluer l'influence de la température d'adsorption-régénération sur le comportement réversible de la désactivation de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau sur 50 cycles d'adsorption-régénération à 450 °C, selon une alternance de phases en présence et absence de 5 %vol. de vapeur d'eau lors de l'étape d'adsorption d'une durée de 10 800 s. L'évolution des capacités d'adsorption de SO₂ (C_{SO_2}) à la percée et de la courbe de percée de SO₂ au cours des cycles sont représentées respectivement en **Figure IV-9** et **Figure IV-10** et comparées à celles obtenues avec le même adsorbant testé sur 25 cycles d'adsorption-régénération dans les mêmes conditions opératoires mais sans vapeur d'eau et avec celui testé à 400 °C.



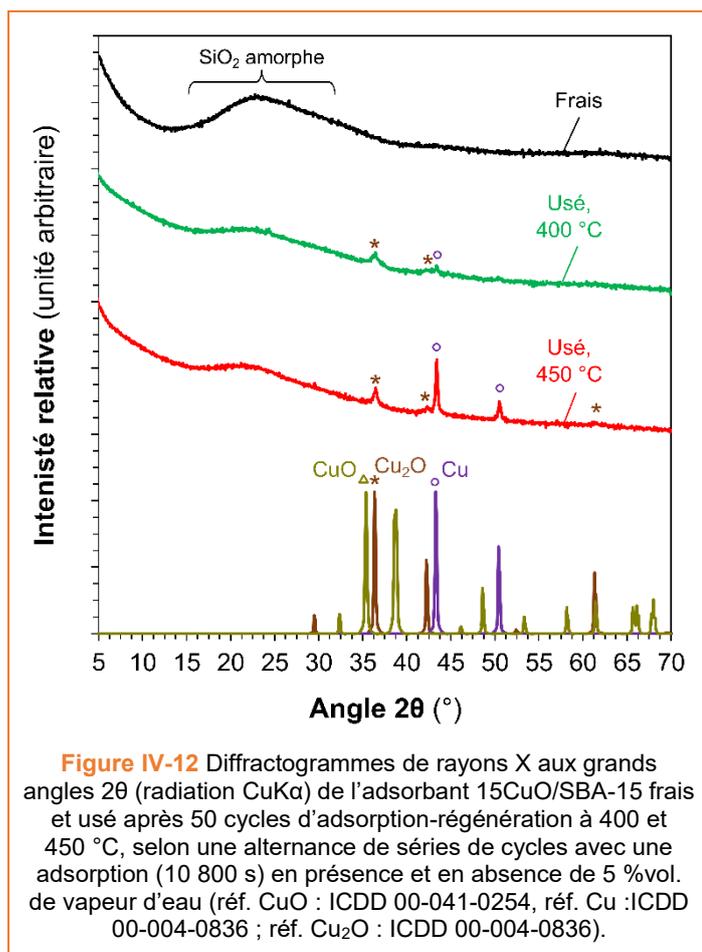


Comme pour 400 °C, la capacité à la percée sur les 30 premiers cycles d'adsorption-régénération en présence d'H₂O (courbes en traits pleins avec motifs) est inférieure à celle obtenue en absence d'eau et elle diminue progressivement au cours des cycles. A 450 °C, la stabilité de la capacité à la percée en présence d'H₂O est atteinte à partir du cycle 43, lors de la seconde phase d'adsorption-régénération avec H₂O. Cette diminution mène à une perte de 85 % à 450 °C (au cycle 43), contre 78 % à 400 °C (au cycle 19) par rapport à la capacité initiale. Cette plus forte perte de capacité à la percée observée à 450 °C est expliquée par l'augmentation du phénomène de migration/coalescence des particules de phase active au cours des cycles successifs avec la température.

En effet, les clichés MET, STEM et EDXS du cuivre de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 usé à 400 et 450 °C (**Figure IV-11**) montrent que les nanoparticules d'espèces de cuivre se formant à l'extérieur de la porosité après 50 cycles d'adsorption-régénération en présence et en absence de vapeur d'eau se trouvent être plus grosses et en plus grand nombre à 450 °C, avec une taille d'environ 60-90 nm contre 50-60 nm à 400 °C. Ceci traduit une mobilité des particules de phase active vers l'extérieur des mésopores plus importante avec l'augmentation de la température.



Les diffractogrammes de RX aux grands angles de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 frais et utilisé à 400 et 450 °C (**Figure IV-12**) soulignent également que le phénomène de migration/coalescence de la phase active s'intensifie avec la température, avec l'apparition de pics de diffraction relatifs à des particules cristallines nanométriques de cuivre métallique (Cu) et d'oxyde cuivreux (Cu₂O), plus fins et plus intenses à 450 °C.



De même, les isothermes de physisorption de N₂ à -196 °C de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 frais et usé à 400 et 450 °C (**Figure IV-13**) indiquent qu'avec l'augmentation de la température, la plus forte migration/coalescence de la phase active vers l'extérieur de la porosité du support entraîne une augmentation du volume mésoporeux et du diamètre des mésopores de l'adsorbant, 0,40 cm³/g_{support} et 5,9 nm contre 0,44 cm³/g_{support} et 6,3 nm à respectivement 400°C et 450 °C (**Tableau IV-4**).

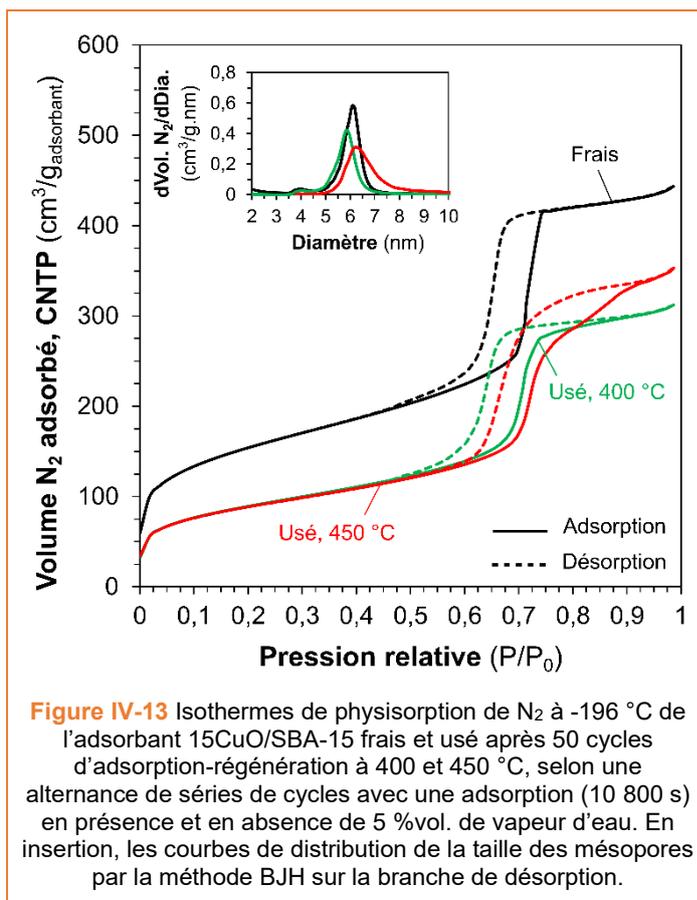


Figure IV-13 Isothermes de physisorption de N₂ à -196 °C de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 frais et usé après 50 cycles d'adsorption-régénération à 400 et 450 °C, selon une alternance de séries de cycles avec une adsorption (10 800 s) en présence et en absence de 5 %vol. de vapeur d'eau. En insertion, les courbes de distribution de la taille des mésopores par la méthode BJH sur la branche de désorption.

Tableau IV-4 Propriétés structurales et texturales de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 frais et usé après 50 cycles d'adsorption-régénération à 400 et 450 °C, selon une alternance de séries de cycles avec une adsorption (10 800 s) en présence et absence de 5 %vol. de vapeur d'eau.

Adsorbant	Surface spécifique ^a (m ² /g _{adsorbant})	Volumes poreux (cm ³ /g _{adsorbant})			Diamètre moyen des mésopores ^e (nm)	Paramètre de maille hexagonale ^f (nm)
		Total ^b	Micro. ^c	Méso. ^d		
Adsorbant frais						
15CuO/SBA-15	553	0,66	0,12	0,54	6,1	10,5
Adsorbant 15CuO/SBA-15 usé						
400 °C	321 (-42 %) ^g	0,47 (-29 %) ^g	0,07 (-47 %) ^g	0,40 (-26 %) ^g	5,9 (-3 %) ^g	9,9 (-6 %) ^g
450 °C	319 (-42 %) ^g	0,51 (-23 %) ^g	0,07 (-47 %) ^g	0,44 (-19 %) ^g	6,3 (3 %) ^g	10,0 (-5 %) ^g

^a Déterminée par la méthode BET [2]

^b Volume poreux total déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,90

^c Volume microporeux déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,005 [3]

^d Volume mésoporeux calculé à partir de la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux

^e Déterminé par la méthode BJH sur la branche de désorption de N₂ entre 0,6 et 0,8 P/P₀ [4] en prenant la valeur du plus grand pic

^f Calculé à partir des angles 2θ des plans réticulaires (100), (110) et (200) déterminés par DRX

^g Entre parenthèse, la différence entre la valeur de l'adsorbant usé et frais par rapport à l'adsorbant frais, en %

Durant ces 30 premiers cycles d'adsorption-régénération, nous remarquons également que la valeur de la capacité à la percée est plus élevée à 450 °C qu'à 400 °C en présence de vapeur d'eau (350 contre 230 mg_{SO₂}/g_{CuO} au cycle 1 et 80 contre 50 mg_{SO₂}/g_{CuO} au cycle 30, à respectivement 450 et 400 °C) comme déjà observé au cours de l'étude reportée dans le **Chapitre III**. Cette observation se justifie par une réactivité de la phase active à base de cuivre qui s'accroît avec la température. En effet, les courbes de percée (**Figure IV-10d, e et f**) soulignent une meilleure oxydation de SO₂ qui se formalise, après la percée, par des niveaux d'émissions de SO₂ plus faibles à 450 qu'à 400 °C.

Sur les 10 cycles d'adsorption-régénération suivants réalisés sans présence de vapeur d'eau (cycles 31 à 40), nous observons que 54 % de la capacité initiale à la percée est retrouvée à 450 °C alors que seulement 48 % de la capacité initiale est retrouvée à 400 °C. Cela traduit également l'augmentation de la durée de percée observée après arrêt de l'injection de la vapeur d'eau au cycle 31 (**Figure IV-10b**). Nous constatons aussi que le retour de la capacité à la percée est plus rapide à 450 °C, avec une stabilisation à 190 mg_{SO₂}/g_{CuO} à partir du cycle 32, alors qu'à 400 °C, ce retour est progressif et se stabilise à partir du cycle 37 à 110 mg_{SO₂}/g_{CuO}. Ce résultat indique que la température joue un rôle important sur la réversibilité du phénomène de désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15, qui se trouve être améliorée lorsque la température augmente.

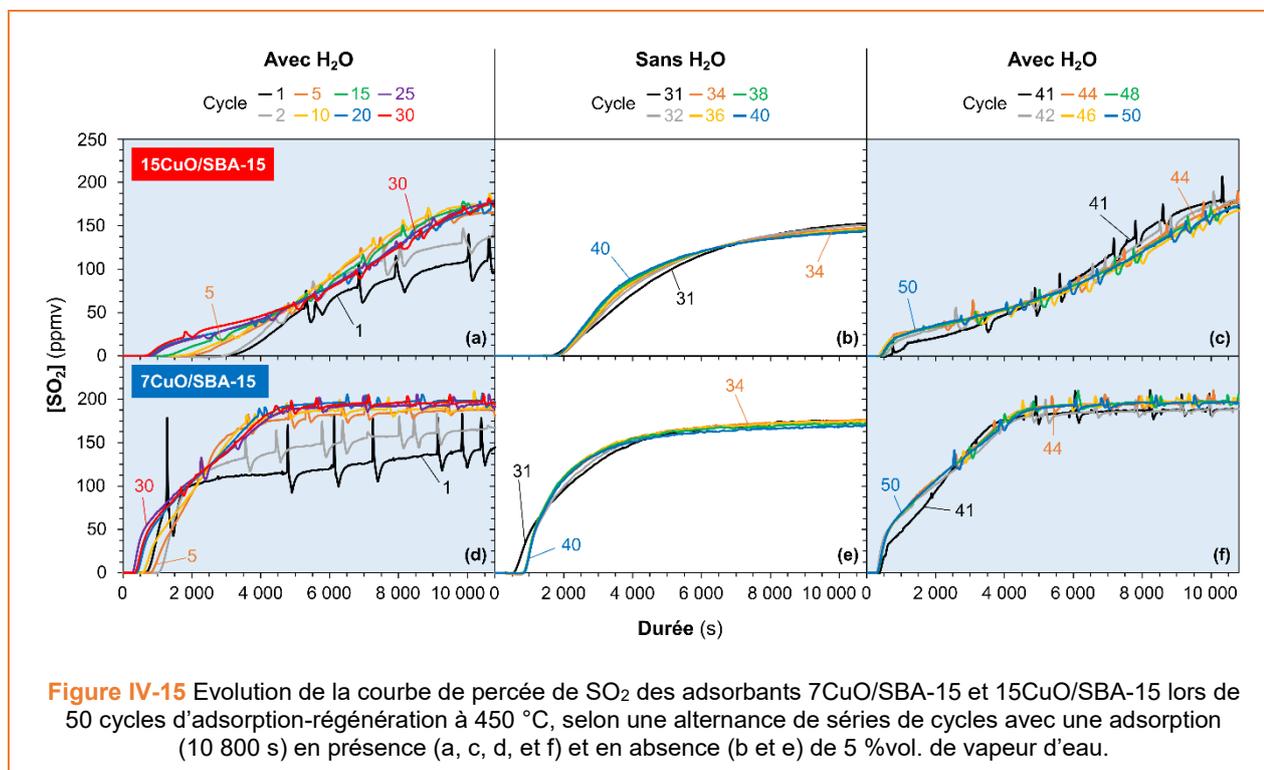
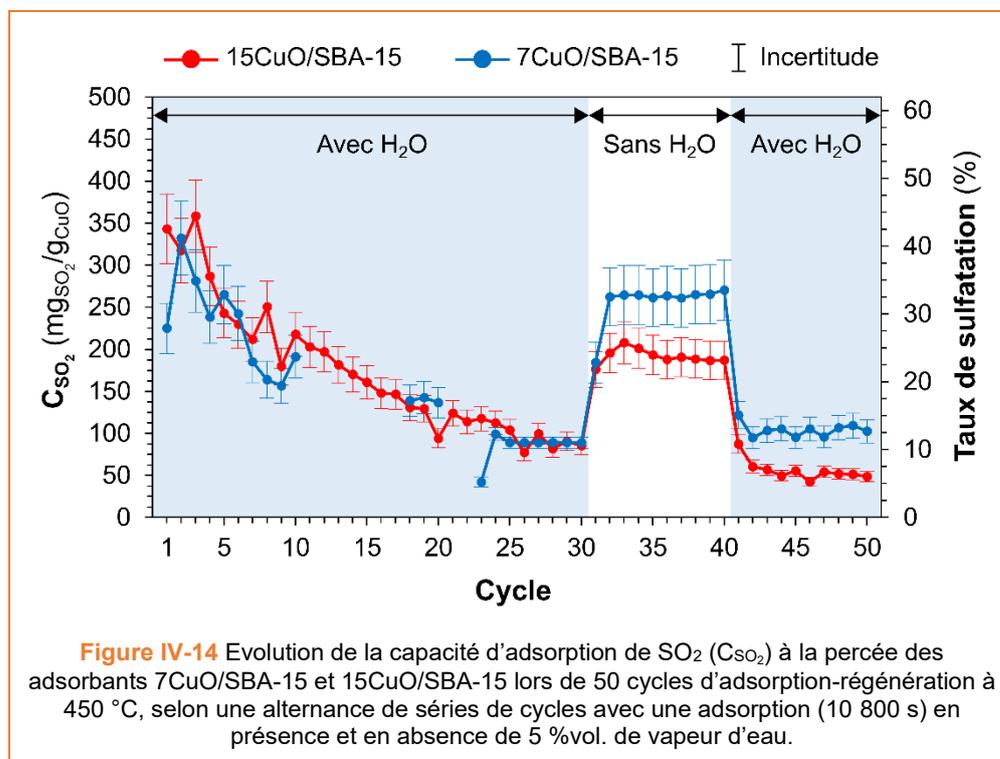
Au cours des 10 derniers cycles en présence de vapeur d'eau (cycles 41 à 50), on note que, tout comme à 400 °C, la capacité à la percée à 450 °C retrouve le niveau de capacité obtenu avant arrêt d'H₂O (cycle 30) jusqu'à atteindre celui de la capacité à la percée à 400 °C.

3.1.3. Influence de la teneur en phase active CuO

Dans le **Chapitre III**, nous avons montré qu'à faible teneur en cuivre (8 %mas. de CuO) l'adsorbant CuO/SBA-15 est plus stable en terme de dispersion de la phase active de cuivre au cours des cycles d'adsorption-régénération, même en présence de vapeur d'eau d'où l'intérêt d'étudier l'influence de la teneur en phase active CuO sur la réversibilité de la désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15 causée par H₂O. Les performances en DeSO_x de l'adsorbant 7CuO/SBA-15 ont donc été déterminées sur 50 cycles d'adsorption-régénération, selon des phases d'adsorption en présence et absence de 5 %vol. de H₂O, à une température de 450 °C et une étape de d'adsorption de 10 800 s. Ainsi, les évolutions de la C_{SO₂} à la percée (**Figure IV-14**) et de la courbe de percée de SO₂ (**Figure IV-15**) au cours des cycles ont été comparées à celles de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 testé dans les mêmes conditions.

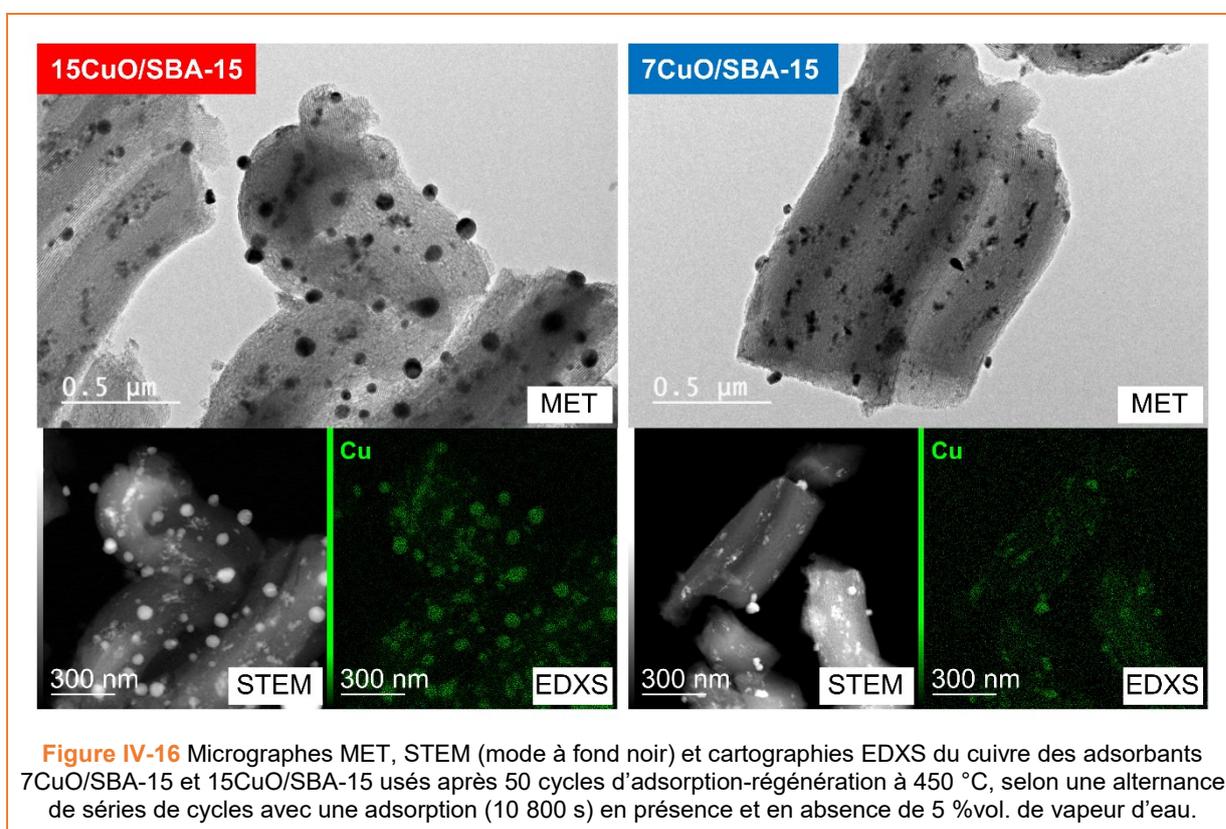
L'évolution de la capacité à la percée montre au cours des 30 premiers cycles que la désactivation de l'adsorbant 7CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau est similaire à celle observée avec l'adsorbant 15CuO/SBA-15 (**Figure IV-14**). En effet, quelle que soit la teneur en phase active CuO, la capacité à la percée diminue progressivement jusqu'à atteindre environ 90 mg_{SO₂}/g_{CuO} (au cycle 30). Cette désactivation se traduit sur les courbes de percée de SO₂ obtenues en présence d'H₂O (**Figure IV-15a et d**) par une diminution du

temps de percée et l'augmentation de la concentration de SO₂ émis à la fin de l'étape d'adsorption de SO₂ au cours des cycles.

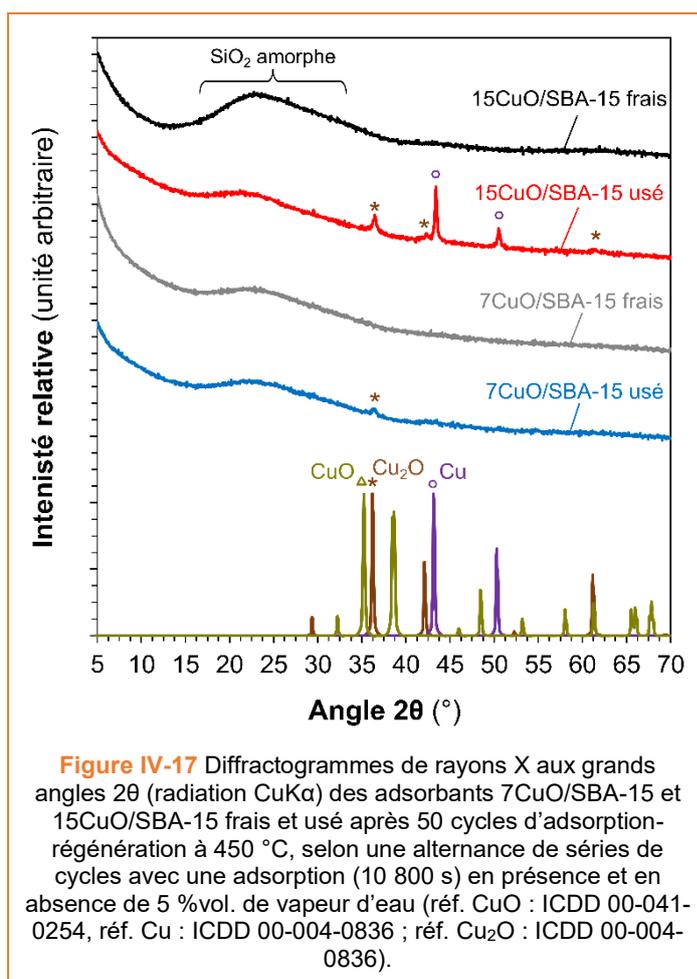


Néanmoins, lorsque l'injection d'H₂O dans la phase gazeuse à traiter est arrêtée au cycle 31, l'adsorbant 7CuO/SBA-15 récupère une portion plus importante de la capacité à la percée initiale que l'adsorbant 15CuO/SBA-15, jusqu'à respectivement 80 % et 54 % au cycle 40 (**Figure IV-14**). Ce résultat est probablement lié à la plus faible concentration en CuO, qui apporte une dispersion plus stable des particules de phase active sur le support silicique SBA-15 au cours des cycles et ainsi à une meilleure conservation de la réactivité des espèces de cuivre pour les réactions d'adsorption de SO₂ (oxydation et sulfatation), comme discuté dans le chapitre précédent (**Chapitre III**).

Cette stabilité est confirmée par les analyses en MET, STEM et EDXS du cuivre des adsorbants 7CuO/SBA-15 et 15CuO/SBA-15 frais et usés (**Figure IV-16**). En effet, celles-ci nous montrent des nanoparticules à l'extérieur des mésopores de taille inférieure, d'environ 30-40 nm pour l'adsorbant 7CuO/SBA-15 contre 60-90 nm pour 15CuO/SBA-15.



Les diffractogrammes de RX aux grands angles des adsorbants 7CuO/SBA-15 et 15CuO/SBA-15 frais et usés (**Figure IV-17**) signalent également une meilleure stabilité de la phase active CuO à plus faible concentration (7 %mas.), avec l'apparition d'un seul pic de diffraction de très faible intensité, relatif à la phase cristalline de Cu₂O.



Les isothermes de physisorption de N₂ à -196 °C des adsorbants 7CuO/SBA-15 et 15CuO/SBA-15 frais et usés (**Figure IV-18**) indiquent que l'adsorbant 15CuO/SBA-15 présente des propriétés texturales de mésoporosité (volume et taille des mésopores) plus faibles que celles de l'adsorbant 7CuO/SBA-15 (**Tableau IV-5**). Ceci peut être justifié par la migration/coalescence plus faible de la phase active CuO vers l'extérieur de la mésoporosité du support imprégné à plus faible teneur, au cours des 50 cycles d'adsorption de SO₂ et de régénération de l'adsorbant.

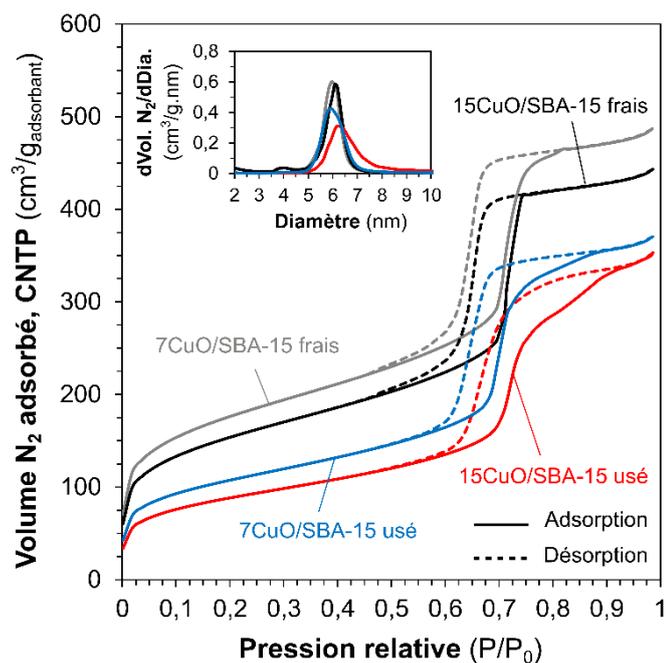


Figure IV-18 Isothermes de physisorption de N₂ à -196 °C des adsorbants 7CuO/SBA-15 et 15CuO/SBA-15 frais et usé après 50 cycles d'adsorption-régénération à 450 °C, selon une alternance de séries de cycles avec une adsorption (10 800 s) en présence et en absence de 5 %vol. de vapeur d'eau. En insertion, les courbes de distribution de la taille des mésopores par la méthode BJH sur la branche de désorption.

Tableau IV-5 Propriétés structurales et texturales des adsorbants 7CuO/SBA-15 et 15CuO/SBA-15 frais et usés après 50 cycles d'adsorption-régénération à 450 °C, selon une alternance de séries de cycles avec une adsorption (10 800 s) en présence et en absence de 5 %vol. de vapeur d'eau.

Adsorbant	Surface spécifique ^a (m ² /g _{adsorbant})	Volumes poreux (cm ³ /g _{adsorbant})			Diamètre moyen des mésopores ^e (nm)	Paramètre de maille hexagonale ^f (nm)
		Total ^b	Micro. ^c	Mésos. ^d		
Adsorbants frais						
15CuO/SBA-15	553	0,66	0,12	0,54	6,1	10,5
7CuO/SBA-15	635	0,73	0,15	0,58	6,0	10,5
Adsorbants usés à 450°C						
15CuO/SBA-15	319 (-42 %) ^g	0,51 (-23 %) ^g	0,07 (-47 %) ^g	0,44 (-19 %) ^g	6,3 (3 %) ^g	10,0 (-5 %) ^g
7CuO/SBA-15	386 (-39 %) ^g	0,55 (-25 %) ^g	0,09 (-40 %) ^g	0,46 (-21 %) ^g	6,3 (5 %) ^g	10,0 (-5 %) ^g

^a Déterminée par la méthode BET [2]

^b Volume poreux total déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,90

^c Volume microporeux déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,005 [3]

^d Volume mésoporeux calculé à partir de la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux

^e Déterminé par la méthode BJH sur la branche de désorption de N₂ entre 0,6 et 0,8 P/P₀ [4] en prenant la valeur du plus grand pic

^f Calculé à partir des angles 2θ des plans réticulaires (100), (110) et (200) déterminés par DRX

^g Entre parenthèse, la différence entre la valeur de l'adsorbant usé et frais par rapport à l'adsorbant frais, en %

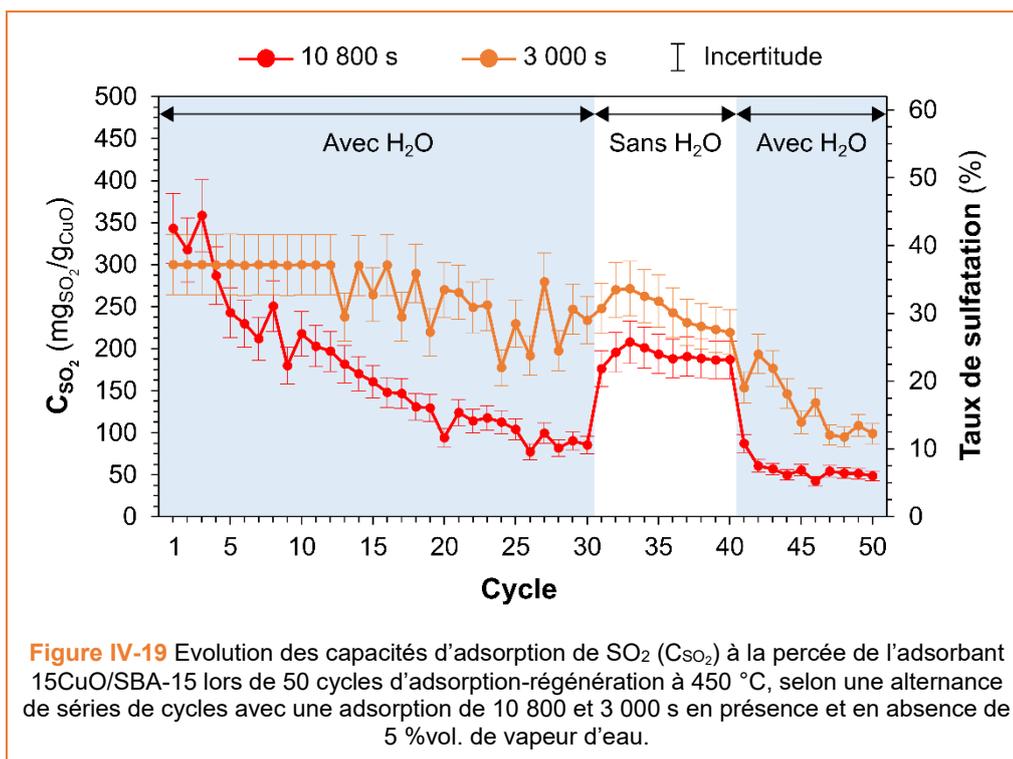
Cette dispersion de CuO plus stable à faible teneur (7 %mas.) implique une capacité à la percée plus élevée et constante, à 90 mgSO₂/gCuO, lors des dix derniers cycles en présence d'H₂O (cycle 41 à 50) que celle à plus forte teneur (15 %mas.) pour une diminution progressive au cours des cycles est observée, pour atteindre 50 mgSO₂/gCuO. (**Figure IV-14**). On constate ainsi qu'une diminution de la teneur en phase active permet jusqu'à un quasi doublement des performances en adsorption de SO₂ à la percée de l'adsorbant CuO/SBA-15.

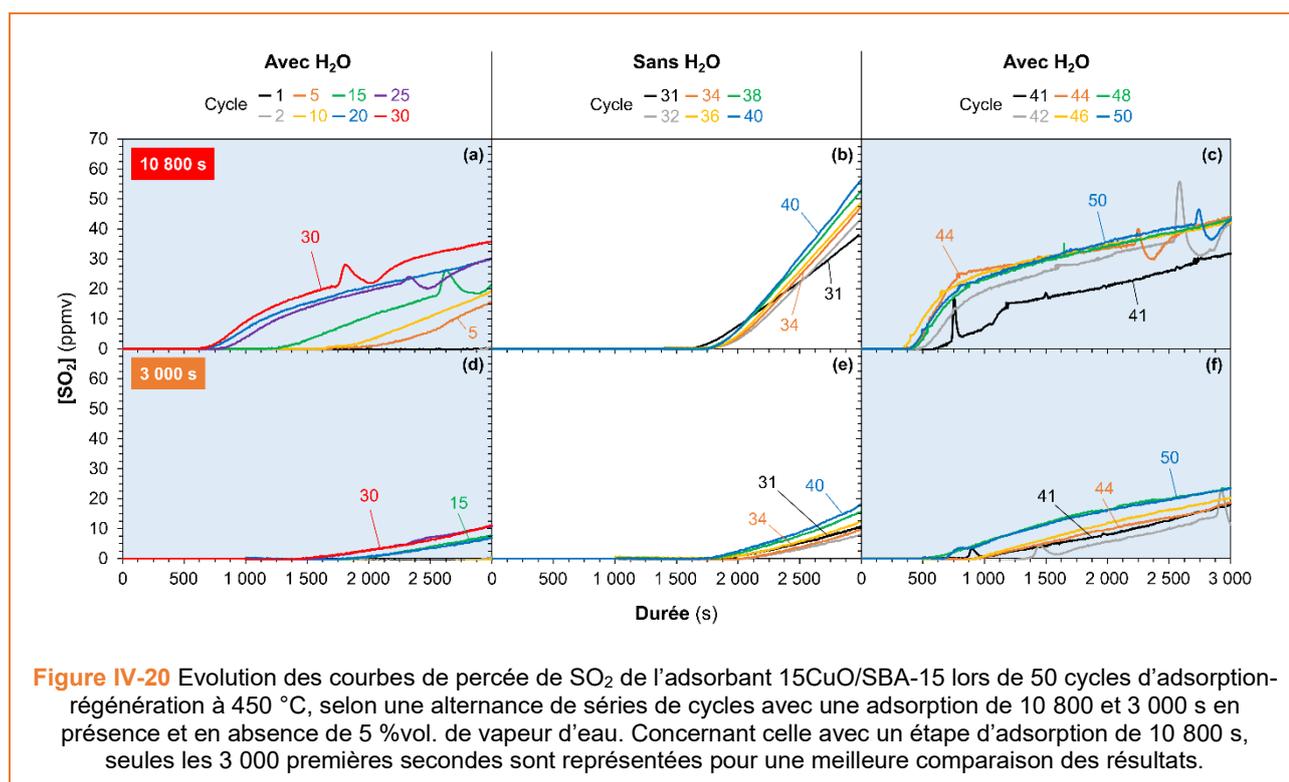
Il est également à noter que les courbes de percée de SO₂ des adsorbants 7CuO/SBA-15 et 15CuO/SBA-15, ont un profil similaire du cycle 31 à 40 sans vapeur d'eau avec un temps de percée plus long qu'en présence d'H₂O (**Figure IV-15b et e**), ce qui indique une désactivation non-permanente de l'adsorbant. De même, lorsque H₂O est à nouveau injecté dans le flux gazeux chargé en SO₂ (cycle 41 à 50), la forme de toutes les courbes de percée et la durée de percée est similaire à celle du cycle 30 de l'adsorbant correspondant, indiquant à nouveau une stabilité des performances des adsorbants (**Figure IV-15c et f**).

3.1.4. Influence de la durée d'adsorption

Pour évaluer l'influence de la durée d'adsorption sur la réversibilité de la désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau, un test DeSO_x avec l'adsorbant 15CuO/SBA-15, sur 50 cycles d'adsorption-régénération avec des phases d'adsorption en présence et en absence de 5 %vol. d'H₂O, a été

effectué à 450 °C, en diminuant la durée d'adsorption de 10 800 à 3 000 s. Cette durée a été choisie car elle correspond au temps pendant lequel aucune émission de SO₂ n'est détectée lors des premiers cycles d'adsorption-régénération obtenu avec l'adsorbant 16CuO/SBA-15 à 450 °C sans H₂O lors de l'étude présentée au **Chapitre III (Figure III-19)**. L'évolution des capacités à la percée (**Figure IV-19**) et des courbes de percée de SO₂ (**Figure IV-20**) au cours des cycles ont été comparées à celles de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 testé dans les mêmes conditions mais avec une durée d'adsorption de 10 800 s.



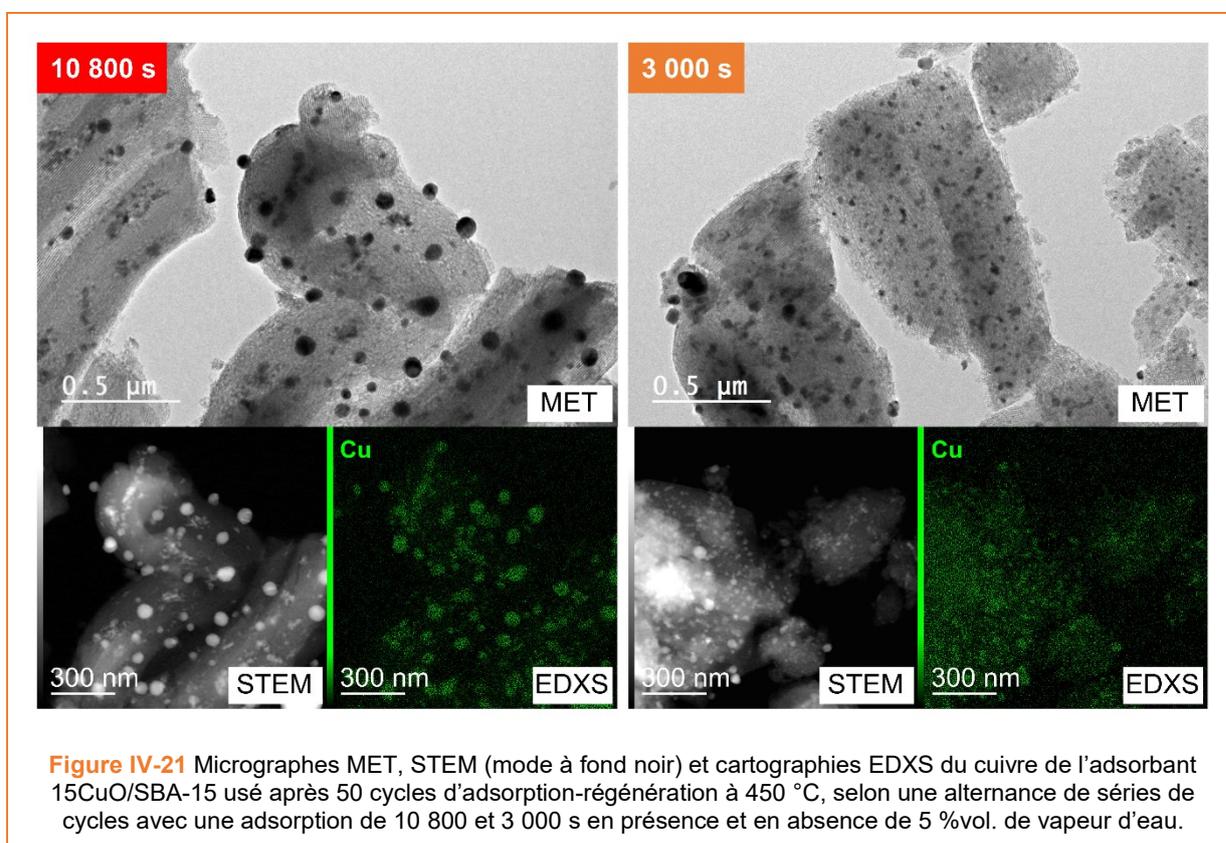


Après 30 premiers cycles en présence de vapeur d'eau, on observe que la désactivation de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 est réduite en diminuant la durée d'adsorption à 3 000 s (**Figure IV-19**). En effet, la diminution de la capacité à la percée avec une étape d'adsorption de 3 000 s est plus faible au cycle 30, avec environ 27 % de perte de la capacité initiale, qu'avec une durée d'adsorption de 10 800 s, qui induit une perte de capacité initiale de 75 %. Cette diminution plus faible de C_{SO₂} à la percée pour des phases d'adsorption de 3 000 s peut être expliquée par des changements morphologiques, structuraux et/ou texturaux de l'adsorbant au cours des cycles (décrits ci-après). Cette désactivation moins importante de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 avec l'abaissement de la durée d'adsorption à 3 000 s est également observable sur les courbes de percée (**Figure IV-20a et d**). On peut y constater une durée de percée qui diminue plus faiblement au cours des cycles que celle obtenue après une étape d'adsorption de 10 800 s. La concentration de SO₂ en fin de l'étape d'adsorption augmente plus faiblement au cours des cycles que celle obtenue après une étape d'adsorption de 10 800 s.

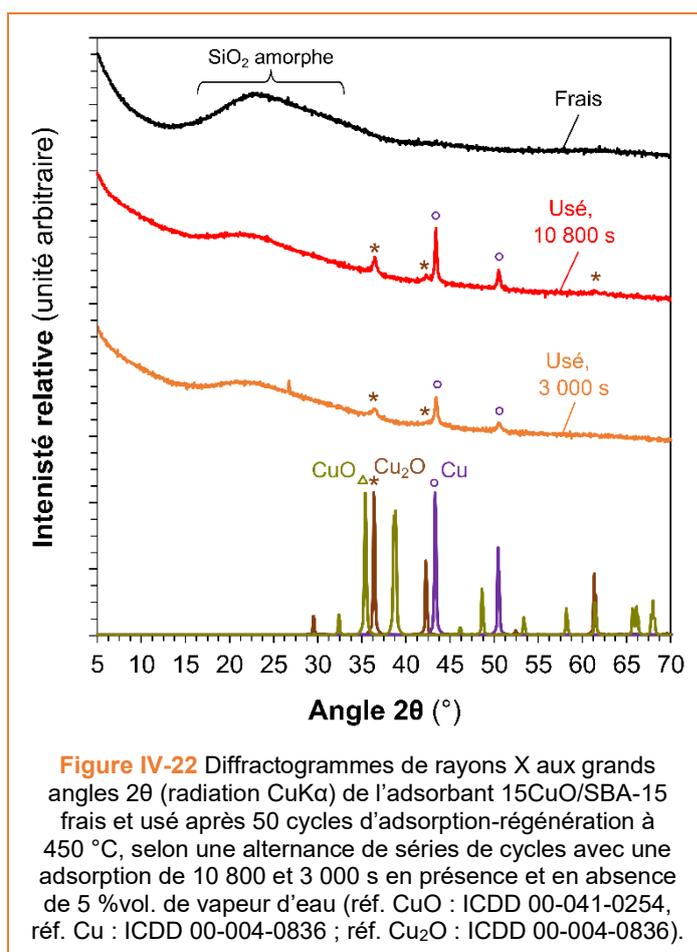
Après arrêt de l'injection d'H₂O du cycle 31 à 40, on remarque que la capacité à la percée augmente légèrement sur les 3 premiers cycles puis diminue progressivement les cycles suivants. Il apparaît que la capacité à la percée de l'adsorbant testé avec une durée d'adsorption de 3 000 s semble se stabiliser à partir du cycle 47 pour atteindre une valeur plus élevée (à 90 mg_{SO₂}/g_{CuO}) que celle à 10 800 s de durée d'adsorption, qui se stabilise à partir du cycle 42 (à 50 mg_{SO₂}/g_{CuO}). De ces résultats, il ressort que la diminution de la durée

d'adsorption a permis de ralentir la désactivation de l'adsorbant. Ainsi, une durée de cycle plus courte pourrait être bénéfique dans le cadre d'applications industrielles.

Ces observations peuvent être justifiées par un meilleur état de dispersion de la phase active CuO avec la diminution de la durée d'adsorption à 3 000 s. En effet, les clichés MET, STEM et EDXS du cuivre de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 frais et usé à 3 000 et 10 800 s de phase d'adsorption (**Figure IV-21**) montrent une migration/coalescence de la phase active du CuO qui est moindre à 3 000 s d'adsorption qu'à 10 800 s. Les particules extérieures ont une taille plus petite à environ 20-30 nm à 3 000 s, contre environ 60-90 nm à 10 800 s. Ces différences peuvent être attribuées à un temps d'adsorption global plus court dans le cas de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 soumis à des étapes d'adsorption de 3 000 s (150 000 s (50 x 3 000 s) contre 540 000 s (50 x 10 800 s) ou 41 h 40 min contre 150 h).



Les diffractogrammes de RX aux grands angles de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 frais et usé à 3 000 et 10 800 s de phase d'adsorption (Erreur ! Source du renvoi introuvable.) indiquent également une meilleure stabilité de la phase active CuO exposée à une durée d'adsorption plus faible (3 000 s), avec la présence de pics de diffraction relatifs aux phases cristallines Cu et Cu₂O de plus faible intensité que ceux observés pour une durée d'adsorption plus longue (10 800 s).



Les isothermes de physisorption de N₂ à -196 °C de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 frais et usé à 3 000 et 10 800 s de phase d'adsorption (**Figure IV-23**) nous révèlent également que la migration/coalescence de la phase active CuO vers l'extérieur de la mésoporosité moins importante avec une durée d'adsorption de 3 000 s induit des propriétés texturales de mésoporosité (volume et taille des mésopores) plus faibles qu'avec une durée de 10 800 s (**Tableau IV-6**).

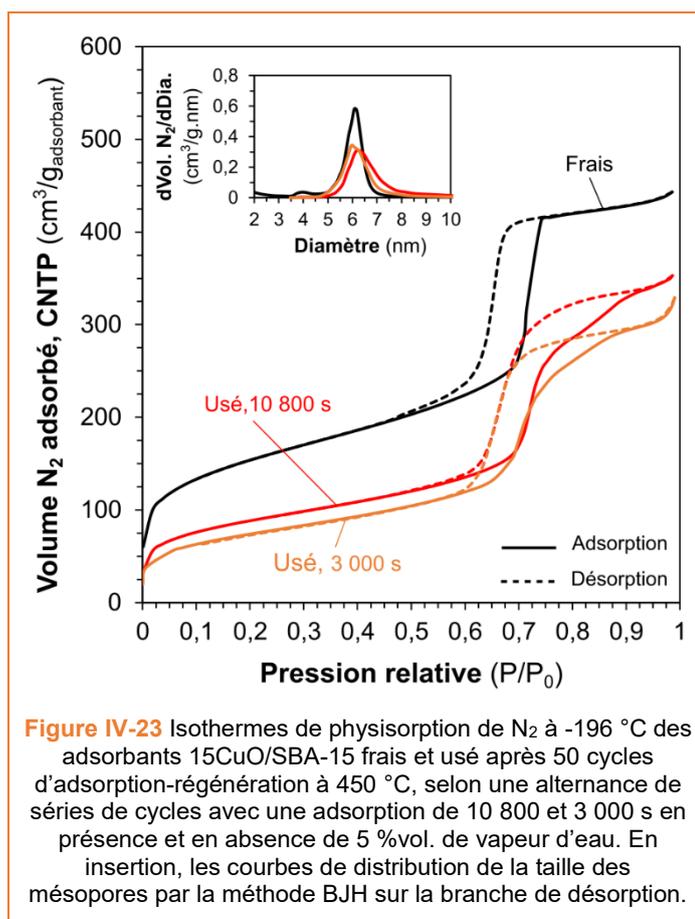


Figure IV-23 Isothermes de physiorption de N₂ à -196 °C des adsorbants 15CuO/SBA-15 frais et usé après 50 cycles d'adsorption-régénération à 450 °C, selon une alternance de séries de cycles avec une adsorption de 10 800 et 3 000 s en présence et en absence de 5 %vol. de vapeur d'eau. En insertion, les courbes de distribution de la taille des mésopores par la méthode BJH sur la branche de désorption.

Tableau IV-6 Propriétés structurales et texturales de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 frais et usé après 50 cycles d'adsorption-régénération à 450 °C, selon une alternance de séries de cycles avec une adsorption de 10 800 et 3 000 s en présence et en absence de 5 %vol. de vapeur d'eau.

Adsorbant	Surface spécifique ^a (m ² /g _{adsorbant})	Volumes poreux (cm ³ /g _{adsorbant})			Diamètre moyen des mésopores ^e (nm)	Paramètre de maille hexagonale ^f (nm)
		Total ^b	Micro. ^c	Méso. ^d		
Adsorbants frais						
15CuO/SBA-15	553	0,66	0,12	0,54	6,1	10,5
Adsorbants 15CuO/SBA-15 usé						
10 800 s	319 (-42 %) ^g	0,51 (-23 %) ^g	0,07 (-47 %) ^g	0,44 (-19 %) ^g	6,3 (3 %) ^g	10,0 (-5 %) ^g
3 000 s	268 (-52 %) ^g	0,45 (-32 %) ^g	0,06 (-50 %) ^g	0,40 (-26 %) ^g	6,1 (0 %) ^g	10,0 (-5 %) ^g

^a Déterminée par la méthode BET [2]

^b Volume poreux total déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,90

^c Volume microporeux déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,005 [3]

^d Volume mésoporeux calculé à partir de la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux

^e Déterminé par la méthode BJH sur la branche de désorption de N₂ entre 0,6 et 0,8 P/P₀ [4] en prenant la valeur du plus grand pic

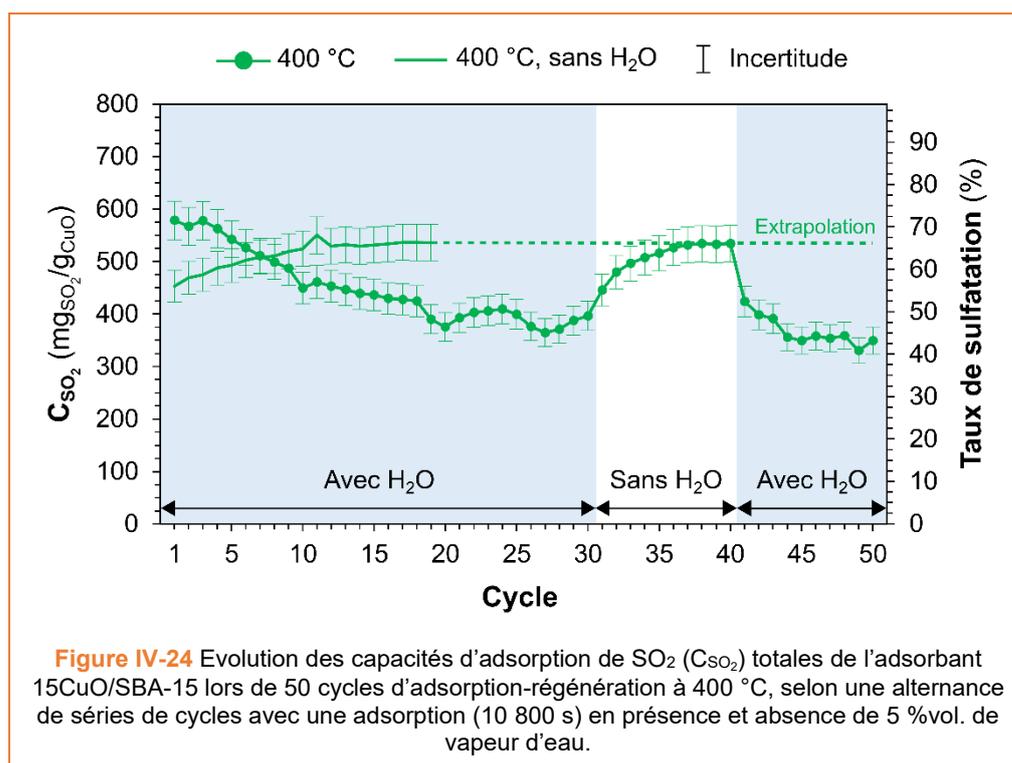
^f Calculé à partir des angles 2θ des plans réticulaires (100), (110) et (200) déterminés par DRX

^g Entre parenthèse, la différence entre la valeur de l'adsorbant usé et frais par rapport à l'adsorbant frais, en %

3.2. Evolution de la capacité d'adsorption de SO₂ totale

3.2.1. Comportement de l'adsorbant 15CuO/SBA-15

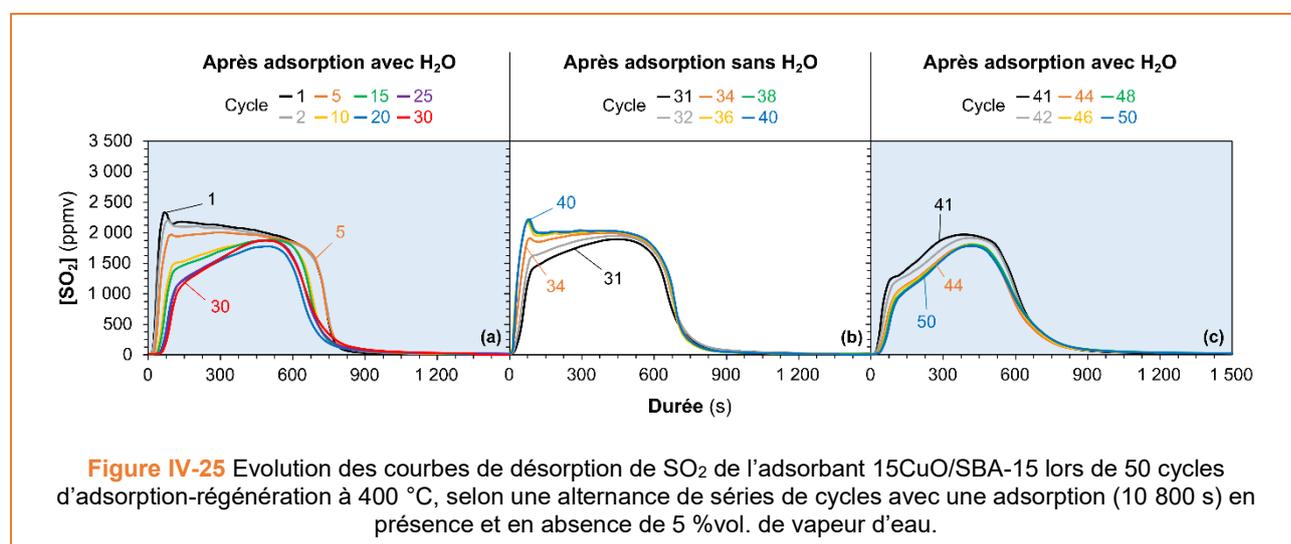
A 400 °C, l'effet positif de la présence d'H₂O dans le flux gazeux chargé en SO₂ sur la capacité totale n'apparaît que pendant les premiers cycles d'adsorption-régénération (**Figure IV-24**) pour disparaître à partir du cycle 7 par comparaison aux capacités totales mesurées en absence de vapeur d'eau. Ce type de comportement avait déjà été observé et commenté pour les résultats présentés au **Chapitre III**. Contrairement à l'expérience en conditions sèches (courbe sans motifs) où la capacité totale augmente au cours des 15 premiers cycles pour ensuite se stabiliser (du cycle 19 au cycle 30 avec une extrapolation des données), l'expérience en conditions humides (courbe avec motifs) montre une capacité totale qui diminue à partir du cycle 4 pour atteindre 68 % de celle initiale au cycle 30. L'effet positif de la présence d'H₂O, probablement généré par des espèces sulfites/sulfates plus réactives pour la sulfatation de la phase active [12], peut être réduit par les processus de désactivation qui deviennent de plus en plus prononcés au cours des cycles à 400 °C.



En effet, cette perte de capacité totale pourrait s'expliquer par la formation d'espèces de sulfates de cuivre hydratés (hydroxy/oxy-sulfates de cuivre) à la surface des particules et/ou d'hydroxyles de cuivre (par dissociation d'H₂O sur les sites actifs de cuivre) qui sont très difficiles à décomposer à 400 °C et dont la quantité va augmenter au cours des étapes successives d'adsorption. Ainsi, n'étant pas totalement décomposées, ces espèces vont former une couche de plus en plus épaisse à la surface des particules de la phase active CuO, qui va agir comme une barrière. Cette barrière va limiter la diffusion de SO₂ au sein de la

particule de phase active CuO et provoquer la désactivation progressive de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau. Cette explication peut être justifiée en considérant l'évolution de la capacité totale lorsque l'injection d'H₂O est arrêtée du cycle 31 au cycle 40, à 400 °C. En effet, la récupération progressive de la capacité initiale est alors clairement observée, attestant encore une fois que l'impact négatif de la vapeur d'eau sur les performances de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 à 400 °C est réversible, mais également que la barrière de diffusion limitante est progressivement supprimée à cette température.

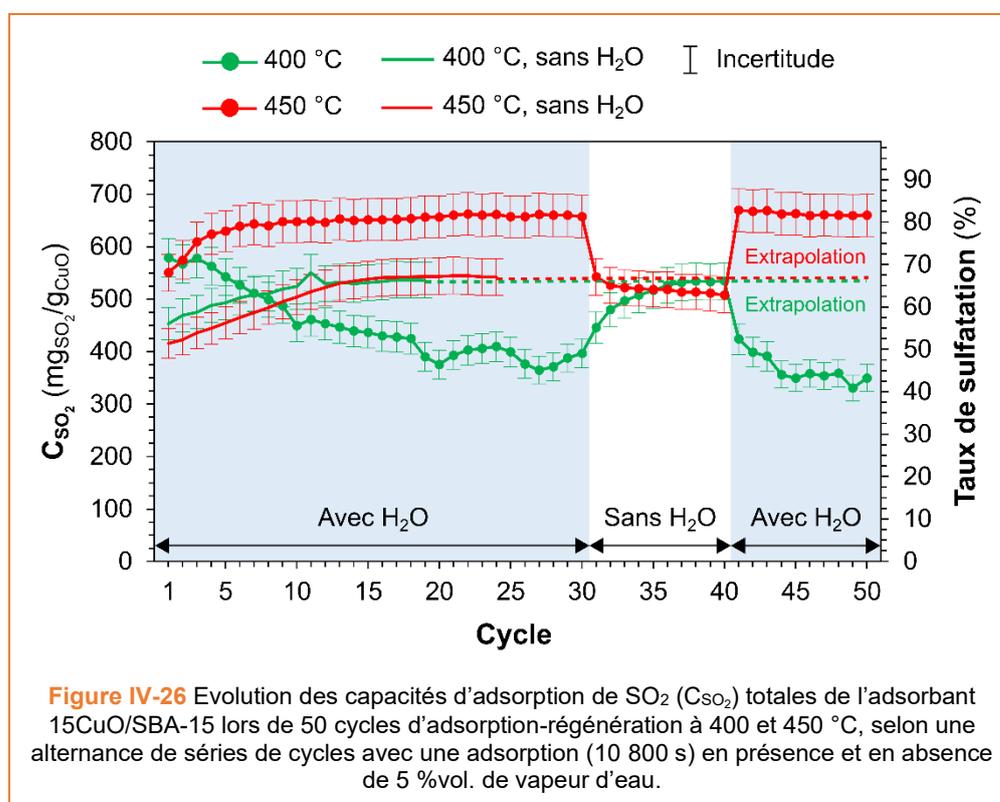
Cette hypothèse est cohérente avec l'évolution des courbes de désorption. Pendant les 30 premières régénérations (**Figure IV-25a**) de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 exposé à des phases d'adsorption en conditions humides, l'intensité du pic observé au début de l'étape de régénération (pendant les 100 premières secondes), qui correspond à la décomposition rapide des espèces de sulfate de cuivre les plus accessibles [13], diminue progressivement. Cette observation indique que les sites les plus accessibles pour le piégeage du SO₂ (ceux de surface) deviennent de moins en moins nombreux au cours des cycles, probablement en raison de la formation de la barrière de diffusion limitante mentionnée précédemment qui est une couche d'espèces de cuivre qui bloque les sites actifs du cuivre et qui est difficile à éliminer à 400 °C. Ce comportement est inversé lors de l'étape de régénération après adsorption de SO₂ en absence d'H₂O (**Figure IV-25b**, cycles 31 à 40). En effet, le pic d'émissions de SO₂ caractéristique des sites actifs de surface émerge progressivement au fur et à mesure des cycles d'adsorption-régénération, soulignant une nouvelle fois le caractère réversible de la désactivation.



Lorsque la vapeur d'eau est réinjectée dans le flux gazeux à désulfurer (**Figure IV-25c**, cycles 41 à 50), un profil de courbe de désorption identique à celui du cycle 30 (juste avant l'arrêt de l'injection d'H₂O) est observé et il est suivi d'une diminution progressive des émissions de SO₂ jusqu'à stabilisation à partir du cycle 44.

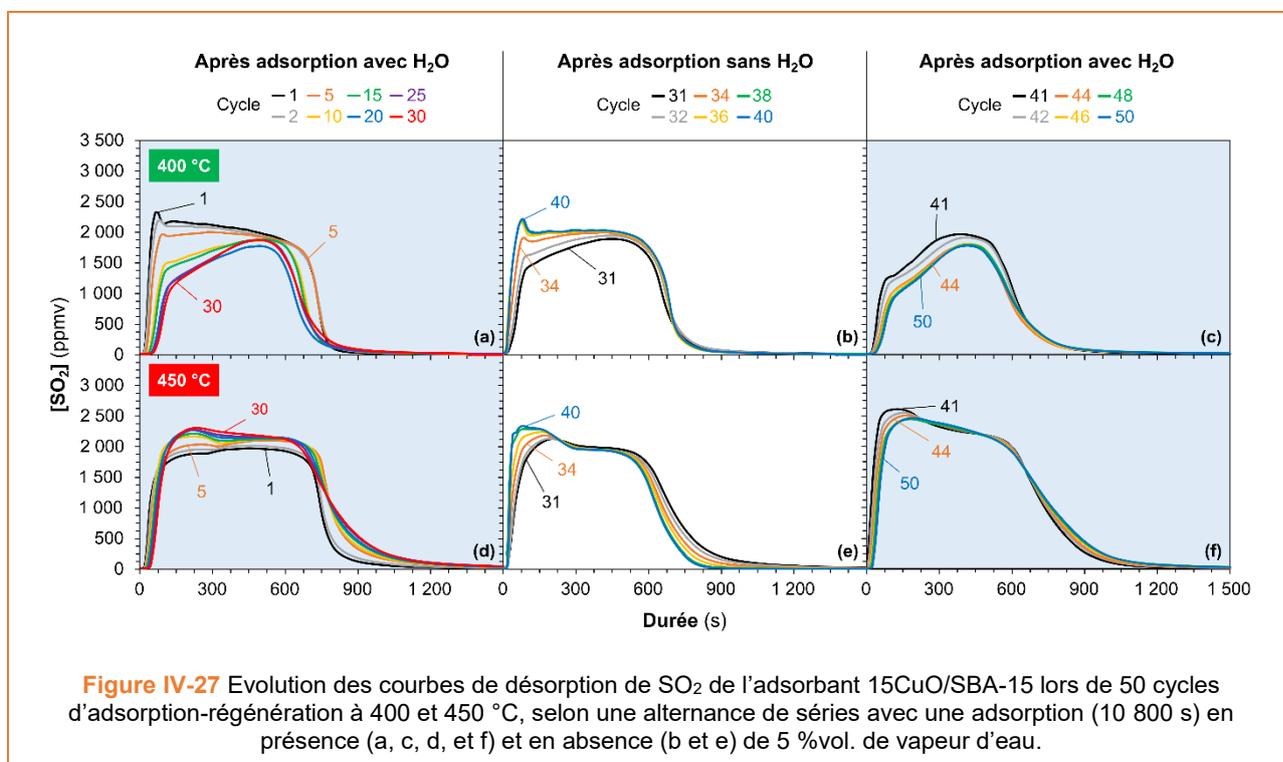
3.2.2. Influence de la température

Comme pour l'étude décrite au **Chapitre III**, il apparaît clairement qu'à 450 °C, la présence d'H₂O dans le flux gazeux soufré à traiter a un effet promoteur sur la capacité totale de l'adsorbant 15CuO/SBA-15. A cette température, les valeurs de capacité totale mesurées en présence d'H₂O (courbe rouge **Figure IV-26**) sont supérieures à celles mesurées en conditions sèches (courbe rouge pleine sans motifs). Un gain de plus de 20 % est ainsi obtenu en injectant de la vapeur d'eau pendant les 30 premiers cycles avec une rapide stabilisation des capacités d'adsorption de SO₂ qui représentent un taux de sulfatation de la phase CuO supérieur à 80 % (contre 68 % sans vapeur d'eau). De plus, l'arrêt de l'injection de vapeur d'eau au cours des cycles 31 à 40, induit clairement une diminution de 20 % de la capacité totale à cette température. Lorsque la vapeur d'eau est réintroduite dans la phase gazeuse à partir du cycle 41, la capacité totale augmente à nouveau pour atteindre directement la valeur mesurée avant l'arrêt de l'injection d'H₂O (cycle 30), et reste stable jusqu'à la fin du test. Cette promotion de la capacité totale pourrait résulter de la formation d'espèces sulfites/sulfates (SO₃²⁻, SO₄²⁻) sur les sites les plus réactifs (sites de surface des particules de cuivre), qui entraînent une réaction de sulfatation plus importante de la phase active CuO [14]. La formation de ces espèces doit être très rapide à 450 °C car l'effet bénéfique de la présence de vapeur d'eau se manifeste très rapidement au cycle 41 tout comme il avait disparu très rapidement au cycle 31.



A 450 °C, l'évolution des courbes de désorption (**Figure IV-27d, e et f**) est différente de celle enregistrée à 400 °C (**Figure IV-27a, b et c**). En effet, pendant les 30 premières régénérations réalisées sur l'adsorbant

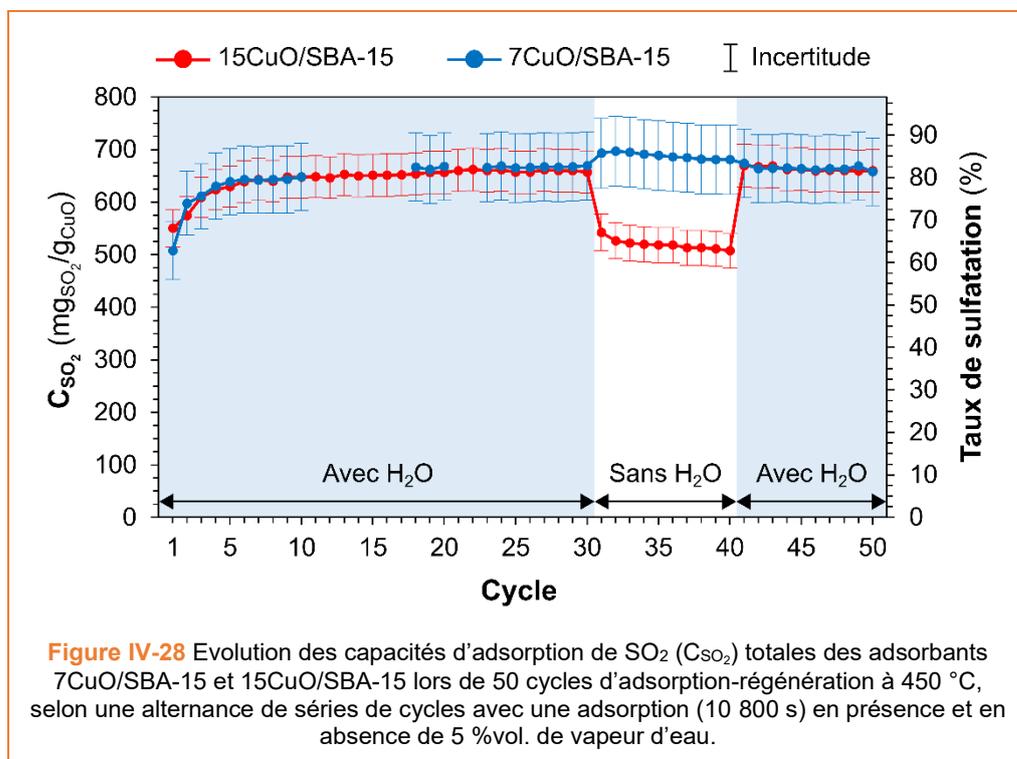
15CuO/SBA-15 soumis à des phases d'adsorption de SO₂ en présence de vapeur d'eau, le pic caractéristique des sites actifs sulfatés de surface n'est pas détecté. Ce point souligne une décomposition homogène de l'ensemble des espèces sulfatées de surface et de cœur, formées sur les sites actifs de CuO à 450 °C. A partir du cycle 31, après une perte drastique des capacités totales de 20%, les émissions de SO₂ s'intensifient au début de l'étape de régénération. Ce comportement pourrait correspondre à la décomposition majoritaire des espèces sulfatées formées à la surface des particules issues du phénomène de migration/coalescence de la phase active CuO au cours des cycles d'adsorption-régénération. La réinjection de vapeur d'eau dans le milieu gazeux à désulfurer au cours des cycles 41 à 50 à 450 °C, conduit à un profil de courbe de régénération quasiment similaire à celui obtenu lors de la série de cycles en absence de vapeur d'eau (cycles 31 à 40), excepté que les émissions de SO₂ sont nettement supérieures (cycles 41 à 50), ce qui met une nouvelle fois en évidence l'effet promoteur de l'eau.



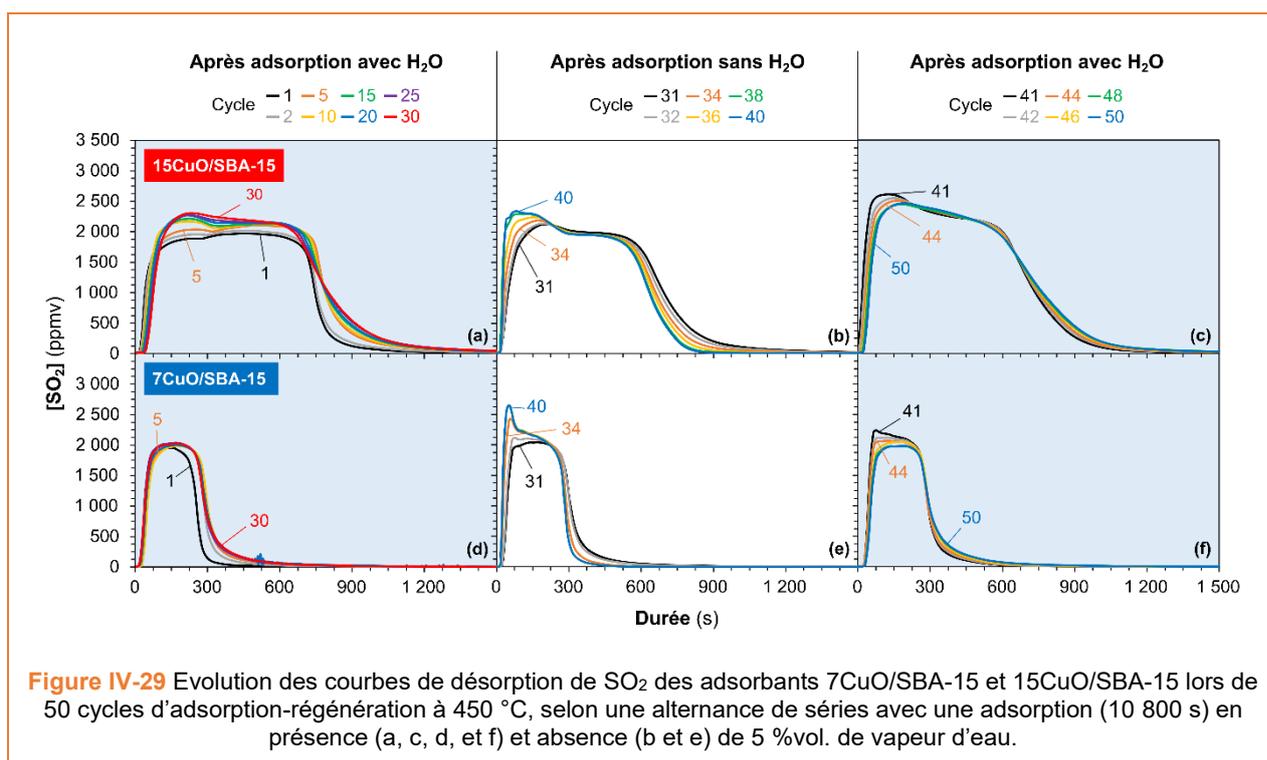
3.2.3. Influence de la teneur en phase active CuO

Pour l'adsorbant 7CuO/SBA-15, aucune évolution significative de la capacité totale (**Figure IV-28**) n'est observée à 450 °C lorsque l'injection d'H₂O est stoppée (cycles 31 à 40), contrairement à l'adsorbant 15CuO/SBA-15 pour lequel une diminution nette apparaît. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que la durée d'adsorption (10 800 s) est suffisante avec l'adsorbant 7CuO/SBA-15 pour sulfater un maximum de sites actifs de surface et de cœur (taux de sulfatation atteignant 82 %), quelles que soient les conditions utilisées lors de l'étape d'adsorption (avec et sans H₂O). En effet, le maximum de capacité totale est atteint à environ

5 000 s avec 7 %mas. de phase active CuO (**Figure IV-15a, b et c**) contre 10 700 s avec 15 %mas. de CuO (**Figure IV-15d, e et f**).

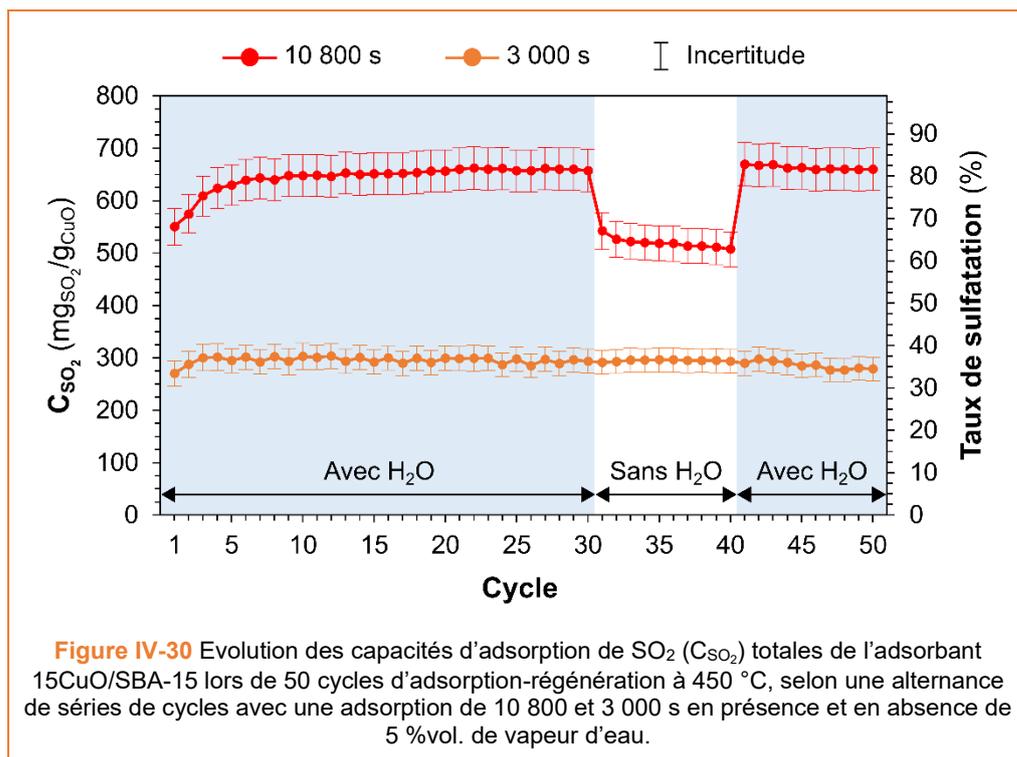


Par conséquent, en comparant les capacités d'adsorption totales de SO₂ de l'adsorbant 7CuO/SBA-15 et l'évolution du profil des courbes de désorption de SO₂ (**Figure IV-29d, e et f**), avec et sans vapeur d'eau, nous pouvons conclure qu'aucun effet positif notable d'H₂O, sur la valeur de la capacité totale n'est détectable pour des faibles teneurs en phase active.

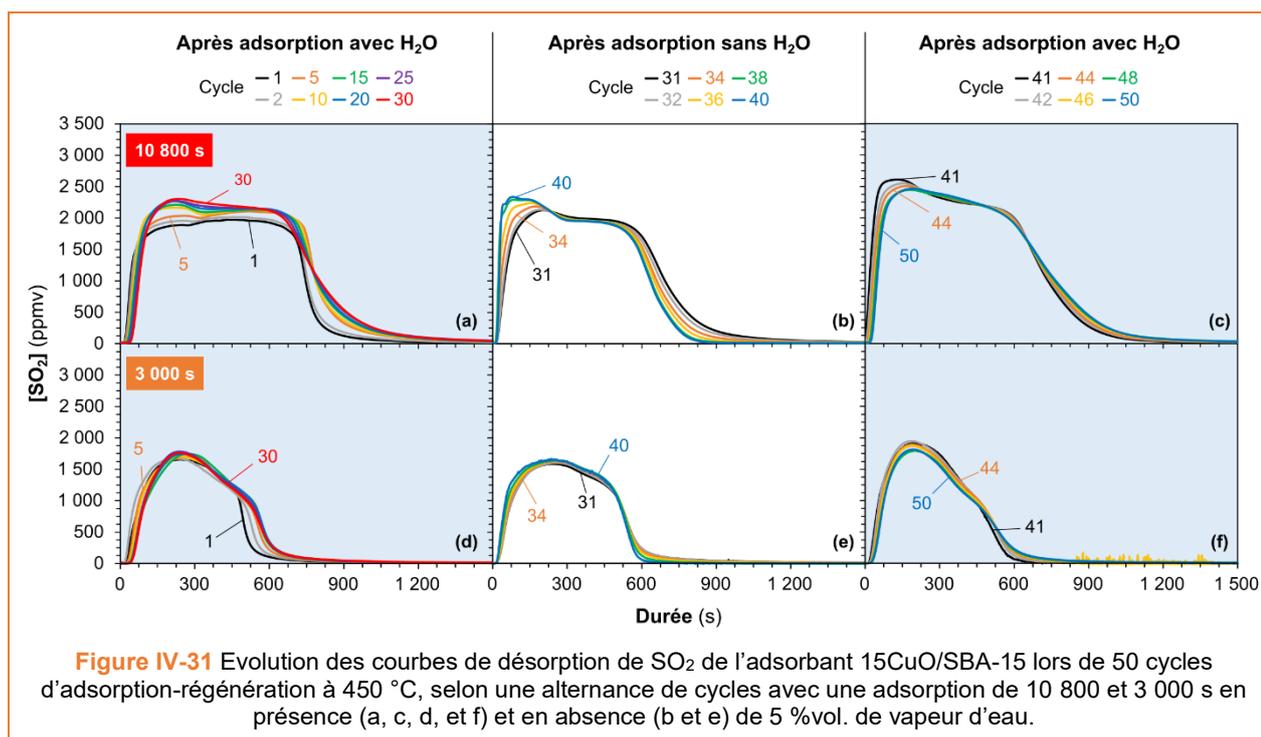


3.2.4. Influence de la durée d'adsorption

Contrairement à l'évolution de la capacité à la percée de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 à 450 °C pour des étapes d'adsorption d'une durée de 10 800s, aucun changement soudain de la capacité totale n'est remarqué lorsque la vapeur d'eau est retirée du milieu gazeux lors d'expériences où les étapes d'adsorption durent 3 000 s (**Figure IV-30**). Alors que les valeurs de la capacité à la percée chutent à partir des cycles 17-18, pour atteindre environ 90 mg_{SO₂}/g_{CuO} (correspondant à un taux de sulfatation d'environ 12 %) au cycle 50, la capacité totale reste constante à environ 300 mg_{SO₂}/g_{CuO} (correspondant à un taux de sulfatation d'environ 35 %) pour tous les cycles. De plus, la diminution de la durée de la phase d'adsorption semble supprimer l'effet promoteur de la vapeur d'eau, effet mis en évidence lors de la phase d'adsorption de 10 800 s. A noter également que dans ces conditions (3 000 s), les capacités totales sont nettement inférieures à celles obtenues pour une durée de 10 800 s (300 contre 640 mg_{SO₂}/g_{CuO}).



Nous observons sur la **Figure IV-31d, e et f** que le profil des courbes de désorption après une adsorption de 3 000 s reste quasiment similaire au cours des cycles. D'une durée totale d'environ 700 s, la désorption de SO₂ après une adsorption d'une durée de 3 000 s correspond probablement à la fraction la plus accessible des sites actifs de l'adsorbant 15CuO/SBA-15. Les sites moins accessibles pourraient être sulfatés uniquement pour des durées d'adsorption plus longues.

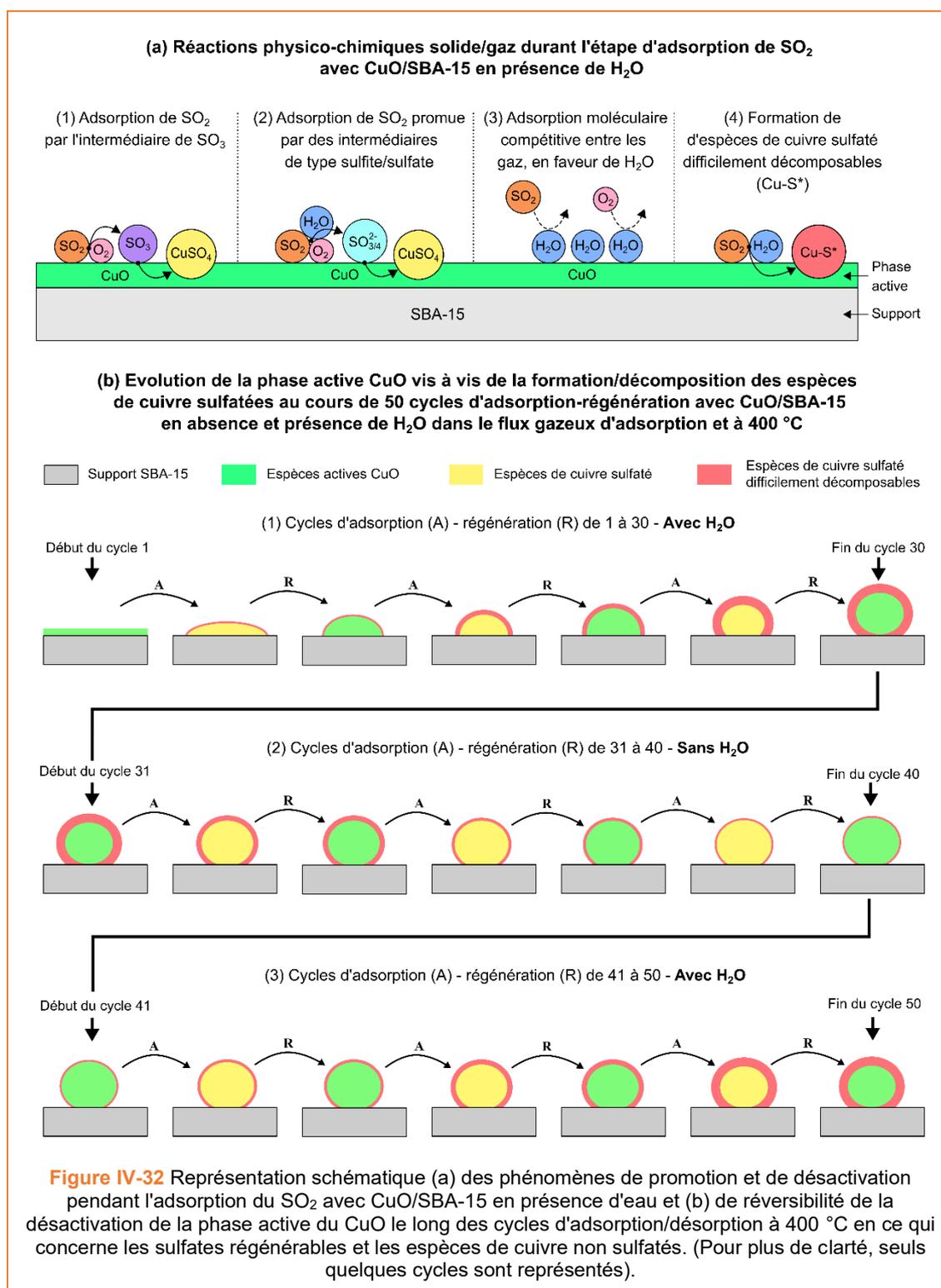


4. Schémas réactionnels et mécanismes des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de la désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15

Des phénomènes physico-chimiques ainsi que des espèces chimiques à base de cuivre potentiellement responsables de la désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau, ont été proposés au cours de cette étude. Ils ont fait l'objet de représentations schématiques qui sont présentées sur la **Figure IV-32** et la **Figure IV-33**. Ces représentations synthétisent les différentes étapes des mécanismes réactionnels impliqués et les phénomènes physico-chimiques qui conduisent à la modification de l'adsorbant au cours des cycles de sulfatation/régénération.

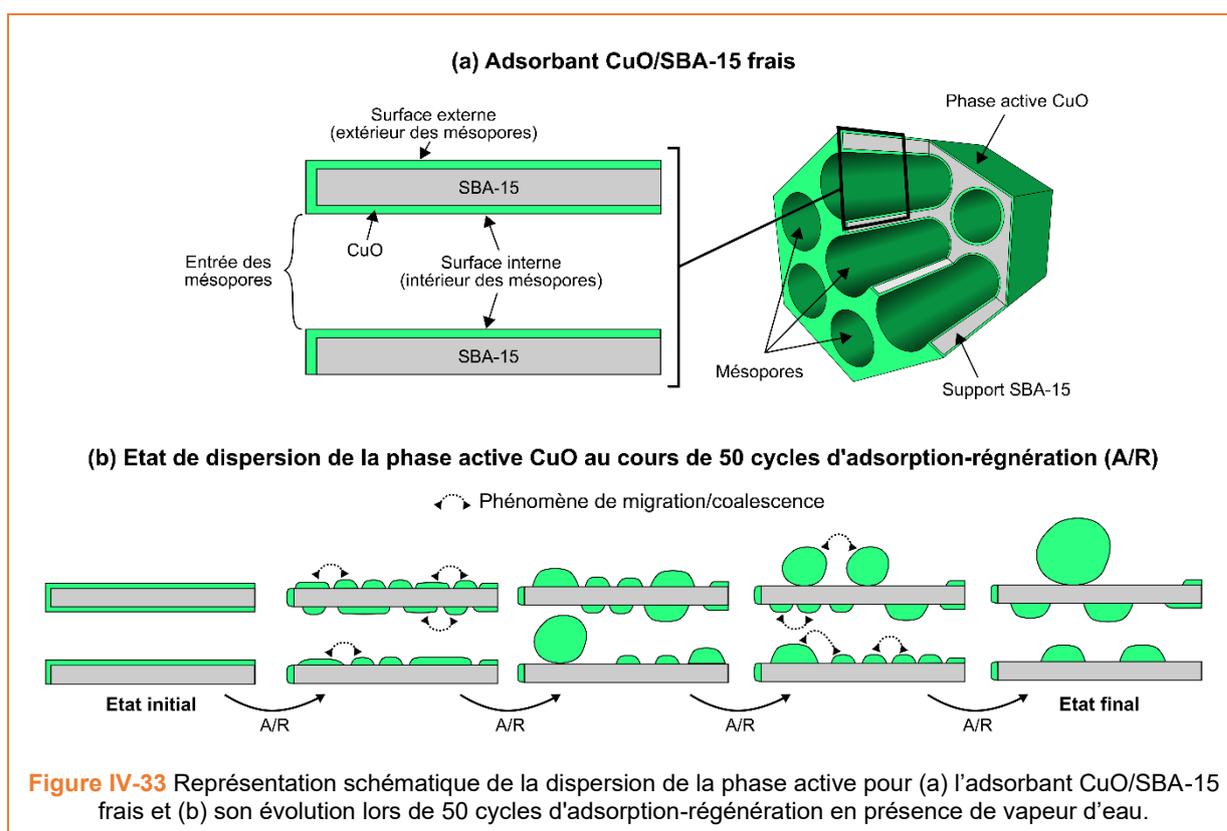
La **Figure IV-32a** illustre les différentes réactions compétitives se déroulant à l'interface gaz-solide pendant la phase d'adsorption de SO₂ sur l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence d'H₂O. Pendant cette phase, le mécanisme réactionnel de référence pour le piégeage de SO₂ par oxydation du SO₂ en SO₃ puis sulfatation du CuO en CuSO₄ (**Figure IV-32a-1**, particules jaunes), observé en absence de vapeur d'eau, se produit (équations (1) et (2) du **Chapitre I**). A cela s'ajoute, en présence de vapeur d'eau, la formation potentielle d'espèces de sulfites/sulfates (H₂SO₃/H₂SO₄) [14] (**Figure IV-32a-2**, particules bleu-claires), offrant une voie supplémentaire de réaction de sulfatation de la phase active. Cette voie est à l'origine de l'augmentation de la capacité totale d'adsorption du SO₂ (à 450 °C et à 400 °C sur les premiers cycles) et traduit donc un effet positif de la vapeur d'eau. Concernant l'adsorption compétitive probable des gaz SO₂, O₂ et H₂O, en faveur de l'eau sur les sites actifs [9,5–8] (**Figure IV-32a-3**), elle pourrait être responsable de la désactivation réversible observée lors des expérimentations à 400°C. Quant à la formation d'espèces sulfatées de cuivre non régénérables à 400 °C [10,11] (**Figure IV-32a-4**, particules rouges), elles pourraient conduire à la diminution des capacités d'adsorption de SO₂, la capacité totale en particulier. En revanche, ces espèces se régénèrent plus facilement à 450 °C et les capacités d'adsorption en sont par conséquent, moins impactées.

La **Figure IV-32b** représente l'évolution de la phase active au cours des cycles d'adsorption-régénération à 400 °C. Du cycle 1 à 30 en présence d'H₂O (**Figure IV-32b-1**), des espèces sulfatées à base de cuivre hydratés et/ou d'hydroxydes de cuivre sont formées. Ces espèces (représentées en rouge sur le schéma) sont difficilement décomposables pendant la phase de régénération de l'adsorbant CuO/SBA-15. Elles s'accumulent à la surface des particules d'espèces actives de Cu (en vert sur le schéma) formant une couche qui s'épaissit au cours des cycles. Leur présence au sein de l'adsorbant a pour conséquence la diminution de la capacité totale au cours des cycles. En absence d'H₂O, du cycle 31 à 40 (**Figure IV-32b-2**), les espèces sulfatées de Cu difficilement régénérables ne sont plus formées pendant les étapes d'adsorption de SO₂ et elles sont progressivement décomposées pendant les étapes de régénération sous atmosphère réductrice (diminution de la couche rouge), pour reformer des espèces de Cu réactives vis-à-vis du SO₂. Par conséquent, la capacité totale augmente au cours des cycles. Quand la vapeur d'eau est réintroduite dans le flux gazeux, du cycle 41 à 50 (**Figure IV-32b-3**), un comportement quasi similaire à celui obtenu du cycle 1 à 30 (**Figure IV-32b-1**), est observable.



La **Figure IV-33** décrit la modification morphologique de la phase active à base de cuivre au cours des cycles d'adsorption-régénération. Les analyses MET, STEM et EDXS du cuivre ont montré que la phase active CuO est dispersée de manière homogène dans la porosité et sur la surface externe des adsorbants frais CuO/SBA-15 (**Figure IV-2**). Cependant, après les cycles d'adsorption-régénération, quelles que soient les

conditions opératoires (présence ou absence de vapeur d'eau, température de 400 °C ou 450 °C), la phase active CuO migre et coalesce pour former des nanoparticules à l'intérieur des mésopores, dont la taille peut atteindre le diamètre des mésopores (6 nm) et des nanoparticules de taille plus importante (10 à 90 nm), à l'extérieur de la porosité et qui viennent se localiser à la surface des adsorbants CuO/SBA-15 (**Figure IV-11**, **Figure IV-16** et **Figure IV-21**). Ce processus pourrait être à l'origine de la chute de la capacité à la percée au fil des cycles d'adsorption-désorption car la surface des sites actifs diminue lorsque la taille des nanoparticules augmente, entraînant ainsi une baisse de la réactivité de la phase active CuO et par conséquent de la quantité de SO₂ rapidement chimisorbé (diminution de la durée de percée). De nature irréversible, ce phénomène de migration/coalescence de la phase active CuO est accentué en présence de vapeur d'eau. La baisse de la teneur en CuO dans l'adsorbant (7 %mas.) engendre une diminution du phénomène de migration/coalescence, qui se traduit par une quantité de sites de surfaces plus importante et donc par une capacité à la percée supérieure à celle de l'adsorbant à plus haute teneur (15 %mas.), au bout de 40 cycles. En revanche, la capacité totale est moins impactée au fil des cycles par la migration/coalescence de la phase active car en dépit de limitations diffusionnelles pour le transport des espèces sulfurées vers le cœur des nanoparticules, celles-ci sont sulfatées, mais plus lentement.



Conclusion

Les résultats de l'étude présentée dans ce chapitre révèlent que l'impact négatif (désactivation) de la vapeur d'eau sur la capacité d'adsorption du SO₂ de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 est partiellement réversible. En effet quand le matériau adsorbant soumis à un flux gazeux à désulfurer chargé en vapeur d'eau est réexposé au même flux exempt d'eau, la capacité d'adsorption de SO₂ à la percée et totale augmentent de manière significative (près de 50 % de la capacité d'adsorption initiale) pour des phases d'adsorption et de régénération réalisées à 400 et 450 °C. Un effet promoteur de l'eau a également été mis en évidence lors de l'étude de l'impact de la température sur la capacité d'adsorption de SO₂ totale, à 450 °C, cette capacité en présence de vapeur d'eau est supérieure à celle obtenue à 400 °C en absence d'eau.

Les changements provoqués par la vapeur d'eau (désactivation, réversibilité partielle, effet promoteur) peuvent être expliqués par la combinaison de plusieurs phénomènes :

- L'adsorption dissociative de H₂O sur les sites actifs de CuO, en concurrence avec l'adsorption de SO₂ ;
- La formation et la décomposition thermique d'espèces de cuivre sulfatés (hydroxy-oxy-sulfate de cuivre difficilement régénérable à 400 °C et qui s'accumule au cours des cycles d'adsorption-régénération ;
- La migration/coalescence de la phase active du cuivre qui diminue la réactivité de sulfatation.

Enfin, cette étude a montré qu'une augmentation de la température du procédé DeSO_x (de 400 à 450 °C) et une diminution de la teneur en phase active CuO (de 15 à 7 %mas.) permettent de réduire les effets néfastes de la vapeur d'eau sur la propriété de piégeage du SO₂ de l'adsorbant CuO/SBA-15, en particulier en ce qui concerne la décomposition difficile de certaines espèces de sulfate de cuivre lors d'une régénération à 400 °C et la dépendance thermique de la migration/coalescence de la phase active de cuivre.

Références bibliographiques

- [1] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, Pure Appl. Chem., **2015**, vol. 87, p. 1051- 1069.
DOI : <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [2] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Am. Chem. Soc., **1938**, vol. 60, p. 309- 319.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- [3] A. Galarneau, F. Villemot, J. Rodriguez, F. Fajula, B. Coasne, *Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials*, Langmuir, **2014**, vol. 30, p. 13266- 13274.
DOI : <https://doi.org/10.1021/la5026679>
- [4] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*, J. Am. Chem. Soc., **1951**, vol. 73, p. 373- 380.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- [5] R. Gholami, M. Alyani, K. Smith, *Deactivation of Pd catalysts by water during low temperature methane oxidation relevant to natural gas vehicle converters*, Catalysts, **2015**, vol. 5, p. 561- 594.
DOI : <https://doi.org/10.3390/catal5020561>
- [6] X. Yu, X. Zhang, S. Wang, G. Feng, *A computational study on water adsorption on Cu₂O(111) surfaces: The effects of coverage and oxygen defect*, Appl. Surf. Sci., **2015**, vol. 343, p. 33- 40.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.065>
- [7] J. Zhang, R. Zhang, B. Wang, L. Ling, *Insight into the adsorption and dissociation of water over different CuO(111) surfaces: The effect of surface structures*, Appl. Surf. Sci., **2016**, vol. 364, p. 758- 768.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.211>
- [8] X. Yu, X. Zhang, H. Wang, G. Feng, *High coverage water adsorption on the CuO(111) surface*, Appl. Surf. Sci., **2017**, vol. 425, p. 803- 810.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.086>
- [9] G. Liu, W. Zhang, P. He, S. Guan, B. Yuan, R. Li, Y. Sun, D. Shen, *H₂O and/or SO₂ tolerance of Cu-Mn/SAPO-34 catalyst for NO reduction with NH₃ at low temperature*, Catalysts, **2019**, vol. 9, p. 289.
DOI : <https://doi.org/10.3390/catal9030289>
- [10] G. Lachenal, J.R. Vignalou, *Etude du comportement thermique de l'hydroxysulfate 2CuSO₄·1Cu(OH)₂·4H₂O et de l'hydroxyseleniate 2CuSeO₄·1Cu(OH)₂·4 H₂O*, Thermochim. Acta, **1983**, vol. 64, p. 207- 227.
DOI : [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(83\)80144-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(83)80144-0)
- [11] I. Uzunov, D. Klissurski, L. Teocharov, *Thermal decomposition of basic copper sulphate monohydrate*, J. Therm. Anal. Calorim., **1995**, vol. 44, p. 685- 696.
DOI : <https://doi.org/10.1007/BF02636286>
- [12] Y. Osaka, K. Iwai, T. Tsujiguchi, A. Kodama, H. Huang, *The influence of exhaust gas compositions in MnO₂ dry DeSO_x filter for diesel emission control*, Environ. Technol., **2019**, p. 1- 7.
DOI : <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1614095>
- [13] M. Berger, H. Nouali, S. Dorge, D. Habermacher, E. Fiani, M. Vierling, M. Molière, C. Schönnenbeck, J.-F. Brillhac, J. Patarin, *Long-term activity of a CuO/SBA-15 type SO_x adsorbent: Impact of the regeneration step*, Chem. Eng. J., **2018**, vol. 347, p. 202- 213.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.066>
- [14] M. Iwamoto, N. Mizuno, H. Yahiro, *Selective catalytic reduction of NO by hydrocarbon in oxidizing atmosphere*, Stud. Surf. Sci. Catal., **1993**, vol. 75, p. 1285- 1298.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64451-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64451-1)

CHAPITRE V :

Ajout de l'hétéroélément Ce

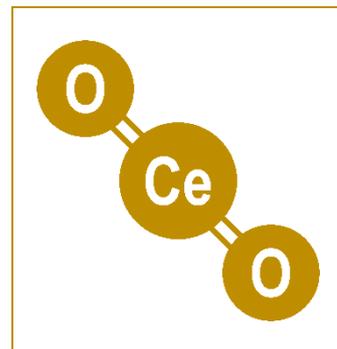
Table des matières

Introduction.....	170
1. Synthèse des adsorbants CuO/SBA-15 et CeO ₂ -CuO/SBA-15	171
2. Conditions opératoires des tests DeSO _x	179
3. Impact de l'ajout de CeO ₂ sur les capacités d'adsorption de SO ₂ et de régénération du matériau CuO/SBA-15	179
3.1. Influence du rapport molaire Ce/Cu et de la teneur totale en oxydes métalliques.....	179
3.1.1. Courbes de percée et capacités d'adsorption de SO ₂ à la percée	180
3.1.2. Courbes de désorption et capacités d'adsorption totales de SO ₂	185
3.1. Influence de la température.....	187
4. Caractérisations structurales et texturales des adsorbants après tests DeSO _x	190
4.1. Analyses en DRX	190
4.2. Analyses en MET, STEM et EDXS.....	192
4.3. Analyses en physisorption de N ₂	195
Conclusion	197
Références bibliographiques	198

Introduction

Les études décrites dans les **Chapitres III** et **IV** montrent que la migration/coalescence de la phase active CuO est l'une des causes responsables de la désactivation des propriétés de désulfuration de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau dans le flux gazeux à traiter.

Il est connu que la mobilité des atomes qui composent la matière (solide, liquide, gaz) s'accroît avec l'augmentation de la température. Pour les solides, la température à laquelle les atomes commencent à se mouvoir et entraîner un phénomène de frittage peut être estimée approximativement en utilisant les températures semi-empiriques de Hüttig et de Tamman [1–3], calculées à partir de la température de fusion de la matière (relations exposées dans le **Chapitre I, Section 3**). Comme les températures de Hüttig et de Tamman des espèces cuivriques (Cu, CuO et Cu₂O, espèces mises en évidence dans l'adsorbant CuO/SBA-15 au cours des tests DeSO_x) sont relativement basses (voir **Chapitre I, Section 3, Tableau I-8**), la migration/coalescence de la phase active de l'adsorbant CuO/SBA-15 va alors être grandement facilitée dans les conditions de température des fumées industrielles (350 à 450°C). Par conséquent, il a été choisi d'étudier la solution qui consiste à allier un hétéroélément métallique de point de fusion plus élevé, à la phase active CuO. Cette association va permettre de minimiser la mobilité des espèces de cuivre sur le support et ainsi contrer les effets négatifs de la vapeur d'eau sur l'activité de l'adsorbant CuO/SBA-15. Ainsi, l'association de l'oxyde de cérium CeO₂ à la phase active CuO va limiter la mobilité de cette dernière mais également promouvoir sa sulfatation [4] et assurer sa bonne dispersion [4–6]. Ce chapitre présente donc les essais de désulfuration réalisés en conditions humides avec des adsorbants CuO/SBA-15 auxquels a été ajouté CeO₂, dont les performances ont été évaluées en fonction de la teneur en CeO₂ ajouté et de la température de désulfuration.



1. Synthèse des adsorbants CuO/SBA-15 et CeO₂-CuO/SBA-15

Afin d'évaluer l'influence de l'ajout de l'hétéroélément cérium (sous sa forme oxyde CeO₂) sur les performances en désulfuration et sur la capacité de régénération de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau, cinq matériaux à base de CuO et de CeO₂ supportés sur la silice mésoporeuse de type SBA-15, avec des rapports molaires Ce/Cu allant de 0 à 0,68, ont été réalisés par imprégnation ou co-imprégnation (pour les adsorbants bimétalliques) par voie aqueuse selon le protocole décrit à la **Section 1** du **Chapitre II**. Les différents teneurs en CeO₂ ont été choisis dans le but de déterminer dans quelle proportion l'hétéroélément cérium doit être ajouté par rapport à l'élément cuivre, pour maintenir des performances en DeSO_x élevées et limiter l'agglomération des espèces actives à base de cuivre au cours des essais en mode cyclique en présence de vapeur d'eau.

Nommés en fonction des teneurs en oxydes métalliques déterminées par XRF (**Tableau V-1**), ont été synthétisés :

- Un adsorbant de référence constitué seulement de la phase active CuO : 7CuO/SBA-15 ;
- Trois adsorbants bimétalliques composés de la phase active CuO et de CeO₂ : 5CeO₂-7CuO/SBA-15, 9CeO₂-6CuO/SBA-15 et 10CeO₂-13CuO/SBA-15 ;
- Un matériau à base de CeO₂ seul supporté sur la silice SBA-15 : 10CeO₂/SBA-15, afin de caractériser le rôle intrinsèque de CeO₂ vis-à-vis du piégeage de SO₂.

Tableau V-1 Nomenclature et teneur en phase active CuO et CeO₂ des adsorbants synthétisés.

Adsorbant	Teneur en CuO * (%mas.)	Teneur en CeO ₂ * (%mas.)	Rapport molaire Ce/Cu
7CuO/SBA-15 (réf.)	7,1	-	0
10CeO ₂ /SBA-15 (réf.)	-	10,2	-
9CeO ₂ -6CuO/SBA-15	6,4	9,4	0,68
5CeO ₂ -7CuO/SBA-15	6,9	5,1	0,34
10CeO ₂ -13CuO/SBA-15	13,3	10,3	0,36

* Déterminée par XRF

Il a été choisi dans un premier temps, pour cette étude destinée à évaluer l'ajout de CeO₂ sur les performances en DeSO_x des adsorbants à base de cuivre, de travailler avec un adsorbant contenant une teneur massique initiale en CuO relativement peu élevée proche de 7 %. En effet, dans les chapitres précédents, il a été montré qu'avec un adsorbant contenant cette quantité de CuO, les effets néfastes de la vapeur d'eau sont diminués, du fait notamment d'une limitation du phénomène de migration/coalescence des espèces à base de cuivre. A

partir de ce matériau, deux teneurs en CeO_2 ajouté ont été testées afin d'obtenir des rapports molaires Ce/Cu de 1 et 0,5. Cependant après détermination en XRF des teneurs en Cu et Ce présents dans les adsorbants, il s'est avéré que celle du cérium est inférieure à celle souhaitée, amenant ainsi aux rapports molaires de 0,68, 0,34 et 0,36 pour respectivement $9\text{CeO}_2\text{-6CuO/SBA-15}$, $5\text{CeO}_2\text{-7CuO/SBA-15}$ et $10\text{CeO}_2\text{-13CuO/SBA-15}$. Grandement hydrophile, le sel de nitrate de cérium utilisé lors de l'imprégnation, devait présenter un taux d'hydratation supérieur à celui attendu et ainsi être à l'origine de cette diminution de la valeur des rapports molaire Ce/Cu. Le choix du rapport molaire Ce/Cu de 1 se base sur les travaux de Astudillo *et al.* [7], qui ont montré que pour un catalyseur à base de cérium et de cuivre supportés sur SiO_2 , ce rapport permet de garantir une bonne dispersion du cuivre et une bonne activité en oxydation de CO du catalyseur. La diminution de moitié du rapport Ce/Cu a pour objectif de voir si l'apport bénéfique du cérium est conservé avec une plus basse teneur en Ce. Cette réduction du pourcentage de cérium permettra ainsi de minimiser les coûts de synthèse de tels adsorbants (le cérium étant un élément rare et donc coûteux) et surtout d'avoir la possibilité tout en conservant le rapport Ce/Cu de 0,5, d'augmenter entre autre la quantité de phase active de cuivre dans la formulation de l'adsorbant. C'est pourquoi, le dernier matériau à base de Cu et Ce synthétisé et testé, présente une teneur en oxyde de cuivre de 13 %mas. (équivalente à celle de l'adsorbant 15CuO/SBA-15 grandement étudié au cours des travaux précédents et qui présente les capacités d'adsorption de SO_2 , exprimées par gramme d'adsorbant, les plus élevées) et un rapport molaire Ce/Cu de 0,36.

Après synthèse, les adsorbants 7CuO/SBA-15 et $10\text{CeO}_2\text{/SBA-15}$ arborent respectivement une teinte bleutée et jaunâtre. Quant aux adsorbants bimétalliques, ils présentent une teinte bleu-vert qui s'intensifie vers le vert avec l'augmentation de la teneur en CeO_2 (**Figure V-1**).



Après l'étape de mise en forme, tous les matériaux synthétisés ont été caractérisés en DRX, manométrie de physisorption de N₂, MET, STEM et EDXS. L'objectif est de vérifier si la dispersion des éléments cuivre et cérium est homogène et si la texture poreuse du support n'est pas altérée par la présence des oxydes.

Les diffractogrammes de RX aux bas angles 2θ du support seul et de tous les adsorbants (**Figure V-2a**) montrent que la texture poreuse du support silicique SBA-15, texture à mésoporosité organisée, est préservée après incorporation des oxydes métalliques CuO et CeO₂. En effet, la présence des pics de diffraction correspondant aux plans réticulaires (100), (110) et (200), caractéristiques de l'organisation hexagonale des mésopores du support (de groupe de symétrie *P6mm*) [8], sont observés pour tous les matériaux synthétisés. Un décalage de ces pics de diffraction par rapport à ceux du support silicique SBA-15 seul, vers des angles 2θ plus élevés, est noté et traduit une réduction du paramètre de maille hexagonale après l'incorporation des éléments cuivre et cérium (valeurs reportées dans le **Tableau V-2**). Ce phénomène de contraction du réseau poreux est probablement lié à des réactions de déshydroxylation [9–11] générées au cours du traitement thermique de calcination à 500 ou 550 °C qui est appliqué pour la décomposition des précurseurs de CuO et de CeO₂.

Les diffractogrammes de RX aux grands angles 2θ de tous les adsorbants et du support silicique SBA-15 (**Figure V-2b**), présentent la « bosse » caractéristique de la phase amorphe SiO₂ constitutive de la structure du support SBA-15. Les adsorbants 7CuO/SBA-15, 10CeO₂/SBA-15, 5CeO₂-7CuO/SBA-15 et 9CeO₂-6CuO/SBA-15 ne présentent aucun pic de diffraction correspondant à une phase cristalline à base de cuivre ou de cérium, suggérant soit une dispersion de ces éléments sous forme de nanoparticules cristallines non détectables par le diffractomètre, soit des particules d'oxydes métalliques amorphes. Aucun pic de CuO n'est également observé sur le diffractogramme de RX de l'adsorbant 10CeO₂-13CuO/SBA-15, contenant la plus grande quantité d'éléments métalliques. Toutefois, la présence de 3 pics attribuables à la phase cristalline CeO₂ sont détectés. Néanmoins, la très faible intensité de ces pics de diffraction qui sortent à peine du bruit de fond, souligne que les particules cristallines de CeO₂ sont de taille très faible, probablement nanométriques ou très peu nombreuses. Le pic observé à un angle 2θ de 29°, est un artéfact qui ne doit pas être pris en compte dans l'analyse.

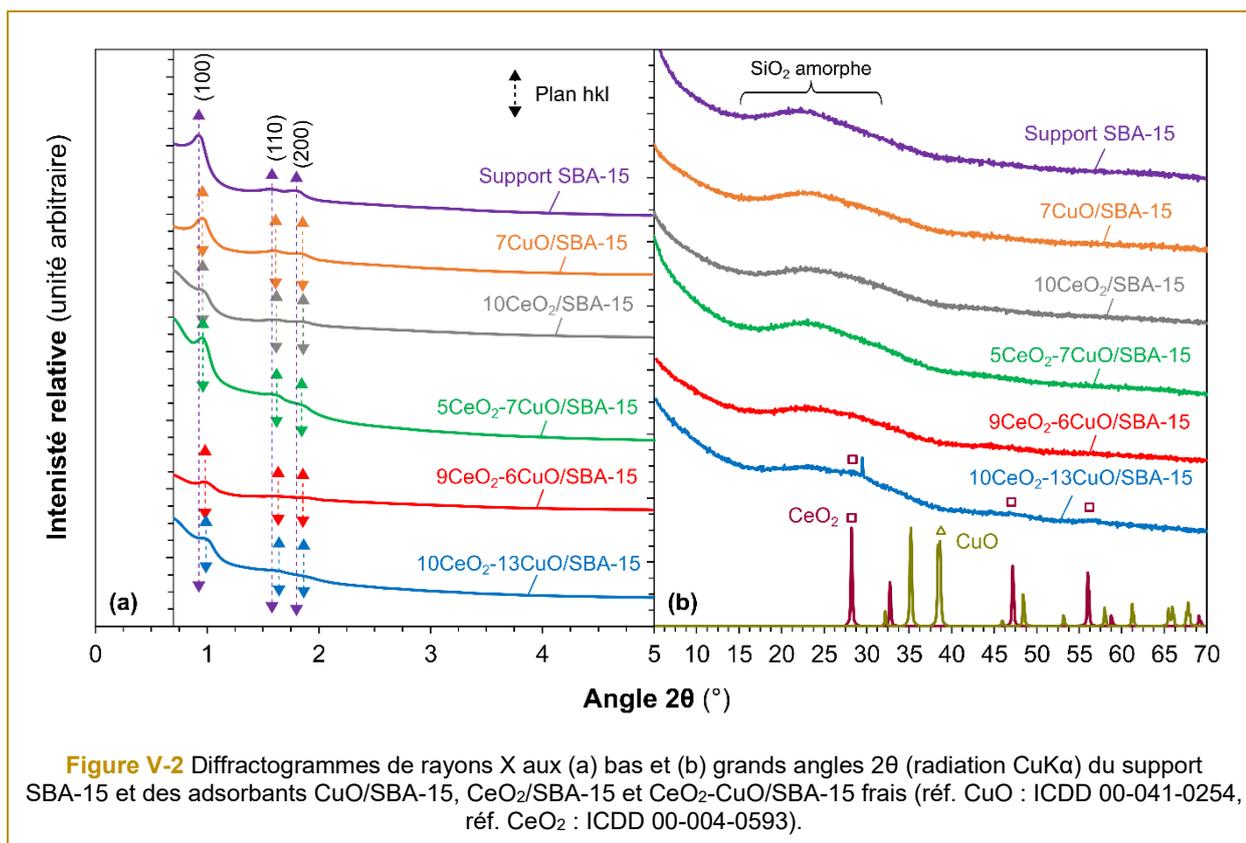
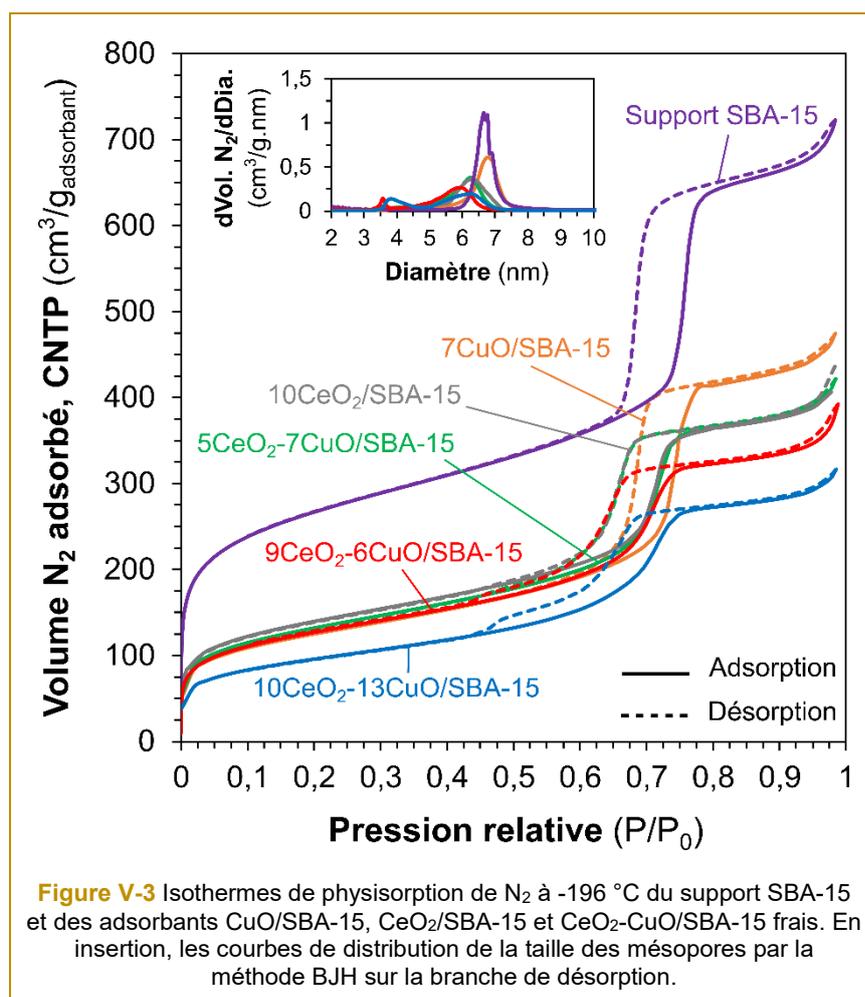


Figure V-2 Diffractogrammes de rayons X aux (a) bas et (b) grands angles 2θ (radiation $\text{CuK}\alpha$) du support SBA-15 et des adsorbants CuO/SBA-15 , $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$ et $\text{CeO}_2\text{-CuO/SBA-15}$ frais (réf. CuO : ICDD 00-041-0254, réf. CeO_2 : ICDD 00-004-0593).

La teneur massique totale en oxydes métalliques de 23,6 %mas. de l'adsorbant $10\text{CeO}_2\text{-13CuO/SBA-15}$ est en effet beaucoup plus importante que celles des matériaux $5\text{CeO}_2\text{-7CuO/SBA-15}$ et $9\text{CeO}_2\text{-6CuO/SBA-15}$ (teneurs de respectivement 12 et 15 %mas.), ce qui peut rendre la dispersion de l'hétéroélément cérium sur le support moins homogène après synthèse, avec la formation de particules de CeO_2 de plus grandes tailles.

Les isothermes de physisorption de N_2 de tous les adsorbants (**Figure V-3**) confirment également que la texture poreuse du support silicique SBA-15 est conservée après incorporation des oxydes métalliques et mise en forme des matériaux, à savoir un réseau de mésopores cylindriques, ordonnés et interconnectés entre eux par des micropores.



En effet, selon la classification IUPAC [12], toutes les isothermes arborent la combinaison d'une isotherme de type I(b) relative à la présence de micropores (dans la gamme de pression relative P/P_0 de 0 à 0,1) et une isotherme de type IV(a) avec une hystérèse de type H1 qui caractérise les matériaux possédant des mésopores cylindriques rectilignes organisés. Par rapport à celle du support, l'hystérèse des adsorbants présente une légère élongation de la branche de désorption de N_2 vers les basses pressions relatives P/P_0 , l'élongation est d'autant plus marquée (jusqu'à une pression relative P/P_0 de 0,45) que la teneur totale en oxydes métalliques est élevée. Pour le matériau le plus chargé en éléments métalliques ($10CeO_2$ - $13CuO$ /SBA-15), l'hystérèse est même légèrement déformée (à la pression relative P/P_0 de 0,45). Cela traduit un blocage partiel des mésopores par les oxydes présents en plus grande quantité.

Tableau V-2 Propriétés structurales et texturales du support SBA-15 et des adsorbants CuO/SBA-15, CeO₂/SBA-15 et CeO₂-CuO/SBA-15 frais.

Matériau	Surface spécifique ^a (m ² /g _{adsorbant})	Volumes poreux (cm ³ /g _{adsorbant})			Diamètre moyen des mésopores ^e (nm)	Paramètre de maille hexagonale ^f (nm)
		Total ^b	Micro. ^c	Méso. ^d		
Support						
SBA-15	967	1,04	0,24	0,80	6,7	11,1
Adsorbants frais						
7CuO/SBA-15	448	0,67	0,11	0,56	6,8	10,9
10CeO ₂ /SBA-15	501	0,58	0,12	0,46	6,3	10,8
5CeO ₂ -7CuO/SBA-15	474	0,58	0,11	0,47	6,2	10,8
9CeO ₂ -6CuO/SBA-15	467	0,52	0,11	0,42	5,9	10,8
10CeO ₂ -13CuO/SBA-15	343	0,44	0,08	0,36	6,3	10,6

^a Déterminée par la méthode BET [13]^b Volume poreux total déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,90^c Volume microporeux déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,005 [14]^d Volume mésoporeux calculé à partir de la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux^e Déterminé par la méthode BJH sur la branche de désorption de N₂ entre 0,6 et 0,8 P/P₀ [15] en prenant la valeur du plus grand pic^f Calculé à partir des angles 2θ des plans réticulaires (100), (110) et (200) déterminés par DRX

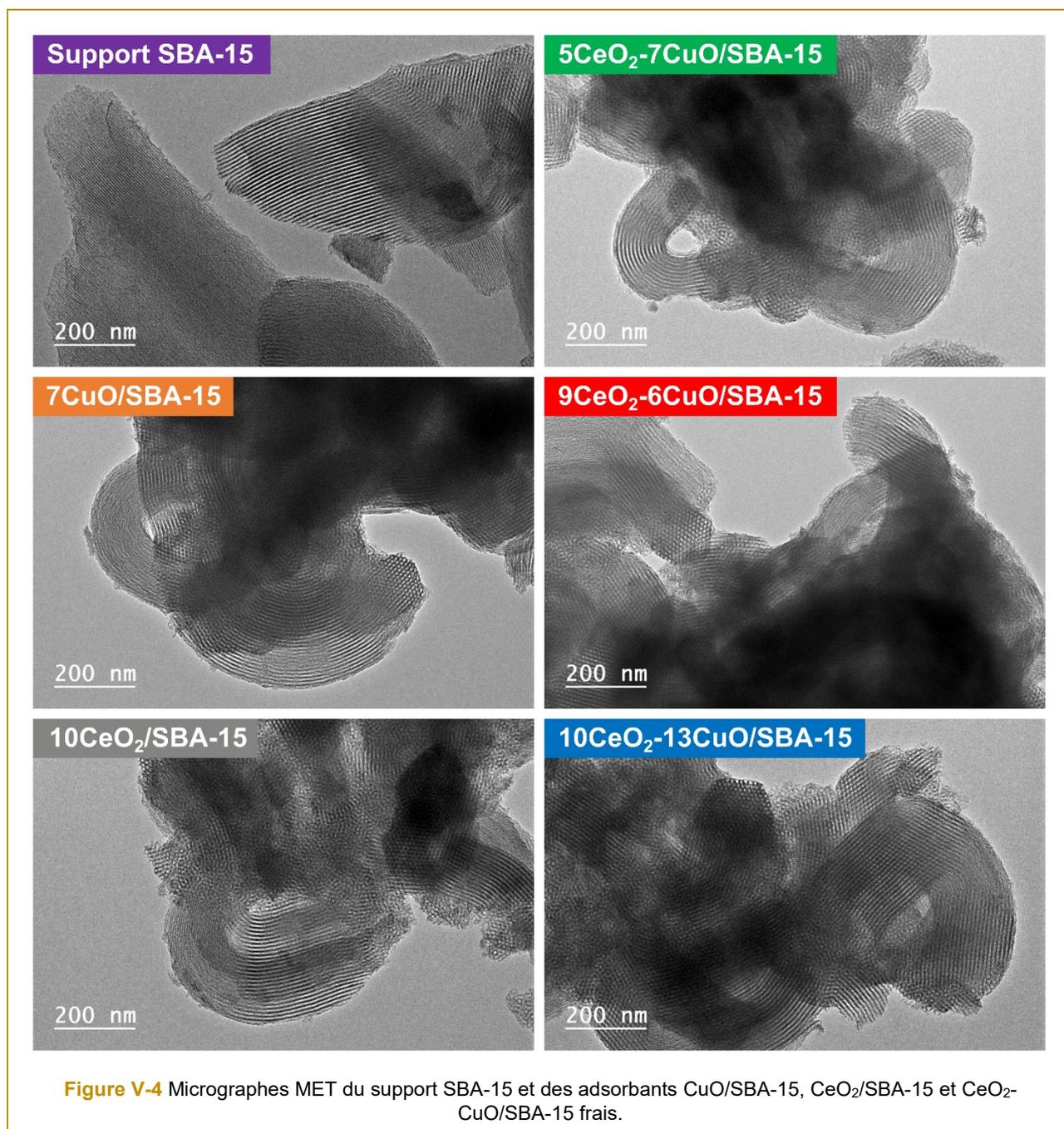
Le décalage de l'hystérèse des adsorbants synthétisés vers les basses pressions relatives P/P₀, montre que l'incorporation des oxydes métalliques entraîne une diminution de la taille des mésopores, diminution qui est d'autant plus importante que la teneur en CuO et CeO₂ est élevée, comme l'indique la distribution de la taille des pores en **Figure V-3** (en insertion) et les valeurs du diamètre moyen des pores reportées en **Tableau V-2**.

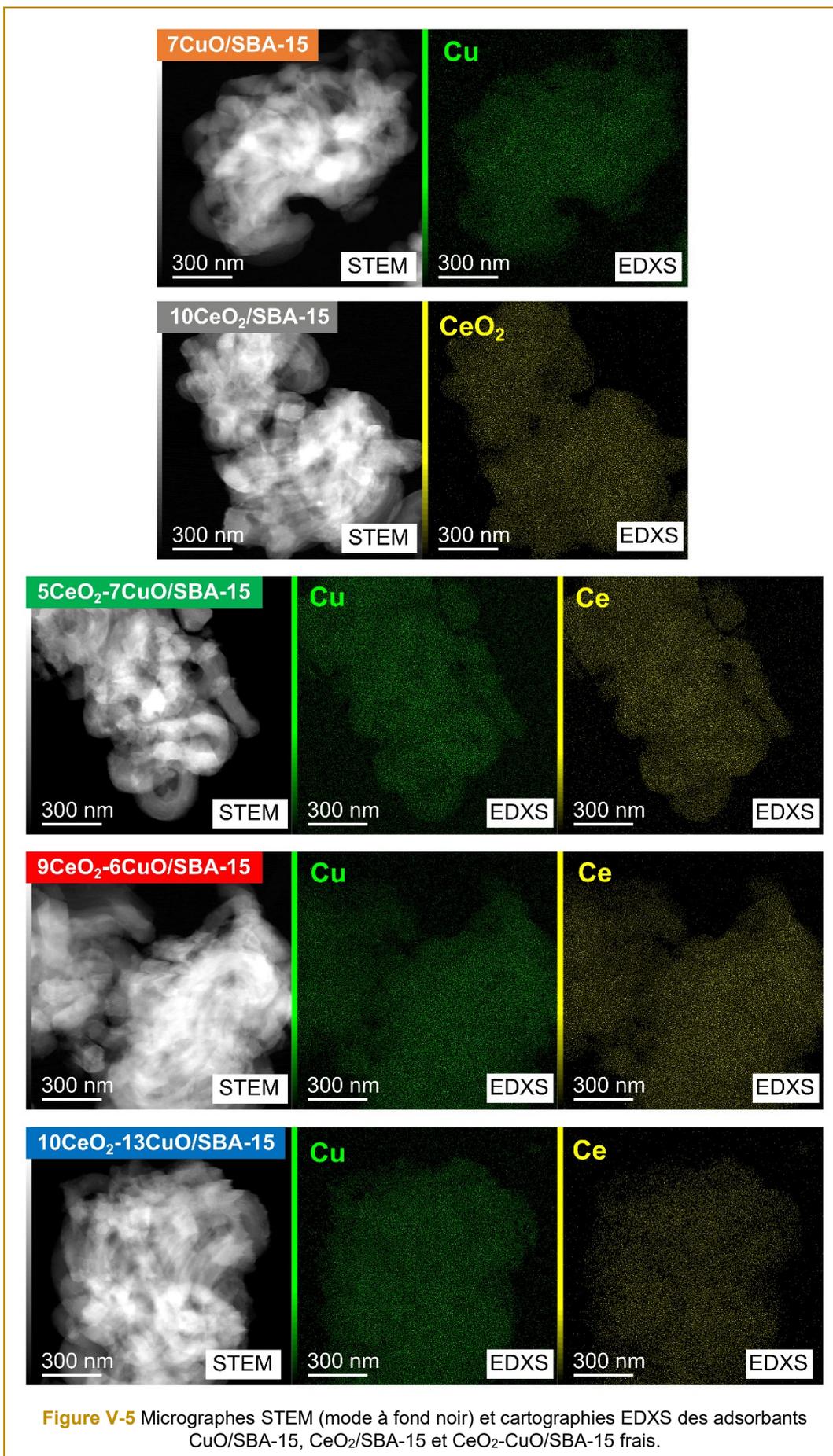
L'incorporation des oxydes métalliques entraîne également une diminution de la surface spécifique et des volumes micro. et mésoporeux (**Tableau V-2**), qui s'intensifie avec la densification des adsorbants et qui est liée à l'augmentation de la teneur totale en oxydes métalliques. La microporosité est la plus impactée par l'ajout de l'hétéroélément, avec une diminution qui s'élève à plus de 65 % pour le matériau le plus chargé en cuivre et en cérium (10CeO₂-13CuO/SBA-15). La diminution du volume mésoporeux atteint, quant-à-elle, au maximum 55 %. Cela est dû au remplissage de la porosité de la silice SBA-15 par les oxydes métalliques.

Des résultats similaires sont notés pour le matériau 10CeO₂/SBA-15, à savoir une texture poreuse du support également conservée après l'incorporation des 10 %mas. de CeO₂ mais une diminution de la surface spécifique et des volumes poreux par rapport à ceux de la silice SBA-15.

La caractérisation des adsorbants par microscopie électronique en transmission indique une dispersion homogène des espèces à base de cuivre et de cérium quelle que soit la teneur en élément ajouté. En effet, sur les clichés MET (**Figure V-4**) et STEM (**Figure V-5**) des adsorbants synthétisés, seule la mésostucture

ordonnée du support silicique SBA-15 est observée, avec la présence de canaux cylindriques rectilignes et parallèles, organisés en arrangement hexagonale en 2 dimensions (zones en "nid d'abeille"). L'absence visuelle de particules à base de cuivre et de cérium et l'homogénéité de la dispersion atomique du cuivre et du cérium sur les cartographies EDXS (**Figure V-5**), confirment le dépôt homogène de la phase active CuO et de CeO₂ sur le support silicique SBA-15.





D'après l'ensemble des caractérisations des adsorbants synthétisés à base de cuivre et de cérium, il s'avère que la technique d'imprégnation utilisée dans ce travail est parfaitement adaptée car le dépôt d'oxydes métalliques est uniforme sur toute la surface du support silicique SBA-15, quelle que soit la quantité d'élément ajoutée. Ce résultat est prometteur car nous avons pu constater précédemment que l'état de dispersion de la phase active à base de cuivre influence fortement la capacité de l'adsorbant à piéger SO₂ en phase gazeuse.

2. Conditions opératoires des tests DeSO_x

Les tests de désulfuration (tests DeSO_x) avec les cinq adsorbants à base de cuivre et/ou de cérium ont été effectués sur 20 cycles successifs d'adsorption de SO₂ et de régénération en présence de vapeur d'eau dans le flux gazeux soufré à traiter. Les cycles d'adsorption-régénération ont été réalisés selon les conditions suivantes :

- L'étape d'adsorption a été réalisée sur une durée de 10 800 s avec un flux gazeux soufré composé de 250 ppmv de SO₂, 10 %vol. d'O₂, 5 %vol. d'H₂O, dilués dans N₂ ;
- L'étape de régénération a été opérée en conditions réductrices avec un flux gazeux d'une composition de 0,5 %vol. d'H₂ dilué dans N₂ (jusqu'à détection de 5 ppmv de SO₂ en fin de régénération) ;
- Les étapes d'adsorption-régénération se sont déroulées en mode isotherme à des températures de 400 et 450 °C.

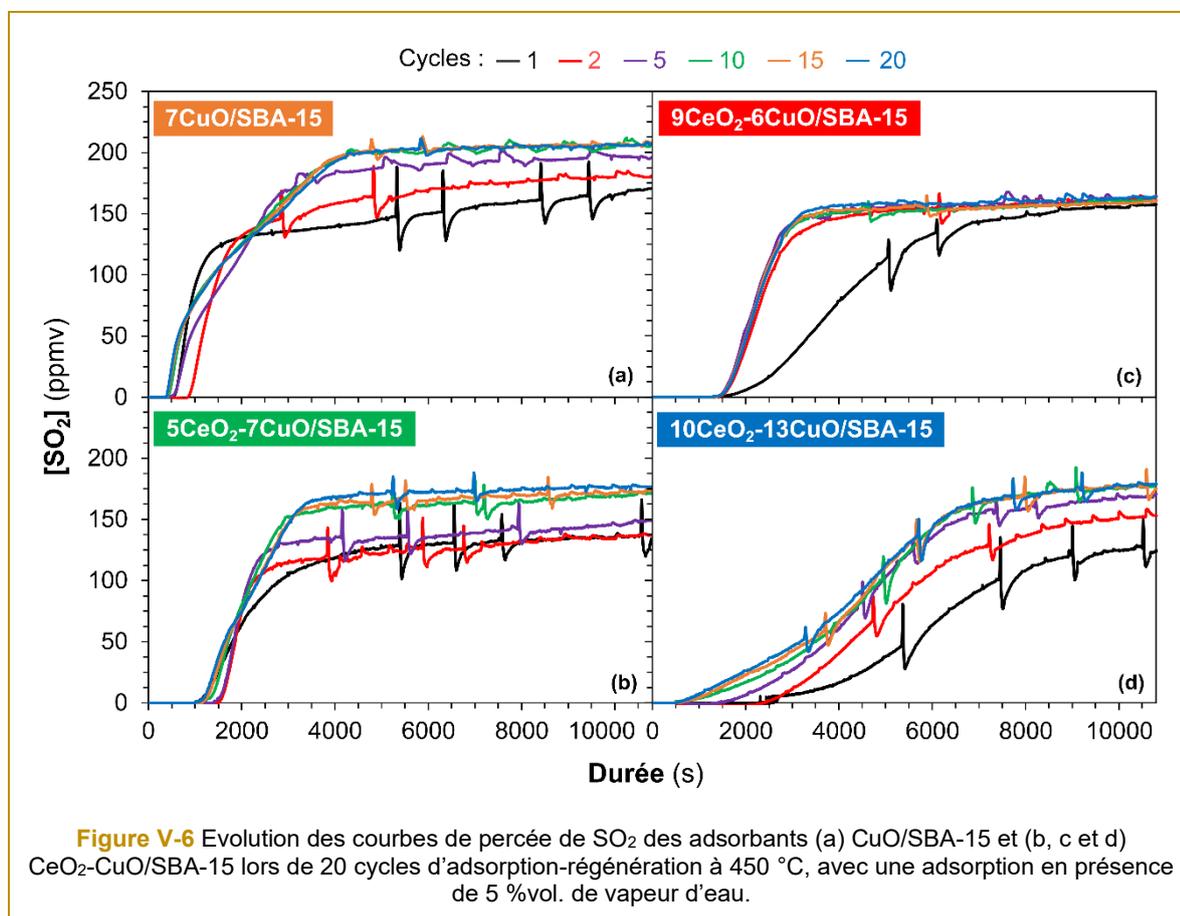
3. Impact de l'ajout de CeO₂ sur les capacités d'adsorption de SO₂ et de régénération du matériau CuO/SBA-15

3.1. Influence du rapport molaire Ce/Cu et de la teneur totale en oxydes métalliques

Afin d'évaluer l'influence de l'ajout de CeO₂ et de la teneur totale en oxydes métalliques, sur les capacités d'adsorption de SO₂ de CuO/SBA-15 et sa régénération, les matériaux 7CuO/SBA-15, 5CeO₂-7CuO/SBA-15, 9CeO₂-6CuO/SBA-15 et 10CeO₂-13CuO/SBA-15, de rapport molaire CeO₂/CuO respectivement de 0, 0,34, 0,68 et 0,36, ont été testés en DeSO_x sur 20 cycles d'adsorption-régénération selon les conditions opératoires présentées en **Section 2** et à une température de 450 °C. Cette température a été sélectionnée car elle permet d'accroître la réactivité de sulfatation de la phase active CuO en présence de vapeur d'eau (comme observé lors des études reportées dans les **Chapitres III** et **IV**). Les résultats sont présentés dans un premier temps, en terme de capacité à la percée vis-à-vis du piégeage de SO₂ (capacité à la percée) et dans un deuxième temps, en terme de capacité totale et de capacité de régénération des différents matériaux testés.

3.1.1. Courbes de percée et capacités d'adsorption de SO₂ à la percée

Les courbes de percée, obtenues au cours des essais sur 20 cycles, sont présentées sur la **Figure V-6**, pour les quatre adsorbants à base de CuO étudiés. Pour tous les cycles, l'adsorbant ne contenant pas d'oxyde de cérium (7CuO/SBA-15) présente les durées de palier (phase pendant laquelle aucune émission de SO₂ n'est observée) les plus courtes. Avec ce matériau, les émissions de SO₂ en fin d'étape d'adsorption sont les plus élevées, proches des 200 ppmv dès le cycle 5 (**Figure V-6a**). En comparant les courbes de percée des trois adsorbants ayant la même quantité de CuO, les 7CuO/SBA-15, 5CeO₂-7CuO/SBA-15 et 9CeO₂-6CuO/SBA-15 sur les 20 cycles (**Figure V-6a, b et c**), il est constaté dans un premier temps, qu'en présence d'oxyde de cérium, les durées de palier sont plus importantes et augmentent avec la teneur en CeO₂ ajouté.

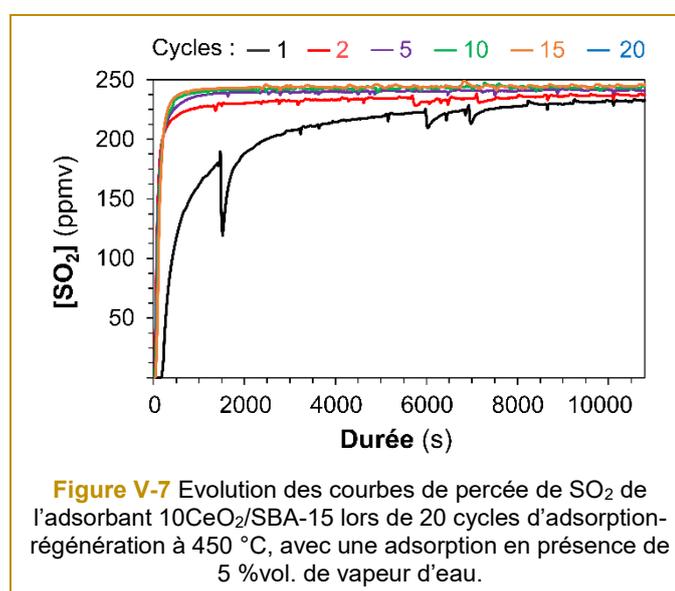


Celles-ci restent stables au cours des cycles pour l'adsorbant 9CeO₂-6CuO/SBA-15. Les émissions de SO₂ en fin d'étape d'adsorption, quant-à-elles diminuent avec la teneur en CeO₂, avec des valeurs au cycle 20 de 210, 175 et 165 ppmv, pour respectivement les matériaux 7CuO/SBA-15, 5CeO₂-7CuO/SBA-15 et 9CeO₂-6CuO/SBA-15. Nous pouvons donc constater, dans un premier temps, que l'oxyde de cérium ajouté a un effet promoteur notable vis-à-vis de l'oxydation de SO₂ en SO₃, qui est la première étape dans le piégeage de SO₂. En effet, au sein de la structure de CeO₂ de type fluorine (CaF₂, groupe d'espace *Fm-3m*), les ions

Ce^{4+} peuvent se réduire de manière réversible en ions Ce^{3+} de par le double degré d'oxydation de l'élément cérium +III et +IV. Cette réduction réversible des ions cérium permet ainsi le passage aisé de la forme stœchiométrique CeO_2 à la forme non stœchiométrique CeO_{2-x} et inversement. Cette modification de la stœchiométrie de l'oxyde de cérium est directement reliée à la formation de lacunes d'oxygène et rend les oxygènes du réseau très mobiles et donc très disponibles pour les processus catalytiques d'oxydation [16]. Cet oxyde, caractérisé par d'excellentes propriétés d'oxydo-réduction, présente donc une facilité à échanger de l'oxygène avec le milieu extérieur. Il possède une capacité de stockage de l'oxygène exceptionnelle, couplée à une très grande mobilité de l'oxygène dans sa structure cristalline, ce qui lui permet ainsi, de servir de « réservoir à oxygène », pour la réaction d'oxydation de SO_2 en SO_3 et donc le piégeage de SO_2 sous forme de sulfate.

Pour les adsorbants de teneurs en CuO similaires, les $7CuO/SBA-15$, $5CeO_2-7CuO/SBA-15$ et $9CeO_2-6CuO/SBA-15$, l'augmentation de la durée du palier et la baisse des émissions de SO_2 en fin d'étape d'adsorption lorsque la teneur en CeO_2 augmente, pourraient être également dues au piégeage de SO_2 par CeO_2 lui-même, en complément de la sulfatation de la phase active à base de cuivre. En effet, des travaux sur un matériau à base d'oxyde de cérium déposé sur silice KIT-6 [4] ont montré que l'oxyde de cérium supporté était également capable de piéger SO_2 et qu'un effet de synergie existait entre le cuivre et le cérium.

Dans ce travail de thèse, un matériau de « référence » à base d'oxyde de cérium sur silice SBA-15 ($10CeO_2/SBA-15$) a donc également été synthétisé et soumis aux 20 cycles d'adsorption-régénération, afin de déterminer le rôle intrinsèque de CeO_2 dans l'élimination de SO_2 présent dans le mélange gazeux à traiter, dans les conditions opératoires définies précédemment. Les courbes de percée de $10CeO_2/SBA-15$ présentées sur la **Figure V-7** indiquent que ce matériau présente une capacité d'oxydation et de piégeage de SO_2 notable uniquement au cours de la première adsorption (cycle 1) et que lors des cycles suivants, cette capacité est fortement réduite, voire quasiment proche de 0.

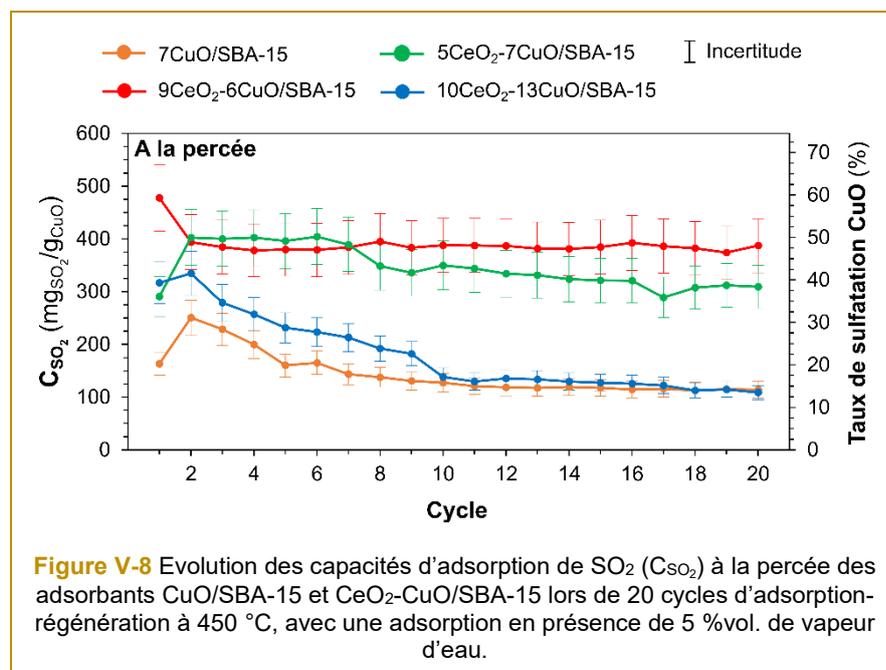


En effet, à partir du cycle 2, la percée de SO₂ est immédiate dès le début de la phase d'adsorption et les émissions de SO₂ atteignent très rapidement une valeur stable très élevée qui se rapproche au cours des cycles, de la concentration en SO₂ injecté de 250 ppmv, à savoir des valeurs qui augmentent de 235 ppmv environ pour le cycle 2, à 245 ppmv dès le cycle 7. Cela traduit l'inefficacité du matériau 10CeO₂/SBA-15, tant pour l'oxydation que pour le piégeage de SO₂ à partir du cycle 2. Cette désactivation de l'oxyde de cérium vis-à-vis de l'élimination de SO₂ est due à un problème de régénération du matériau. En effet, les sulfates de cérium formés au cours de la première adsorption (cycle 1), ne sont pas décomposables dans les conditions de régénération utilisées dans cette étude. Ces conditions ont en effet été optimisées lors des travaux précédents [17] pour la régénération des matériaux à base de cuivre. Lors de la régénération sous H₂ (0,5 %vol.) à 450 °C du matériau 10CeO₂/SBA-15, aucune émission de SO₂ n'est effectivement observée, ce qui indique que les sulfates de cérium formés au cours du cycle 1, ne sont pas décomposés lors de la régénération. Les sulfates de cérium étant plus stables que les sulfates de cuivre, ils nécessitent des températures de régénération plus élevées. Ces sulfates de cérium, mis en évidence lors de la caractérisation par DRX des matériaux à base de cuivre et de cérium après tests (résultats présentés ultérieurement dans ce chapitre en **Section 4.1, Figure V-15**) sont probablement localisés en surface des particules de phase active CeO₂ et en bloquent l'accès, ce qui explique la désactivation observée du matériau 10CeO₂/SBA-15 dès le cycle 2. Pour décomposer ces sulfates de cérium, une des solutions serait d'augmenter la température de la phase de régénération (supérieure à 600 °C sous 0,5 %vol. d'H₂ dans N₂). Toutefois, des températures de régénération trop élevées se sont révélées être néfastes pour l'état de dispersion et donc les performances en DeSO_x de CuO sur silice SBA-15 au cours des cycles, avec une forte migration/coalescence des espèces à base de cuivre observée après un traitement de régénération à 600°C sous H₂ (0,5%vol.) [18]. C'est pourquoi, dans le cadre de cette étude pour les matériaux contenant les deux hétéroéléments Cu et Ce, nous avons fait le choix de réaliser la régénération à des températures ne dépassant pas 450°C, température permettant de limiter en effet le phénomène d'agglomération de la phase active à base de cuivre [17]. Cette phase active a en effet été privilégiée car c'est sans doute la plus performante en DeSO_x. Dans les conditions de régénération de cette étude, sur les matériaux 5CeO₂-7CuO/SBA-15, 9CeO₂-6CuO/SBA-15 et 10CeO₂-13CuOSBA-15, les sulfates de cérium ainsi formés au cours des phases d'adsorption, ne sont pas décomposés lors de la régénération, comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, lors de la caractérisation des adsorbants après tests (**Section 3**).

Il est donc évident que l'ajout de CeO₂ présente un double avantage : il stabilise l'adsorbant vis-à-vis de ses performances en piégeage de SO₂ même en présence de vapeur d'eau et de plus, il augmente considérablement ses capacités de piégeage, comme l'indique la **Figure V-8**, sur laquelle est représentée l'évolution des capacités à la percée en fonction du nombre de cycles des quatre adsorbants 7CuO/SBA-15, 5CeO₂-7CuO/SBA-15, 9CeO₂-6CuO/SBA-15 et 10CeO₂-13CuOSBA-15. Cette capacité à la percée (appelée également capacité « dynamique ») qui correspond à la sulfatation des sites actifs les plus facilement accessibles, c'est-à-dire les sites de surface, est exprimée en mg de SO₂ par gramme de CuO. En effet, la

sulfatation du cérium, à priori, n'a lieu qu'au cycle 1 et il est donc considéré qu'à partir du cycle 2, les sites de cérium sulfatés non régénérés, ne sont donc plus actifs vis-à-vis du piégeage de SO_2 et que seuls les sites à base de cuivre se sulfatent, au vu des résultats obtenus sur le matériau $10\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$ (**Figure V-7**).

Ainsi sur la **Figure V-8**, en analysant l'évolution des capacités à la percée des trois adsorbants 7CuO/SBA-15 , $5\text{CeO}_2-7\text{CuO/SBA-15}$ et $9\text{CeO}_2-6\text{CuO/SBA-15}$, deux résultats majeurs sont notables, à savoir une augmentation très importante de la capacité à la percée en présence de cérium et une stabilité de l'adsorbant accrue. En effet, la capacité à la percée de l'adsorbant de référence sans cérium, 7CuO/SBA-15 , diminue progressivement au cours des cycles, d'une valeur maximale atteinte de $240 \text{ mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{CuO}}$ au cycle 2, à une valeur stabilisée de $110 \text{ mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{CuO}}$ à partir du cycle 12. Cette diminution de capacité de 54 % entre le cycle 2 et le cycle 12, est liée à la migration et à la coalescence au cours des cycles de la phase active CuO en particules de plus grande taille, identifiables sur les clichés MET, STEM et EDXS du cuivre (discutés en **Section 4**). Ce phénomène d'agglomération, fortement augmenté avec la température et la présence de vapeur d'eau (**Chapitres III et IV**), génère ainsi une réduction de la réactivité de la phase active par une diminution des espèces de cuivre de surface, très actives dans les réactions d'adsorption (oxydation et chimisorption de SO_2). Sur ce matériau, 7CuO/SBA-15 , le gain de capacité entre le cycle 1 et 2 de 160 à $240 \text{ mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{CuO}}$ s'explique par un changement de la nature des sites actifs suite au premier traitement de régénération sous H_2 , entraînant l'apparition d'espèces $\text{Cu}^+-\text{O}-\text{Si}$ de réactivité plus élevée vis-à-vis de la réaction d'oxydation de SO_2 en SO_3 par rapport à celle des $\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Si}$ (CuO) [**18,19**], comme l'atteste les résultats de DRX discutés en **Section 4.1**.



En présence de cérium (adsorbants $5\text{CeO}_2\text{-7CuO/SBA-15}$, $9\text{CeO}_2\text{-6CuO/SBA-15}$, de rapport molaire Ce/Cu de 0,34 et 0,68 respectivement), les capacités sont beaucoup plus élevées que celles de 7CuO/SBA-15 et atteignent des valeurs maximales de $400 \text{ mgSO}_2/\text{gCuO}$ au cycle 2 pour les deux adsorbants, contre $240 \text{ mgSO}_2/\text{gCuO}$ pour 7CuO/SBA-15 , soit un gain de capacité très important de 67 % par rapport à l'adsorbant sans cérium et ce, avec quasiment la même quantité de CuO pour ces trois matériaux. Il est donc clairement évident qu'il y a un effet de synergie entre le cuivre et le cérium vis-à-vis de l'adsorption de SO_2 , phénomène déjà observé avec ces deux hétéroéléments lors de travaux précédents en DeSOx sur un support silicique de type KIT-6 [4]. Dans la littérature, des études soulignent également que la combinaison des deux oxydes CuO et CeO_2 peut conduire à la formation d'oxydes mixtes de type CuO-CeO₂ dont les propriétés catalytiques, par un effet de synergie, peuvent être supérieures à celles des oxydes seuls [20–22]. Cette synergie peut s'expliquer par la coexistence des deux couples redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ et une synergie d'échanges d'électrons entre les deux oxydes CuO et CeO_2 , qui vont ainsi faciliter la réduction des ions Cu^{2+} en ions Cu^+ par le passage aisé des ions Ce^{3+} en ions Ce^{4+} , les espèces Cu^+ étant plus actives en DeSOx [23–26]. Couplée au fait que CeO_2 soit un « réservoir à oxygène », cette synergie Cu-Ce permet ainsi d'augmenter le pouvoir oxydant des espèces actives à base de cuivre, vis-à-vis de l'oxydation de SO_2 en SO_3 , étape préliminaire dans le processus de piégeage de SO_2 . Cette augmentation de l'activité catalytique de CuO en présence de CeO_2 a déjà été observée précédemment pour d'autres applications comme l'oxydation catalytique des hydrocarbures, des Composés Organiques Volatiles [20] et notamment vis-à-vis de l'oxydation catalytique du CO étudiée par Tang *et al.* [22]. Cet effet de synergie est possible même si une faible partie de l'oxyde de cérium est sulfaté dans le cadre de ces essais, au vu des résultats prometteurs obtenus.

Si nous comparons les évolutions des capacités à la percée des deux matériaux à base de cuivre et de cérium, à savoir les deux adsorbants $5\text{CeO}_2\text{-7CuO/SBA-15}$, $9\text{CeO}_2\text{-6CuO/SBA-15}$ de la **Figure V-8**, une diminution des capacités de $400 \text{ mgSO}_2/\text{gCuO}$ au cycle 7 à $310 \text{ mgSO}_2/\text{gCuO}$ au cycle 20, est observée avec l'adsorbant $5\text{CeO}_2\text{-7CuO/SBA-15}$ qui possède le rapport Ce/Cu le plus faible de 0,34. Cet adsorbant, comme nous avons pu le voir précédemment sur les courbes de percée, se désactive donc au cours des cycles. En revanche, pour l'adsorbant ayant le rapport Ce/Cu le plus élevé de 0,68 ($9\text{CeO}_2\text{-6CuO/SBA-15}$), la capacité à la percée est stable et proche des $400 \text{ mgSO}_2/\text{gCuO}$ au cours de la totalité de l'essai de 20 cycles. Ce matériau ne se désactive donc pas au cours des cycles en présence de vapeur d'eau. Cette stabilité de capacité à la percée au cours des cycles est probablement due, en grande partie, à une stabilisation de l'état de dispersion de la phase active CuO en présence de CeO_2 sur ce matériau, comme l'attestent les analyses DRX, MET, STEM et EDXS du cuivre présentées dans la suite de ce chapitre (**Sections 4.1 et 4.2**). La présence de CeO_2 permet effectivement de stabiliser l'état de dispersion des particules à base de cuivre, comme l'a observé Alvarez *et al.* [5] sur deux catalyseurs CuCe/SiO_2 (Aerosil 130) et Cu/SiO_2 . Il montre en effet que sur Cu/SiO_2 , il y a formation de particules de CuO, contrairement au catalyseur CuCe/SiO_2 qui limite leur formation. Skårman *et*

al. ont également montré que la présence de CeO₂ empêche l'agglomération des particules à base de cuivre, sur des poudres nanocomposites d'oxydes mixtes CuO_x/CeO₂ [21].

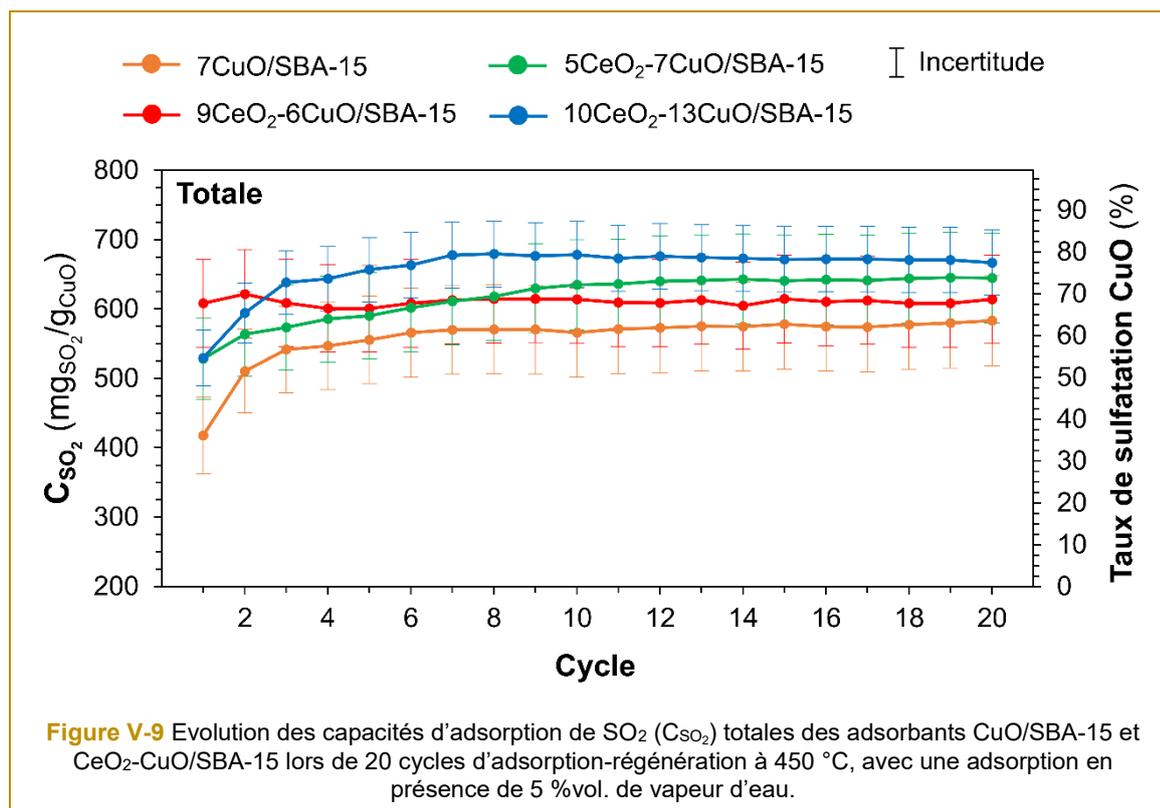
La désactivation observée avec 5CeO₂-7CuO/SBA-15 peut être attribuée à une quantité de CeO₂ insuffisante pour maintenir la bonne dispersion de la phase active CuO et empêcher son agglomération, comme le montrent les analyses DRX, MET, STEM et EDXS du cuivre, discutées en **Sections 4.1 et 4.2**. Tang et al. ont en effet montré que la quantité de métal impacte fortement [22] les interactions entre CeO₂ et CuO et donc l'état de dispersion et les propriétés redox de ces oxydes mixtes, responsables de leurs performances catalytiques.

L'influence de la quantité totale d'oxydes déposés sur le support silicique est également étudiée avec la comparaison des performances des deux adsorbants 5CeO₂-7CuO/SBA-15 et 10CeO₂-13CuO/SBA-15, de rapports molaires quasi équivalents et égaux respectivement à 0,34 et 0,36. La capacité à la percée obtenue avec le matériau le plus chargé en éléments Cu et Ce, le 10CeO₂-13CuO/SBA-15 (teneur totale en oxydes de 23 %mas.) diminue progressivement au cours des 20 cycles, d'une valeur de 330 mgSO₂/gCuO au cycle 2, valeur proche mais légèrement inférieure à celles obtenues avec les deux autres matériaux contenant du cérium (**Figure V-8**), à 110 mgSO₂/gCuO au cycle 20, qui correspond à 67 % de baisse. Cette baisse est beaucoup plus importante que celle observée avec l'adsorbant contenant moins de cuivre et de cérium mais avec le même rapport Ce/Cu (5CeO₂-7CuO/SBA-15), baisse qui n'atteint que 22 % au bout de 20 cycles. Ce comportement peut être expliqué par l'accentuation du phénomène de migration/coalescence de la phase active à base de cuivre, avec l'augmentation de la teneur totale en oxydes métalliques CuO et CeO₂ déposé sur la support silicique SBA-15, comme en témoignent les analyses DRX et EDXS de ces matériaux, présentées en **Sections 4.1 et 4.2**.

De par les observations précédentes, sont mis en évidence, l'existence d'un rapport molaire Ce/Cu et d'une teneur totale en oxydes métalliques optimaux qui permettent de garantir, même en présence de vapeur d'eau dans le mélange gazeux à traiter, un bon état de dispersion des oxydes CuO et CeO₂ (voir **Sections 4.1 et 4.2**) et une capacité d'adsorption de SO₂ élevée au cours des cycles, du fait d'un effet de synergie entre CuO et CeO₂ vis-à-vis de l'oxydation de SO₂ et de son adsorption. Le rapport molaire Ce/Cu optimal est proche de 0,68, avec une teneur totale en oxydes métalliques proche de la dizaine de pourcentages massiques. Ces constatations ont également été émises par Astudillo *et al.* [7] qui ont pu déterminer que l'activité d'oxydation de CO d'un catalyseur CuO-CeO₂ supporté sur SiO₂ (i.e. Aerosil 200) est optimale pour un rapport molaire CeO₂/CuO de 1 et une teneur totale en oxydes de 10 %mas..

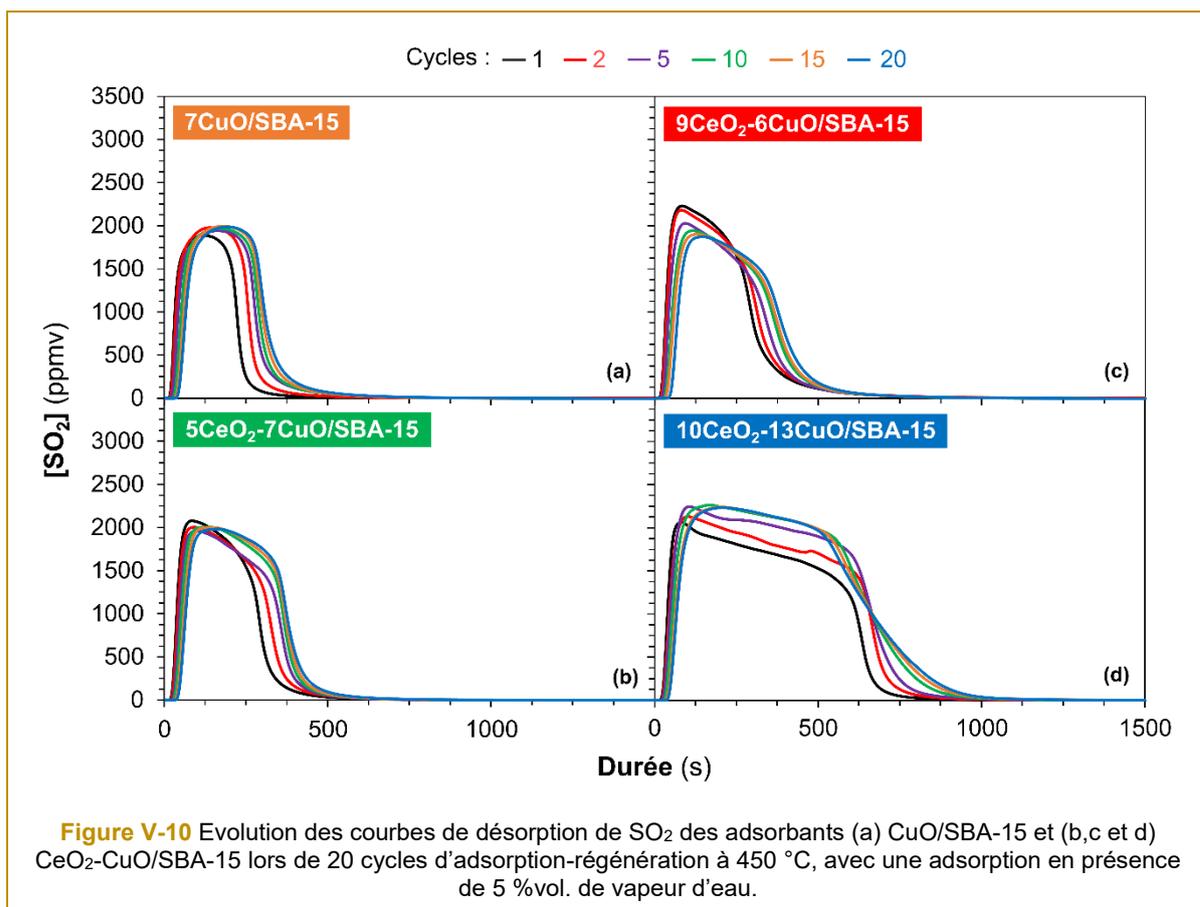
3.1.2. Courbes de désorption et capacités d'adsorption totales de SO₂

Les capacités totales sont obtenues en intégrant les courbes de régénération de SO_2 et correspondent donc aux capacités de la phase active à base de cuivre uniquement, étant donné que les sulfates de cérium formés ne sont pas décomposables sous atmosphère réductrice à $450\text{ }^\circ\text{C}$. Elles sont donc exprimées en milligramme de SO_2 par gramme de CuO . Les capacités totales pour les trois matériaux contenant du cérium (**Figure V-9**), sont relativement similaires et comprises entre 620 et $680\text{ mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{CuO}}$ au cycle 20, qui correspondent à environ 70 % de taux de sulfatation de la phase active CuO , si nous tenons compte de la marge d'erreur sur ces valeurs.



Ces capacités totales sont relativement élevées pour les matériaux contenant du cérium et sont plus importantes que celles obtenues avec l'adsorbant 7CuO/SBA-15 ($550\text{ mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{CuO}}$ au cycle 20). L'effet de synergie cuivre/cérium est visible également sur les capacités totales. Le doublement du rapport molaire CeO_2/CuO entraîne également une stabilisation plus rapide de la capacité totale, qui est stable dès le cycle 1 pour le matériau ayant le rapport molaire CeO_2/CuO le plus élevé de 0,68 ($9\text{CeO}_2\text{-6CuO/SBA-15}$), alors que cette stabilisation n'a lieu qu'à partir du cycle 10 et 7, pour respectivement les adsorbants $5\text{CeO}_2\text{-7CuO/SBA-15}$ et $10\text{CeO}_2\text{-13CuO/SBA-15}$ (de rapport CeO_2/CuO proche de 0,35). Ce constat peut être expliqué par une interaction plus forte entre le cuivre et le cérium pour le matériau $9\text{CeO}_2\text{-6CuO/SBA-15}$, qui maintient donc un état de dispersion du cuivre optimal dès le début des expériences, comme discutées précédemment.

Les courbes de régénération (**Figure V-10**) révèlent un profil d'émission de SO_2 différent, selon que les adsorbants contiennent ou non du cérium. En effet, pour tous les matériaux contenant du cérium, un pic d'émissions de SO_2 est observé pendant les 200 premières secondes de l'étape de régénération, qui correspond probablement à une décomposition des sulfates de cuivre de surface préalablement formés [18]. Les sites à base de cuivre de surface se trouveraient être plus nombreux en présence de CeO_2 , qui améliore probablement l'état de dispersion du cuivre, comme dit précédemment.

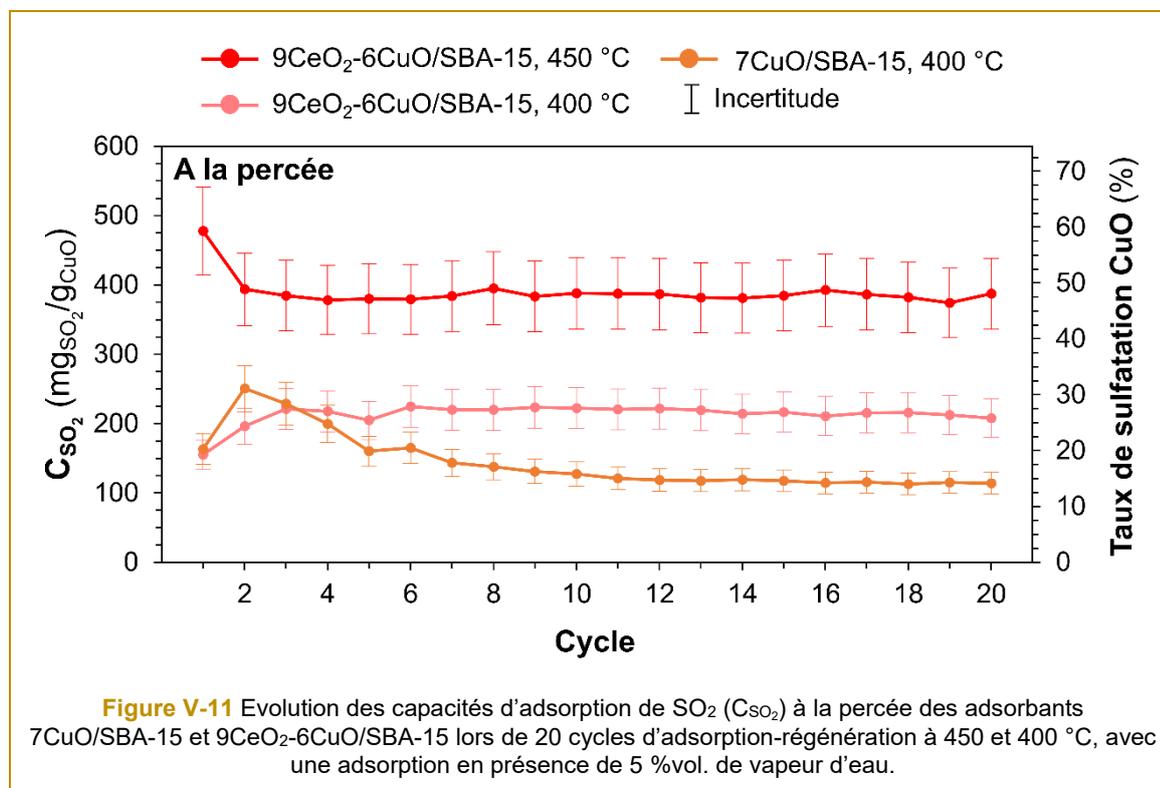


3.2. Influence de la température

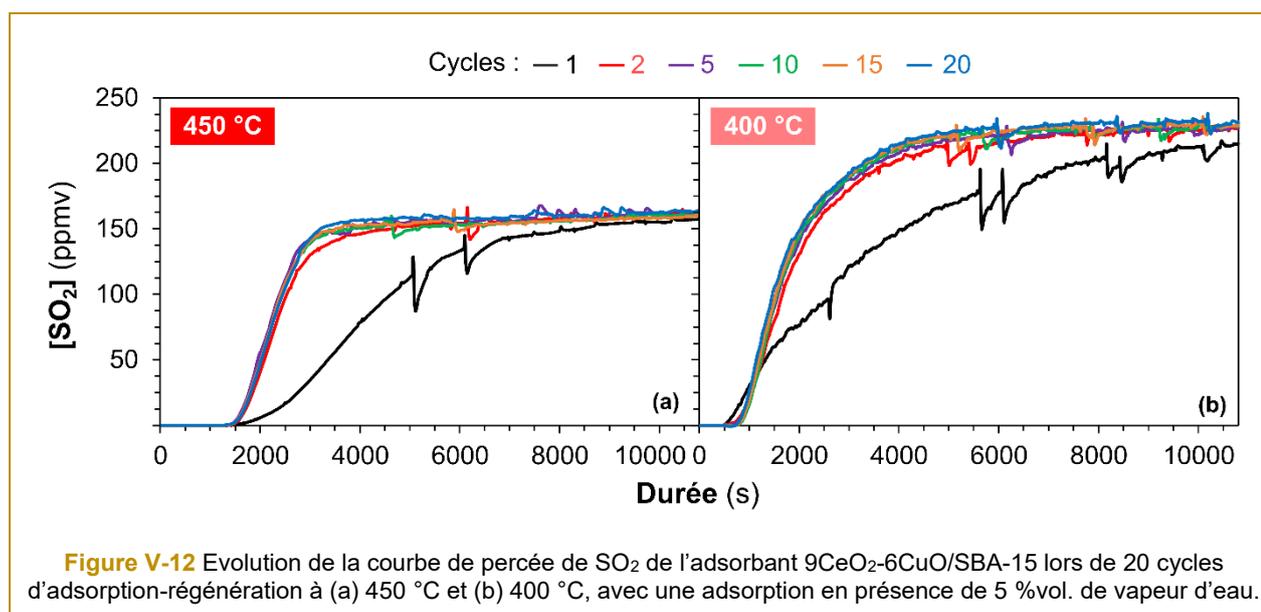
L'adsorbant $9\text{CeO}_2\text{-6CuO/SBA-15}$, qui se révèle être le plus performant, a été utilisé pour étudier l'influence de la température de fonctionnement. Un test DeSO_x à $400\text{ }^\circ\text{C}$ a été effectué sur 20 cycles d'adsorption-régénération, afin d'évaluer si l'effet de synergie entre le cuivre et le cérium, qui améliore les performances et la stabilité de l'adsorbant CuO/SBA-15 , est également observable à plus basse température.

Les capacités d'adsorption de SO_2 à la percée obtenue sont plus faibles à $400\text{ }^\circ\text{C}$ qu'à $450\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figure V-11**), comme déjà vu précédemment au **Chapitre III (Figure III-13)** pour un adsorbant à base de cuivre seul (à 16 %mas. de CuO). Elles sont divisées par 2 environ, passant de $400\text{ mgSO}_2/\text{gCuO}$ à $450\text{ }^\circ\text{C}$ à $210\text{ mgSO}_2/\text{gCuO}$ à $400\text{ }^\circ\text{C}$. Comme attendu, la diminution de la température conduit à une réactivité de la phase active à base

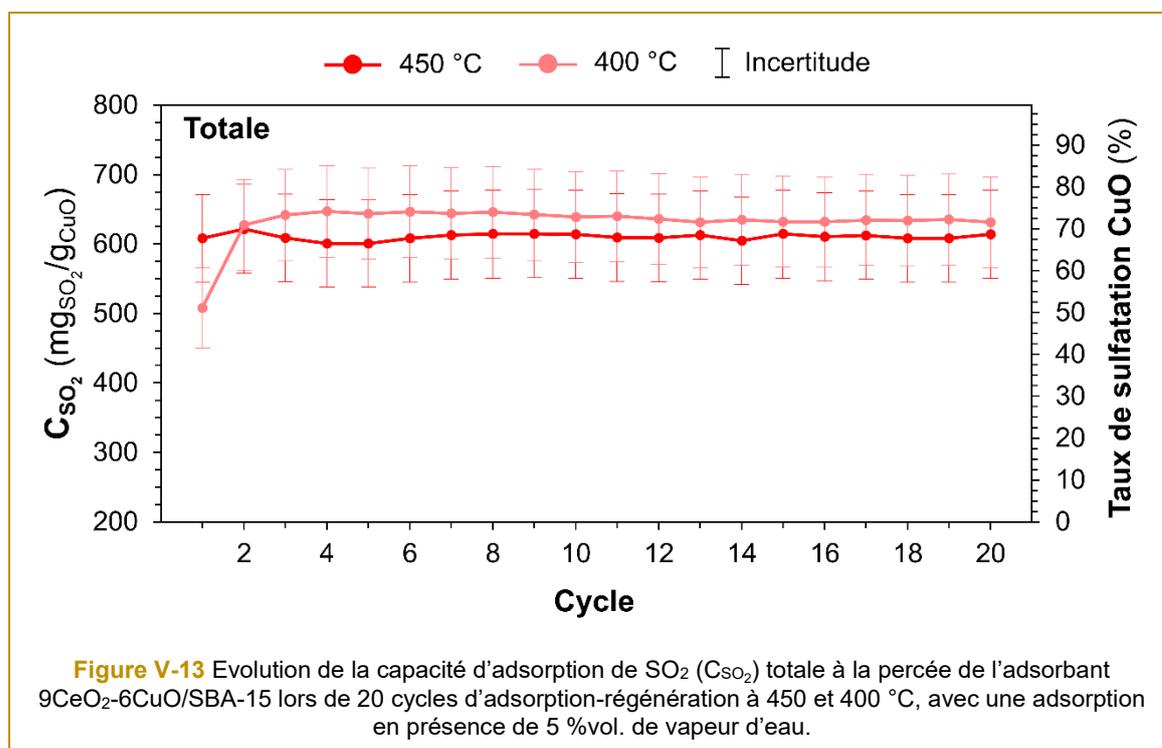
de cuivre vis-à-vis de l'oxydation de SO_2 plus faible. Celle-ci se traduit par un niveau des émissions de SO_2 en fin de phase d'adsorption plus élevées à 400 °C (230 ppmv) qu'à 450 °C (150 ppmv) (**Figure V-12**).



Les courbes de percées obtenues pour les essais à 400 et 450 °C avec l'adsorbant $9\text{CeO}_2\text{-}6\text{CuO/SBA-15}$ sont présentées en **Figure V-12**. Comme à 450 °C , les courbes de percée se superposent à 400 °C , à partir du cycle 2, ce qui indique des performances stables du matériau, même à plus basse température.



Les capacités totales sont similaires aux deux températures, proches de $625 \text{ mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{CuO}}$ (**Figure V-13**). En effet, même si la réactivité de la phase active à base de cuivre vis-à-vis de l'adsorption de SO_2 est plus faible à 400°C qu'à 450°C , pour cette faible teneur en CuO (7 %mas.), la durée de la phase d'adsorption (10 800 s) est suffisamment longue pour sulfater la plupart des sites à base de cuivre (70 % de taux de sulfatation de CuO).



Les courbes de désorption indiquent un comportement légèrement différent entre une régénération à 400 et 450°C (**Figure V-14**). Le profil des courbes est en effet différent, avec une absence du pic d'émissions de SO_2 en début de régénération (avant 200 s) à 400°C , pic qui est dû à la décomposition rapide des sulfates de cuivre de surface. A cette température plus basse, la réactivité de décomposition des sulfates est en effet moins élevée.

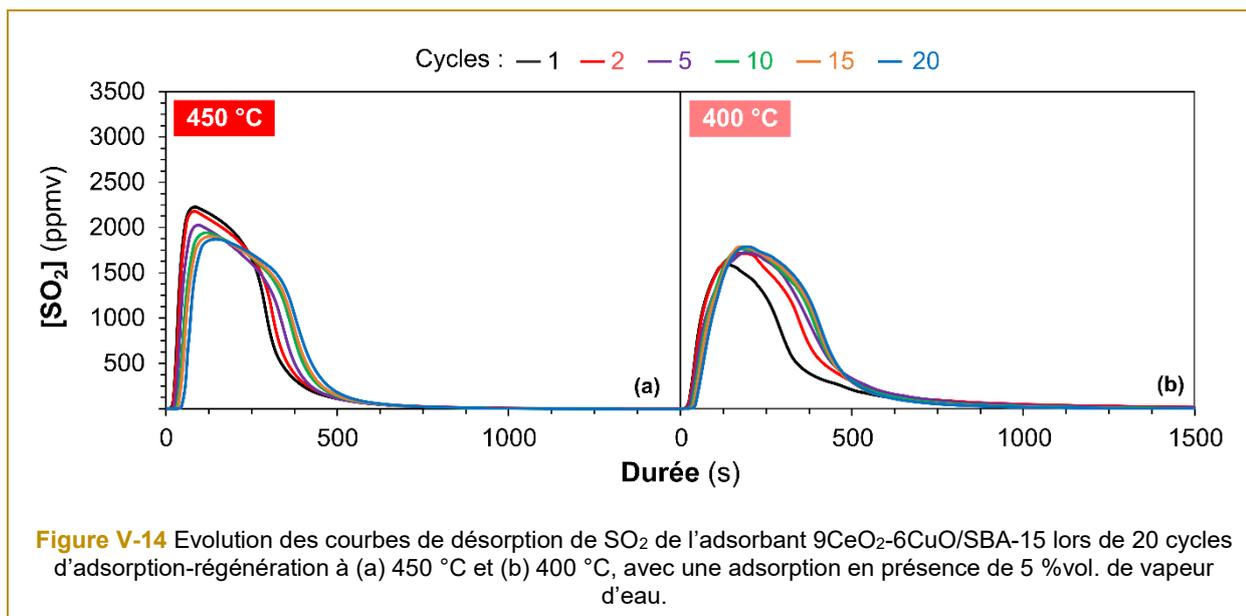


Figure V-14 Evolution des courbes de désorption de SO_2 de l'adsorbant $9\text{CeO}_2\text{-6CuO/SBA-15}$ lors de 20 cycles d'adsorption-régénération à (a) 450 °C et (b) 400 °C , avec une adsorption en présence de 5 %vol. de vapeur d'eau.

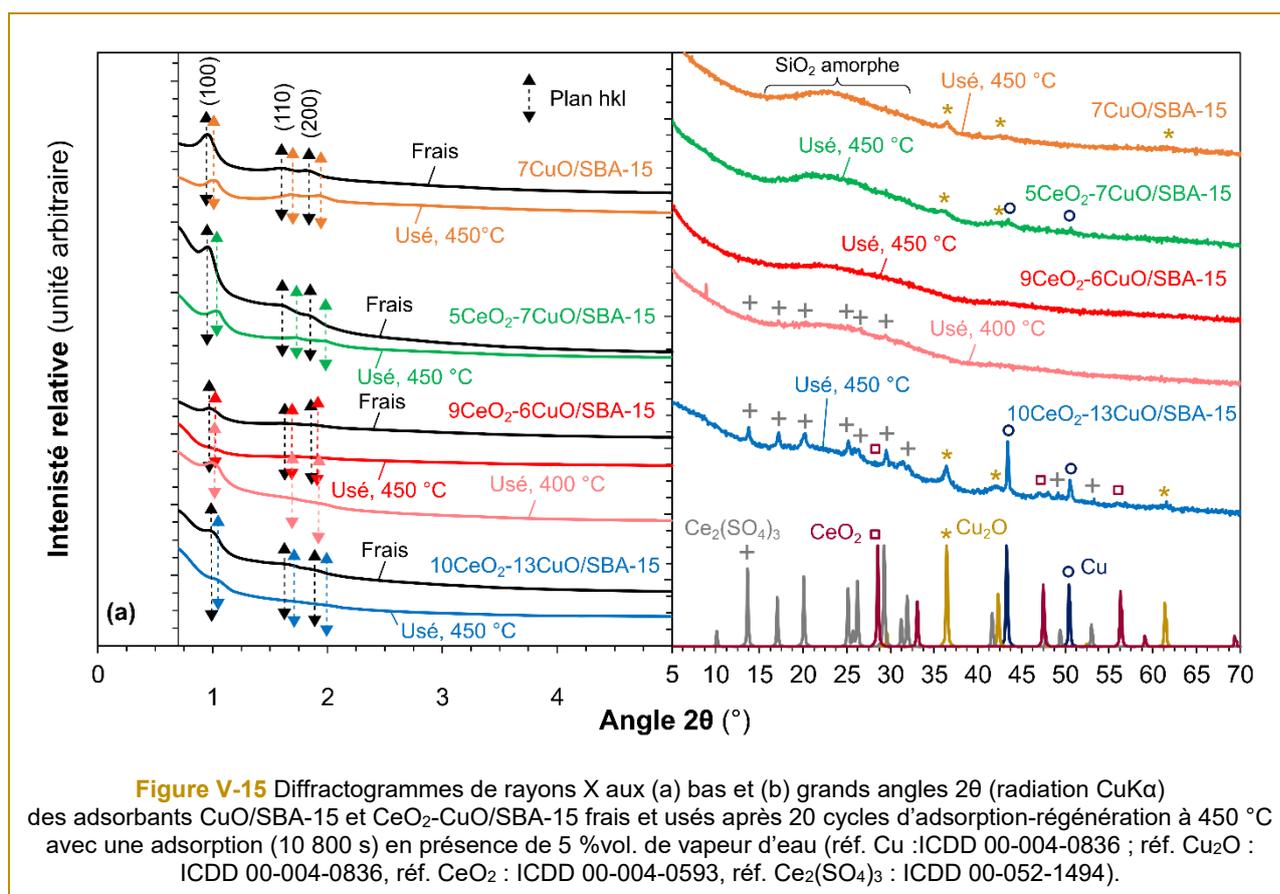
Cet essai à 400 °C a donc permis de voir que les bénéfices apportés par l'hétéroélément cérium sur les performances en désulfuration de l'adsorbant CuO/SBA-15 sont conservés même à plus basse température (inférieure à 450 °C), apportant ainsi un avantage dans l'obtention d'un procédé de désulfuration moins énergivore. La synergie entre le cuivre et le cérium est également conservée, en effet les capacités d'adsorption de SO_2 à la percée restent supérieures à celles de l'adsorbant 7CuO/SBA-15 testé à 450 °C .

4. Caractérisations structurales et texturales des adsorbants après tests DeSO_x

Les adsorbants 7CuO/SBA-15 , $5\text{CeO}_2\text{-7CuO/SBA-15}$, $9\text{CeO}_2\text{-6CuO/SBA-15}$ et $10\text{CeO}_2\text{-13CuO/SBA-15}$ ont été caractérisés après tests DeSO_x à 400 et 450 °C par DRX, MET, STEM, EDXS et manométrie de physisorption de N_2 .

4.1. Analyses en DRX

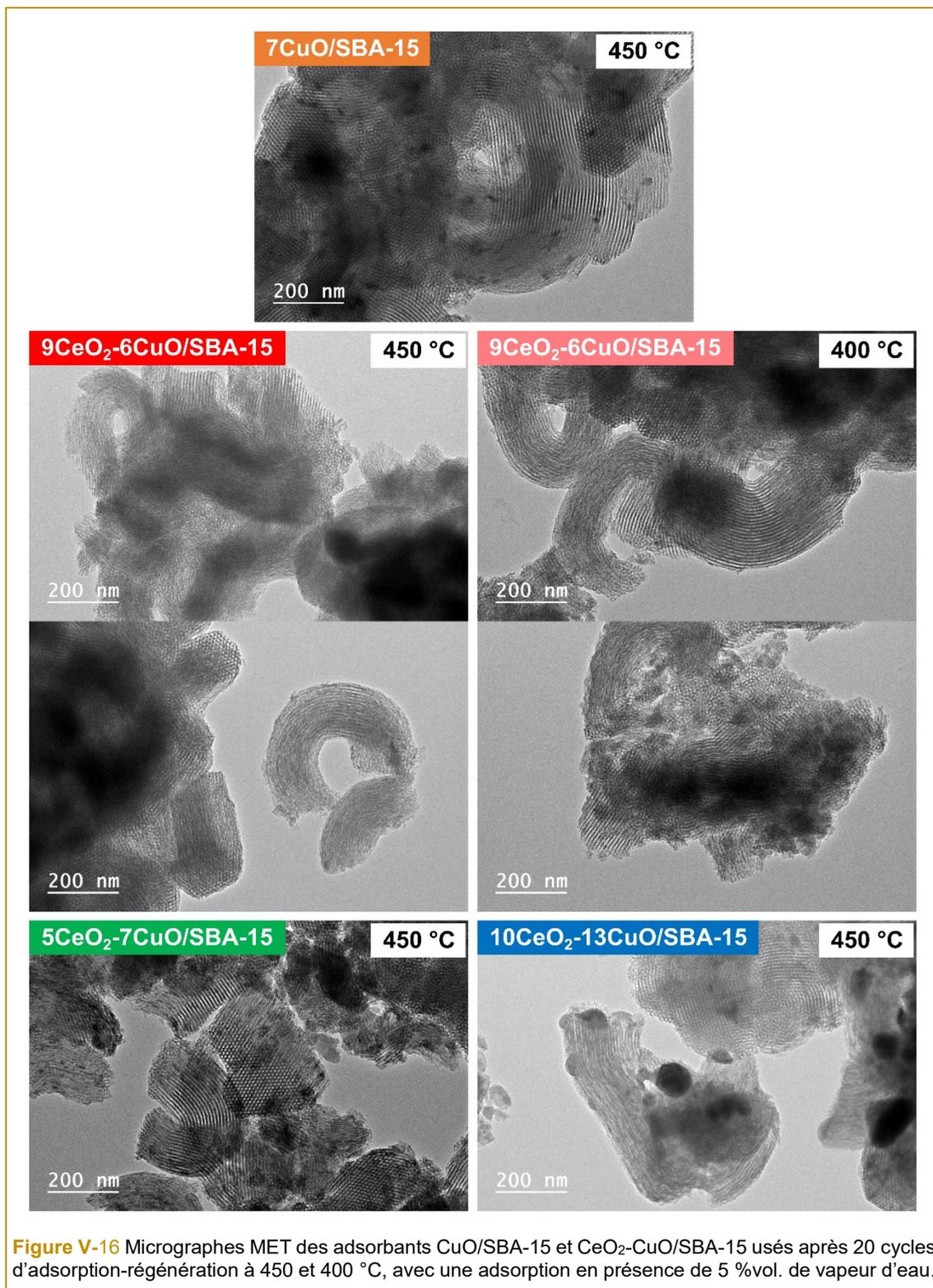
Les diffractogrammes DRX aux bas angles après tests DeSO_x (**Figure V-15a**) des adsorbants usés, comparés à ceux des adsorbants frais, montrent que la mésostructure organisée est préservée après tests, avec néanmoins une légère réduction du paramètre de maille hexagonale (**Tableau V-3**).



Tout comme le traitement thermique de calcination lors de la synthèse des adsorbants, les conditions cycliques à hautes températures (400 et 450 °C) conduisent à une contraction du réseau silicique du support SBA-15, due aux réactions de déshydroxylation [9–11]. À l'exception de l'adsorbant $9\text{CeO}_2\text{-6CuO/SBA-15}$ avec le rapport Ce/Cu le plus élevé de 0,68, les diffractogrammes DRX aux grands angles après test DeSO_x (**Figure V-15b**) des adsorbants 7CuO/SBA-15 , $5\text{CeO}_2\text{-7CuO/SBA-15}$, et $10\text{CeO}_2\text{-13CuO/SBA-15}$ présentent des pics qui sont attribués aux structures cristallines Cu_2O ou Cu . Les pics sont plus fins et plus intenses lorsque la teneur totale en oxydes métalliques est plus importante (23 %mas.), ce qui indique la présence de particules plus grandes comme observées par MET (**Figure V-16**), discuté ci-après en **Section 4.2**. Il est également à noter la présence de la phase cristalline sulfate de cérium $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ sur les diffractogrammes des adsorbants $9\text{CeO}_2\text{-6CuO/SBA-15}$ (400 °C) et $10\text{CeO}_2\text{-13CuO/SBA-15}$, qui indique que les sulfates de cérium formés au cours du premier cycle, ne sont pas décomposés lors du traitement de régénération en milieu réducteur. Il faut une température de régénération sous H_2 plus élevée pour réaliser la décomposition du sulfate de cérium, supérieure à 600 °C [27].

4.2. Analyses en MET, STEM et EDXS

Les micrographes MET des adsorbants usés sont présentés en **Figure V-16**. Les micrographes STEM et les cartographies EDXS du cuivre, du cérium et du soufre sont quant-à-eux présentés en **Figure V-17**. Après 20 cycles d'adsorption/régénération à 450 °C, la présence de nanoparticules à base de cuivre est clairement observée sur l'adsorbant sans cérium (7CuO/SBA-15) et sur les matériaux présentant du cuivre et du cérium avec un faible rapport Ce/Cu de 0,35 (5CeO₂-7CuO/SBA-15 et 10CeO₂-13CuO/SBA-15). Ces particules formées à la suite de la migration et de la coalescence des espèces cuivriques dans et à l'extérieur de la mésoporosité lors des tests DeSO_x, sont beaucoup plus grandes sur le matériau 10CeO₂-13CuO/SBA-15 (Ce/Cu de 0,36) et atteignent des tailles jusqu'à environ 50 nm. L'adsorbant 9CeO₂-6CuO/SBA-15 qui est caractérisé par le rapport Ce/Cu le plus élevé de 0,68, ne contient aucune particule à base de cuivre visible par imagerie MET (**Figure V-16**).



L'analyse EDXS de ce matériau montre clairement que le cuivre et le cérium restent bien dispersés après tests DeSO_x à 400 et 450 °C, contrairement aux autres adsorbants (**Figure V-17**) où seul l'état de dispersion du cérium reste homogène. Il semble donc que le phénomène de migration/coalescence impacte particulièrement la phase active de cuivre et qu'un rapport molaire Ce/Cu de 0,68 est nécessaire pour que

l'interaction entre le cérium et le cuivre puisse garantir la bonne dispersion de ce dernier ($9\text{CeO}_2\text{-6CuO/SBA-15}$). On constate également que les cartographies EDXS du soufre (**Figure V-17**) des adsorbants contenant du cérium se superposent à celles du cérium, nous informant ainsi que les sulfates de cérium formés lors du premier cycle d'adsorption-régénération ne se décomposent pas dans nos conditions de régénération, comme déjà observé en DRX (**Figure V-15b**).

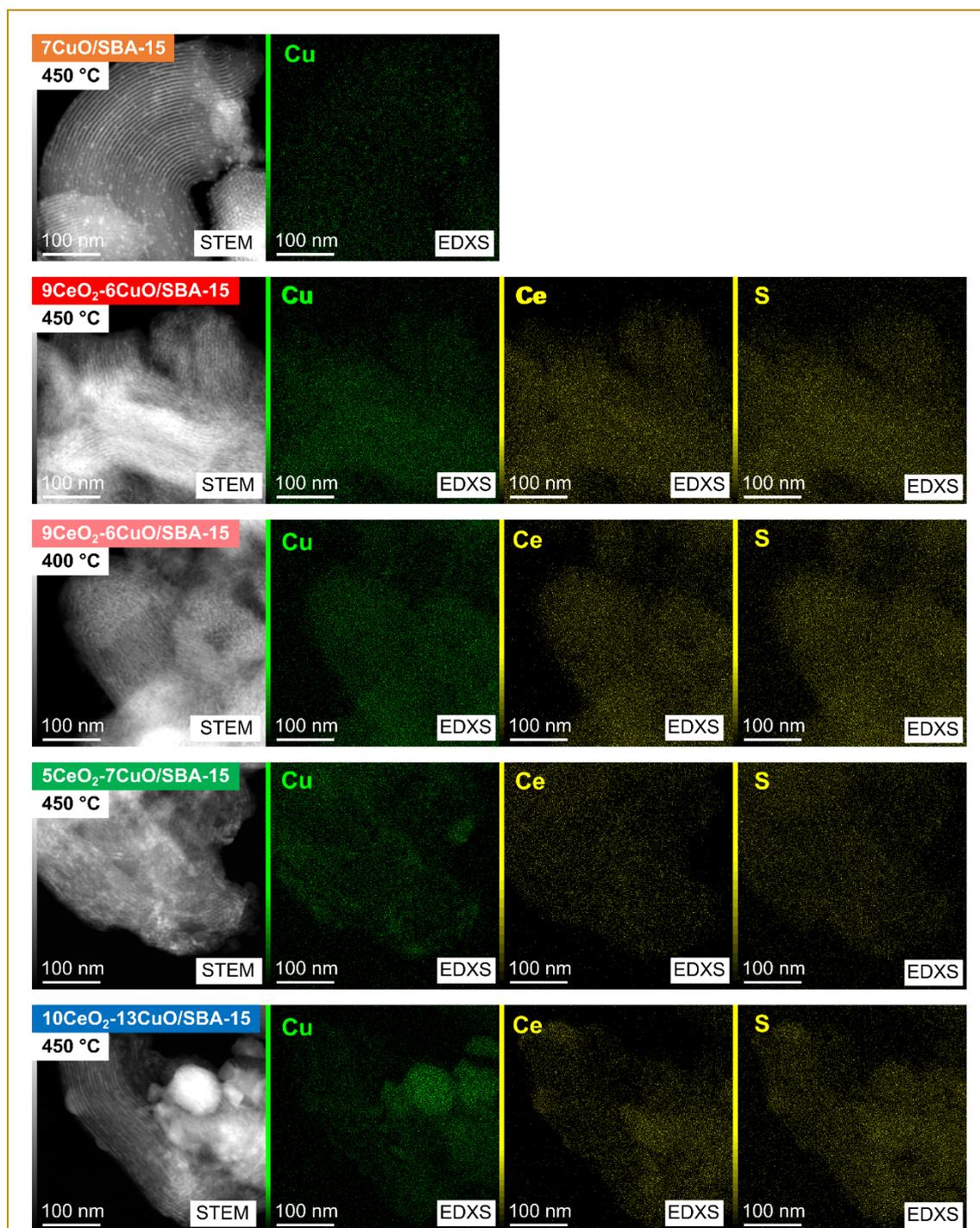


Figure V-17 Micrographies STEM et cartographies EDXS du cuivre, cérium et soufre des adsorbants CuO/SBA-15 et CeO₂-CuO/SBA-15 utilisés après 20 cycles d'adsorption-régénération à 450 et 400 °C, avec une adsorption en présence de 5 %vol. de vapeur d'eau.

4.3. Analyses en physisorption de N₂

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N₂, le diamètre des mésopores et les caractéristiques texturales des adsorbants après test DeSO_x, sont rapportés respectivement dans la **Figure V-18**, et le **Tableau V-3**. Les isothermes montrent que les propriétés texturales de l'adsorbant sont impactées après test DeSO_x, avec particulièrement une accentuation de la perte de surface spécifique et de volumes poreux avec la teneur totale en CuO et CeO₂ (avec -9, -23, -33 à -52 % de perte de volume poreux pour respectivement les adsorbants 7CuO/SBA-15, 5CeO₂-7CuO/SBA-15, 9CeO₂-6CuO/SBA-15 et 10CeO₂-13CuO/SBA-15). Celle-ci peut être liée à la migration/coalescence des espèces à base de Cu (le cérium ne semblant pas migrer, voir **Figure V-17**) au cours des cycles à 400 ou 450 °C (comme déjà mentionné dans les chapitres précédents). Une réduction drastique du volume mésoporeux pour l'adsorbant 10CeO₂-13CuO/SBA-15 est constatée, indiquant probablement un bouchage important des mésopores comme on peut le voir sur les clichés MET (**Figure V-17**).

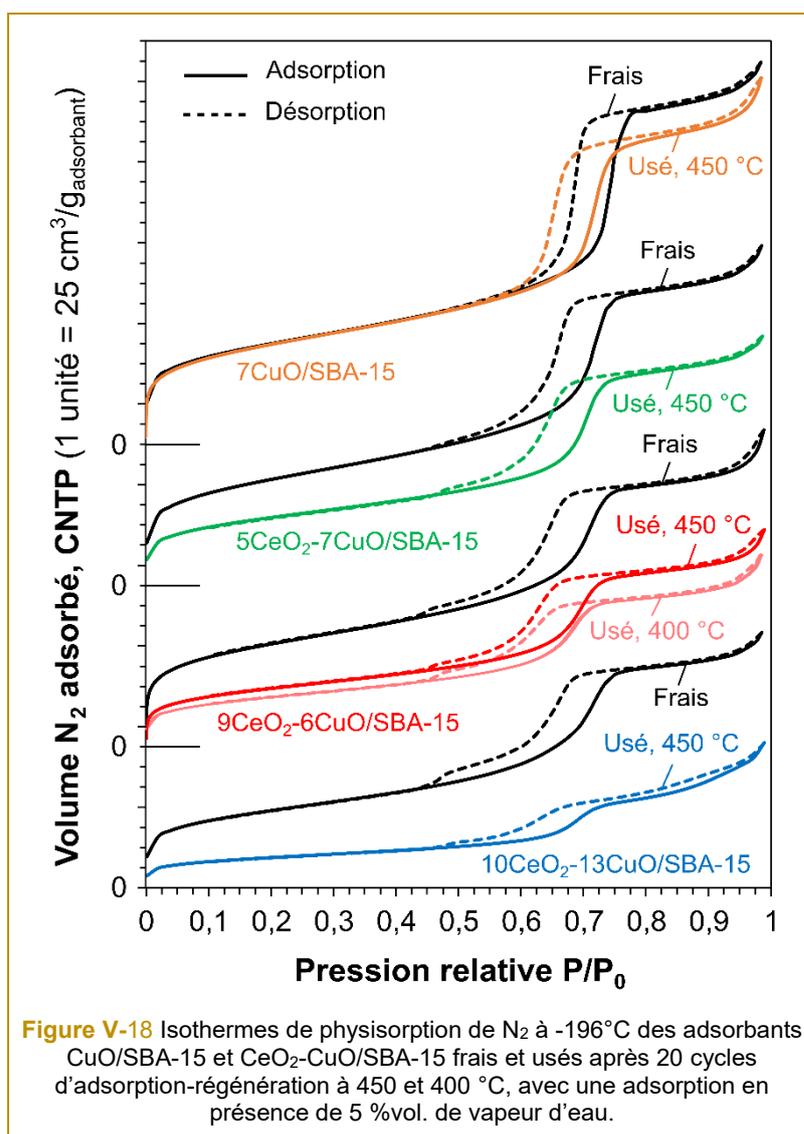


Tableau V-3 Propriétés structurales et texturales des adsorbants CuO/SBA-15 et CeO₂-CuO/SBA-15 frais et usés après 20 cycles d'adsorption-régénération à 450 et 400 °C, avec une adsorption en présence de 5 %vol. de vapeur d'eau

Adsorbant	Surface spécifique ^a (m ² /g _{adsorbant})	Volumes poreux (cm ³ /g _{adsorbant})			Diamètre moyen des mésopores ^e (nm)	Paramètre de maille hexagonale ^f (nm)
		Total ^b	Micro. ^c	Méso. ^d		
Adsorbants frais						
7CuO/SBA-15	448	0,67	0,11	0,56	6,8	10,9
5CeO ₂ -7CuO/SBA-15	474	0,58	0,11	0,47	6,2	10,8
9CeO ₂ -6CuO/SBA-15	467	0,52	0,11	0,42	5,9	10,8
10CeO ₂ -13CuO/SBA-15	343	0,44	0,08	0,36	6,3	10,6
Adsorbants usés						
A 450 °C						
7CuO/SBA-15	446 (-0,4 %) ^g	0,61 (-9,0 %) ^g	0,10 (-9,1 %) ^g	0,51 (-8,9 %) ^g	6,0 (-11,8 %) ^g	10,3 (-5,5 %) ^g
5CeO ₂ -7CuO/SBA-15	304 (-35,9 %) ^g	0,43 (-25,9 %) ^g	0,07 (-36,4 %) ^g	0,36 (-23,4 %) ^g	6,0 (-3,2 %) ^g	10,1 (-6,5 %) ^g
9CeO ₂ -6CuO/SBA-15	259 (-44,5 %) ^g	0,35 (-32,7 %) ^g	0,06 (-45,5 %) ^g	0,29 (-31,0 %) ^g	5,6 (-5,1 %) ^g	10,3 (-4,6 %) ^g
10CeO ₂ -13CuO/SBA-15	135 (-60,6 %) ^g	0,21 (-52,3 %) ^g	0,03 (-62,5 %) ^g	0,17 (-52,8 %) ^g	5,6 (-11,1 %) ^g	9,9 (-6,6 %) ^g
A 400 °C						
9CeO ₂ -6CuO/SBA-15	235 (-49,7 %) ^g	0,31 (-40,4 %) ^g	0,05 (-54,5 %) ^g	0,25 (-40,5 %) ^g	5,6 (-5,1 %) ^g	10,3 (-4,6 %) ^g

^a Déterminée par la méthode BET [13]^b Volume poreux total déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,90^c Volume microporeux déterminé à partir du volume de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,005 [14]^d Volume mésoporeux calculé à partir de la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux^e Déterminé par la méthode BJH sur la branche de désorption de N₂ entre 0,6 et 0,8 P/P₀ [15] en prenant la valeur du plus grand pic^f Calculé à partir des angles 2θ des plans réticulaires (100), (110) et (200) déterminés par DRX^g Entre parenthèses, la différence entre la valeur de l'adsorbant usé et frais par rapport à l'adsorbant frais, en %

Conclusion

Les résultats de l'étude présentée dans ce chapitre montrent que l'ajout de l'hétéroélément Ce sous forme de CeO_2 dans l'adsorbant CuO/SBA-15 permet de conserver ses performances en désulfuration et régénération au cours des cycles en présence de vapeurs d'eau. A l'origine de cette observation se trouve l'interaction entre CeO_2 et la phase active CuO qui permet d'obtenir et maintenir une dispersion stable de cette dernière au cours des cycles d'adsorption et de régénération de l'adsorbant tout en bénéficiant de la synergie entre le cérium et le cuivre vis-à-vis du piégeage de SO_2 (amélioration des capacités d'oxydation de SO_2 et de sulfatation de la phase active). Il a été souligné au cours de cette étude qu'un rapport molaire Ce/Cu de 0,68 permet de conserver l'état de dispersion de la phase active et les performances au cours des cycles d'adsorption et de régénération. La quantité totale d'oxydes déposés semble également être un facteur important et doit être optimisée pour limiter au maximum le phénomène de migration/coalescence de la phase active.

Ainsi l'ajout d'hétéroélément tel que le cérium semble une solution très prometteuse pour contrecarrer la désactivation en DeSO_x de l'adsorbant CuO/SBA-15 en conditions humides mais également pour promouvoir cette activité.

Références bibliographiques

- [1] G.I. Finch, K.P. Sinha, *On reaction in the solid state*, Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci., **1957**, vol. 239, p. 145-153.
Lien (consulté le 10/10/2021) : <https://www.jstor.org/stable/100110>
- [2] J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn, *Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do?*, Appl. Catal. A, **2001**, vol. 212, p. 3-16.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00842-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00842-5)
- [3] B.J.-J. He, C.-X. Wang, T.-T. Zheng, Y.-K. Zhao, *Thermally induced deactivation and the corresponding strategies for improving durability in automotive three-way catalysts*, Johnson Matthey Technol. Rev., **2016**, vol. 60, p. 196-203.
DOI : <https://doi.org/10.1595/205651316X691960>
- [4] P. Gaudin, S. Dorge, H. Nouali, D. Kehrlé, L. Michelin, L. Josien, P. Fioux, L. Vidal, M. Soulard, M. Vierling, M. Molière, J.-F. Brilhac, J. Patarin, *Synthesis of Cu-Ce/KIT-6 materials for SO_x removal*, Appl. Catal. A, **2015**, vol. 504, p. 110-118.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.024>
- [5] P. Alvarez, G. Aguila, S. Guerrero, P. Araya, *Thermal stability of the Cu-CeO₂ interface on silica and alumina, and its relation with activity in the oxidation reaction of CO and the decomposition of N₂O*, J. Chil. Chem. Soc., **2018**, vol. 63, p. 4102-4108.
DOI : <https://doi.org/10.4067/s0717-97072018000304102>
- [6] G. Aguila, F. Gracia, P. Araya, *CuO and CeO₂ catalysts supported on Al₂O₃, ZrO₂, and SiO₂ in the oxidation of CO at low temperature*, Appl. Catal. A, **2008**, vol. 343, p. 16-24.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.03.015>
- [7] J. Astudillo, G. Águila, F. Díaz, S. Guerrero, P. Araya, *Study of CuO-CeO₂ catalysts supported on SiO₂ on the low-temperature oxidation of CO*, Appl. Catal. A, **2010**, vol. 381, p. 169-176.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.004>
- [8] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*, Science, **1998**, vol. 279, p. 548-552.
DOI : <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
- [9] F. Bérubé, S. Kaliaguine, *Calcination and thermal degradation mechanisms of triblock copolymer template in SBA-15 materials*, Micropor. Mesopor. Mat., **2008**, vol. 115, p. 469-479.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.02.028>
- [10] T. Benamor, *Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée*, Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, Mulhouse, France, **2012**.
Lien (consulté le 09/09/2021) : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00705930>
- [11] P. Gaudin, L. Michelin, L. Josien, H. Nouali, S. Dorge, J.-F. Brilhac, E. Fiani, M. Vierling, M. Molière, J. Patarin, *Highly dispersed copper species supported on SBA-15 mesoporous materials for SO_x removal: Influence of the CuO loading and of the support*, Fuel Process. Technol., **2016**, vol. 148, p. 1-11.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.025>
- [12] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, Pure Appl. Chem., **2015**, vol. 87, p. 1051-1069.
DOI : <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [13] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Am. Chem. Soc., **1938**, vol. 60, p. 309-319.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- [14] A. Galarneau, F. Villemot, J. Rodriguez, F. Fajula, B. Coasne, *Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials*, Langmuir, **2014**, vol. 30, p. 13266-13274.
DOI : <https://doi.org/10.1021/la5026679>

- [15] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*, J. Am. Chem. Soc., **1951**, vol. 73, p. 373-380.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- [16] C. Sun, H. Li, L. Chen, *Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications*, Energy Environ. Sci., **2012**, vol. 5, p. 8475.
DOI : <https://doi.org/10.1039/c2ee22310d>
- [17] M. Berger, H. Nouali, S. Dorge, D. Habermacher, E. Fiani, M. Vierling, M. Molière, C. Schönnenbeck, J.-F. Brillhac, J. Patarin, *Long-term activity of a CuO/SBA-15 type SO_x adsorbent: Impact of the regeneration step*, Chem. Eng. J., **2018**, vol. 347, p. 202-213.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.066>
- [18] M. Berger, P. Fioux, S. Dorge, H. Nouali, D. Habermacher, E. Fiani, M. Vierling, J. Patarin, J.-F. Brillhac, *Structure-performance relationship in mesoporous CuO/SBA-15 type SO_x adsorbents: Evolution of copper based species under different regenerative treatments*, Catal. Sci. Technol., **2017**, vol. 7, p. 4115-4128.
DOI : <https://doi.org/10.1039/C7CY01010A>
- [19] P. Gaudin, P. Fioux, S. Dorge, H. Nouali, M. Vierling, E. Fiani, M. Molière, J.-F. Brillhac, J. Patarin, *Formation and role of Cu⁺ species on highly dispersed CuO/SBA-15 mesoporous materials for SO_x removal: An XPS study*, Fuel Process. Technol., **2016**, vol. 153, p. 129-136.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.07.015>
- [20] R. Prasad, G. Rattan, *Preparation methods and applications of CuO-CeO₂ catalysts: A short review*, Bull. Chem. React., **2010**, vol. 5, p. 7-30.
Lien (consulté le 10/10/2021) : <https://ejournal.undip.ac.id/index.php/bcrec/article/view/7125>
- [21] B. Skårman, T. Nakayama, D. Grandjean, R.E. Benfield, E. Olsson, K. Niihara, L.R. Wallenberg, *Morphology and structure of CuO_x/CeO₂ nanocomposite catalysts produced by inert gas condensation: An HREM, EFTEM, XPS, and High-Energy Diffraction study*, Chem. Mater., **2002**, vol. 14, p. 3686-3699.
DOI : <https://doi.org/10.1021/cm021101u>
- [22] X. Tang, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, W. Shen, *Carbon monoxide oxidation over CuO/CeO₂ catalysts*, Catal. Today, **2004**, vol. 93-95, p. 191-198.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.040>
- [23] L. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems*, Appl. Catal. A, **1998**, vol. 171, p. 13-29.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00056-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00056-8)
- [24] Lj. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Cu- and Ag-modified cerium oxide catalysts for methane oxidation*, J. Catal., **1998**, vol. 179, p. 203-221.
DOI : <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2213>
- [25] C. Lamonier, A. Ponchel, A. D'Huysser, L. Jalowiecki-Duhamel, *Studies of the cerium-metal-oxygen-hydrogen system (metal=Cu, Ni)*, Catal. Today, **1999**, vol. 50, p. 247-259.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00507-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00507-0)
- [26] B. Skårman, D. Grandjean, R.E. Benfield, A. Hinz, A. Andersson, L.R. Wallenberg, *Carbon monoxide oxidation on nanostructured CuO_x/CeO₂ composite particles characterized by HREM, XPS, XAS, and high-energy diffraction*, J. Catal., **2002**, vol. 211, p. 119-133.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)93735-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)93735-8)
- [27] X. Wu, H.-R. Lee, S. Liu, D. Weng, *Regeneration of sulfated MnO_x-CeO₂-Al₂O₃ soot oxidation catalyst by reduction with hydrogen*, Ind. Eng. Chem. Res., **2013**, vol. 52, p. 716-721.
DOI : <https://doi.org/10.1021/ie301838v>

Conclusion générale et perspectives

Des travaux de recherche sont menés depuis 2013 par le LGRE et l'IS2M en partenariat avec l'industriel GE et l'ADEME sur le développement d'un nouveau procédé de désulfuration des fumées de combustion en voie sèche, régénérable. Ils ont eu pour objet d'étudier les performances de capture de SO₂ et de régénération d'un adsorbant à base de phase active CuO supporté sur une silice mésoporeuse organisée de type SBA-15, CuO/SBA-15. Les premières études [1–11] se sont plus particulièrement

focalisées sur l'optimisation de la formulation de l'adsorbant et du procédé de synthèse, ainsi que sur l'optimisation des paramètres opératoires pour un fonctionnement en mode multicycle (plusieurs cycles d'adsorption et de régénération) et multigaz (CO, CO₂, NO_x, SO₂) à haute température (350-450 °C) en conditions sèches dans un premier temps. Cependant, des travaux préliminaires ont révélé que ces performances pouvaient être impactées par la présence de vapeur d'eau dans le flux gazeux soufré à traiter. Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont donc consisté à évaluer et à comprendre les effets que la vapeur d'eau peut engendrer sur les performances en désulfuration de l'adsorbant CuO/SBA-15 en fonctionnement multicycle.

Le matériau CuO/SBA-15 comprenant environ 15 %_{mas.} de phase active CuO (adsorbant 15CuO/SBA-15) préparé par imprégnation humide en voie aqueuse, a été choisi comme matériau de référence. En effet, il a fait l'objet d'une optimisation de ses conditions de fonctionnement vis-à-vis de l'adsorption de SO₂ et de sa régénération pour une utilisation en mode multicycle dans des conditions représentatives de celles rencontrées en sortie d'installations de combustion [12]. Dans des conditions où le flux gazeux soufré à traiter ne présente pas de vapeur d'eau (de 250 ppmv de SO₂ et de 10 %vol. d'O₂ dilués dans N₂) et avec une régénération sous gaz réducteur (0,5 %vol. d'H₂ dilué dans N₂), l'adsorbant 15CuO/SBA-15 présente une capacité d'adsorption à la percée (capacité à laquelle aucune émission de SO₂ n'est détectée dans le flux traité) de 45 mg_{SO₂}/g_{adsorbant} au premier cycle, capacité qui diminue ensuite progressivement à 30 mg_{SO₂}/g_{adsorbant} après 20 cycles d'adsorption-régénération (à 400 °C). Cette baisse de performances est notamment due à une migration/coalescence partielle de la phase active CuO, en raison notamment des hautes températures utilisées. Ce phénomène entraîne une diminution de la réactivité de la phase active de par une baisse du nombre de sites actifs de surface. Dans les mêmes conditions, les essais en présence de



vapeur d'eau ont montré que la capacité d'adsorption de SO_2 à la percée chute directement à $35 \text{ mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{adsorbant}}$ au premier cycle pour atteindre rapidement les $20 \text{ mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{adsorbant}}$ au bout de 20 cycles. Cette désactivation en désulfuration plus prononcée en présence de vapeur d'eau est notamment associée à l'accentuation du phénomène de migration/coalescence de la phase CuO. L'analyse de l'évolution des courbes de désorption de SO_2 obtenues lors des étapes de régénération ont mis en avant le fait que la vapeur d'eau agit préférentiellement sur les sites actifs de surface de la phase CuO, qui deviennent de moins en moins performants au cours des cycles vis-à-vis des réactions de désulfuration (oxydation de SO_2 et sulfatation de CuO). Une étude menée sur l'influence des paramètres tels que la température d'adsorption-régénération et la teneur en phase CuO dans l'adsorbant, a montré qu'une augmentation de la température à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ou une diminution de la teneur en CuO à 7 %mas. permettent de réduire la désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau. Cette étude a également révélé que la vapeur d'eau induit une promotion de la sulfatation. Ce phénomène a été attribué à la formation, en présence de vapeur d'eau, d'espèces sulfites/sulfates ($\text{H}_2\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) dont la réactivité vis-à-vis de la sulfatation de la phase active, est meilleure que celle du SO_2 seul.

Afin de comprendre et d'identifier les phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans le phénomène de désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15, des essais avec alternance de séries de cycles d'adsorption-régénération en présence et en absence de vapeur d'eau dans le flux gazeux soufré à traiter, ont été réalisés afin d'évaluer la réversibilité de cette désactivation par la vapeur d'eau. L'évolution des capacités d'adsorption de SO_2 à la percée, lors de ces essais, montre que la désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15 est partiellement réversible. La partie irréversible de cette désactivation a été associée au phénomène de migration/coalescence de la phase active (accentué en présence de vapeur d'eau). La partie réversible est, quant-à-elle, attribuée à une inhibition des sites actifs de surface due à l'adsorption (moléculaire ou dissociative) de molécules d' H_2O , en compétition avec les molécules de SO_2 et potentiellement à la décomposition des espèces de sulfate de cuivre hydraté (hydroxy-oxy-sulfates de cuivre hydratés) formées en présence de vapeur d'eau et difficilement décomposables dans les conditions de régénération à $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Au cours de cette étude la durée de l'étape d'adsorption a également été étudiée. Il a été constaté qu'une réduction de la durée de l'étape d'adsorption permet de minimiser la désactivation de l'adsorbant en présence de vapeur d'eau, de par un phénomène de migration/coalescence moins prononcé. Ces résultats ont ainsi permis de proposer des schémas réactionnels et des mécanismes des phénomènes physico-chimiques observés et responsables de la désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau, tels que l'évolution au cours des cycles de la formation des espèces de sulfate de cuivre hydraté difficilement décomposables et de la migration/coalescence de la phase active CuO.

Afin de minimiser, voire d'éviter, la migration/coalescence de la phase active de l'adsorbant CuO/SBA-15 au cours des cycles d'adsorption-régénération, qui est amplifiée en présence de vapeur d'eau, il a été choisi dans ce travail, d'incorporer à la phase active CuO, un hétéroélément métallique dont la température de fusion est

plus élevée. Pour notre étude, l'hétéroélément cérium (sous sa forme oxyde CeO_2) a été choisi, de par sa capacité à promouvoir la réactivité de sulfatation et à maintenir la dispersion de la phase active CuO . Quatre adsorbants à base de CuO et CeO_2 ($\text{CeO}_2\text{-CuO/SBA-15}$) avec des rapports molaires Ce/Cu et des teneurs totales en oxydes métalliques différents, ont été synthétisés (par co-imprégnation en milieu aqueux) et testés en désulfuration en conditions humides. Avec un adsorbant $\text{CeO}_2\text{-CuO/SBA-15}$ à 7 %mas. de CuO , les résultats ont montré qu'un rapport molaire Ce/Cu de 0,68 et qu'une teneur totale en oxydes métalliques d'environ 12 % permettent d'obtenir une capacité d'adsorption de SO_2 à la percée très stable au cours de cycles d'adsorption-régénération en présence de vapeur d'eau (à 400 °C et 450 °C), à une valeur de 387 $\text{mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{CuO}}$, (soit 25 $\text{mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{adsorbant}}$) à 450 °C. Cette capacité est 2,5 fois plus élevée que celle obtenue avec l'adsorbant, à même teneur en CuO mais sans cérium. Une valeur qui est également très proche de celle obtenue avec l'adsorbant CuO/SBA-15 (30 $\text{mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{adsorbant}}$) contenant 2 fois plus de phase active CuO et testé sans vapeur d'eau.

Les perspectives qui découlent de ces travaux de thèse sont nombreuses. Dans un premier temps, il convient de noter que les études multicycle ont été effectuées dans des conditions gazeuses dites « standards », c'est-à-dire sans la présence d'autres gaz que l'on retrouve nécessairement dans les fumées de combustion, tels que NO , NO_2 , CO , CO_2 . Il serait alors intéressant d'évaluer l'impact de la présence de ces gaz sur les performances en désulfuration de CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau.

Une interrogation persiste quant à la véritable nature des espèces mises en jeu dans la désactivation de l'adsorbant CuO/SBA-15 . En effet les caractérisations (DRX, XPS, ATG) réalisées sur l'adsorbant CuO/SBA-15 (après adsorption et avec ou sans régénération) n'ont pas permis de les identifier. Par exemple, une caractérisation des adsorbants en spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFTS en anglais) pourrait permettre d'identifier une hydroxylation de la phase active par adsorption dissociative et/ou moléculaire d' H_2O [13].

La solution de l'ajout de l'hétéroélément Ce à la formulation de l'adsorbant CuO/SBA-15 , employée pour contrer le phénomène de migration/coalescence de la phase active CuO , a mené à l'élaboration d'un nouvel adsorbant $\text{CeO}_2\text{-CuO/SBA-15}$. L'étude de l'influence des paramètres de synthèse, que sont le rapport molaire Ce/Cu et la quantité totale d'oxydes métalliques supportés, doit être approfondie afin d'atteindre les meilleurs performances d'adsorption de SO_2 et de régénération possibles en conditions humides avec cet adsorbant. Il en est même pour l'optimisation des conditions de température d'adsorption et de régénération, qui jouent un rôle très important dans les mécanismes de piégeage de SO_2 , de régénération de l'adsorbant et des phénomènes de désactivation, telles que la migration et la coalescence de la phase active. L'étude de différentes méthodes d'incorporation de(s) l'hétéroélément(s) peut également être envisagée, comme l'imprégnation avec des solvants autres que l'eau ou l'imprégnation successive de l'oxyde de cuivre puis de l'hétéroélément (et *vice versa*). L'incorporation d'autres hétéroéléments tels que le manganèse, le fer, le nickel, le magnésium ou l'étain, pourrait également être étudiée.

Un changement de support pourrait également être envisagé dans le but d'obtenir un adsorbant plus économique et plus industrialisable. Comme proposé par Schobing *et al.* [14], la silice COK-12, d'architecture mésoporeuse similaire à celle de la silice SBA-15, pourrait être utilisée comme support en remplacement de la silice SBA-15 car elle est synthétisable à un pH quasi-neutre (en présence d'une solution tampon d'acide citrique et de citrate, des produits moins agressifs et moins coûteux que l'acide chlorhydrique utilisé pour la synthèse de la silice SBA-15) et en procédé continu.

Références bibliographiques

- [1] Y. Mathieu, M. Soulard, J. Patarin, M. Molière, *Mesoporous materials for the removal of SO₂ from gas streams*, *Fuel Process. Technol.*, **2012**, vol. 99, p. 35- 42.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.02.005>
- [2] P. Gaudin, S. Dorge, H. Nouali, D. Kehrli, L. Michelin, L. Josien, P. Fioux, L. Vidal, M. Soulard, M. Vierling, M. Molière, J.-F. Brillhac, J. Patarin, *Synthesis of Cu-Ce/KIT-6 materials for SO_x removal*, *Appl. Catal. A*, **2015**, vol. 504, p. 110- 118.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.024>
- [3] P. Gaudin, S. Dorge, H. Nouali, M. Vierling, E. Fiani, M. Molière, J.-F. Brillhac, J. Patarin, *CuO/SBA-15 materials synthesized by solid state grinding: Influence of CuO dispersion and multicycle operation on DeSO_x performances*, *Appl. Catal. B*, **2015**, vol. 181, p. 379- 388.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.011>
- [4] P. Gaudin, L. Michelin, L. Josien, H. Nouali, S. Dorge, J.-F. Brillhac, E. Fiani, M. Vierling, M. Molière, J. Patarin, *Highly dispersed copper species supported on SBA-15 mesoporous materials for SO_x removal: Influence of the CuO loading and of the support*, *Fuel Process. Technol.*, **2016**, vol. 148, p. 1- 11.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.025>
- [5] P. Gaudin, S. Dorge, H. Nouali, J. Patarin, J.-F. Brillhac, E. Fiani, M. Vierling, M. Molière, *Synthesis of CuO/SBA-15 adsorbents for SO_x removal applications, using different impregnation methods*, *C. R. Chim.*, **2015**, vol. 18, p. 1013- 1029.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.07.002>
- [6] P. Gaudin, P. Fioux, S. Dorge, H. Nouali, M. Vierling, E. Fiani, M. Molière, J.-F. Brillhac, J. Patarin, *Formation and role of Cu⁺ species on highly dispersed CuO/SBA-15 mesoporous materials for SO_x removal: An XPS study*, *Fuel Process. Technol.*, **2016**, vol. 153, p. 129- 136.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.07.015>
- [7] M. Berger, P. Fioux, S. Dorge, H. Nouali, D. Habermacher, E. Fiani, M. Vierling, J. Patarin, J.-F. Brillhac, *Structure-performance relationship in mesoporous CuO/SBA-15 type SO_x adsorbents: Evolution of copper based species under different regenerative treatments*, *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, vol. 7, p. 4115- 4128.
DOI : <https://doi.org/10.1039/C7CY01010A>
- [8] M. Berger, H. Nouali, S. Dorge, D. Habermacher, E. Fiani, M. Vierling, M. Molière, C. Schönnenbeck, J.-F. Brillhac, J. Patarin, *Long-term activity of a CuO/SBA-15 type SO_x adsorbent: Impact of the regeneration step*, *Chem. Eng. J.*, **2018**, vol. 347, p. 202- 213.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.066>
- [9] M. Berger, S. Dorge, H. Nouali, D. Habermacher, E. Fiani, M. Vierling, M. Molière, J.F. Brillhac, J. Patarin, *Role of the process conditions on the sulphation and stability of a CuO/SBA-15 type SO_x adsorbent in cycling operations*, *Chem. Eng. J.*, **2018**, vol. 350, p. 729- 738.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.170>
- [10] M. Berger, A. Brillard, S. Dorge, D. Habermacher, H. Nouali, P. Kerdoncuff, M. Vierling, M. Molière, J. Patarin, J.-F. Brillhac, *Modeling SO_x trapping on a copper-doped CuO/SBA-15 sorbent material*, *J. Hazard. Mater.*, **2020**, vol. 385, p. 121579.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121579>
- [11] M. Berger, S. Dorge, H. Nouali, D. Habermacher, E. Fiani, M. Vierling, M. Molière, J.F. Brillhac, J. Patarin, *Desulfurization process: understanding of the behaviour of the CuO/SBA-15 type SO_x adsorbent in the presence of NO/NO₂ and CO/CO₂ flue gas environmental pollutants*, *Chem. Eng. J.*, **2020**, vol. 384, p. 123318.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123318>
- [12] M. Berger, *Matériaux adsorbants pour la désulfuration des fumées industrielles : Synthèse et étude des performances en milieux gazeux complexes*, Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, Mulhouse, France, **2018**.

- [13] D. Gamarra, A. Martínez-Arias, *Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Operando-DRIFTS analysis of deactivating effect of CO₂ and H₂O*, J. Catal., **2009**, vol. 263, p. 189- 195.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.02.012>
- [14] J. Schobing, M. Cesario, S. Dorge, H. Nouali, J. Patarin, J. Martens, J.-F. Brilhac, *CuO supported on COK-12 and SBA-15 ordered mesoporous materials for temperature swing SO_x adsorption*, Fuel Process. Technol., **2021**, vol. 211, p. 106586.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106586>

Annexe 1

Cette annexe présente la fiche de synthèse en grande quantité du support silicique à mésoporosité organisé de type SBA-15, utilisé pour l'élaboration des adsorbants CuO/SBA-15 et CeO₂-CuO/SBA-15.

FICHE SYNTHÈSE

17/03/2019

Matériau	Stœchiométrie	Masse théorique	Réf.
SBA-15	1 SiO ₂ : 0,017 P-123 : 5,68 HCl : 197 H ₂ O	120 g	GGU-S3

OBJECTIF

Synthèse en grande quantité (120 g) d'une silice à mésoporosité organisée de type SBA-15.

REACTIFSDonnées :

Nom réactif	Fournisseur	Lot	Pureté/Concentration
TEOS (Dynasylan A)	EVONIK	2401210708	98 %
Pluronic® P-123	SIGMA ALDRICH	MKCC2305	100 %
HCl	CARLO ERBA	V6C525146C	37 %
Eau distillée	IS2M (IRJBD)	Prélevée le : 17/03/19	Résistivité = 18 MΩ.cm

Quantités pesées :

Nom	Masse	Stœchiométrie	Stœchiométrie H ₂ O apportée
TEOS (Dynasylan A)	426 g	1	0
Pluronic® P-123	196 g	0,017	0
HCl	1 121 g	5,68	20
Eau distillée	6 387 g	177	177
Masse totale	8 130 g		
Fraction molaire	2		
Taux de remplissage	80 %		

PROTOCOLE

Matériels : Etuve Binder FED 53 (E2) | Réacteur PEHD de 10 L (avec opercule plastique et bouchon noir) | Epruvettes en verre de 1 L et 2 L | Balance KERN FKB | Banc semi-pilote IS2M : bain thermostaté LAUDA E100 + RE120 avec huile silicone | Agitateur à pale IKA Eurostar 40 avec pale d'agitation en PTFE à 2 ailettes | Thermomètre PHYSICS Line (thermocouple type K) | Papier pH | Fût PEHD de 60 L | Agitateur PEUGEOT PPTMIX-1800 | Pompe pneumatique à membranes HUSKY 515 | Centrifugeuse ROUSSELET RC40VxR | 3 cristallisoirs en verre

PREPARATION DU MILIEU REACTIONNEL :

- 17/03/19, 16 h 00 : mise en fusion du Pluronic® P-123 (solide) à 60 °C dans l'étuve, ventilée à l'air ambiant (flacon de réactif mis en entier dans l'étuve).
- 18/03/19, 17 h 00 :
 - Allumage du bain thermostaté du banc semi-pilote : consigne du bain à 50 °C et enveloppe chauffante n°4, 5 et 6 activées (robinets de circulation ouvert).
 - Dans le réacteur PEHD de 10 L, ajouts : Pluronic® P-123 (liquide) + Eau distillée (pesé en 3x dans l'éprouvette 2 L) + HCl (pesé dans l'éprouvette 1 L).
⇒ **!\ Ajout HCl : réaction exothermique + émanation de vapeur acide.**
- 18/03/19, 18 h00 : mise en place du réacteur (avec opercule) dans l'enveloppe chauffante n°4 + installation du système d'agitation IKA. Agitation du mélange (2.) à 460 trs/min pendant 18 h.

FICHE SYNTHÈSE

17/03/2019

GENÈSE : 4 h à 45 °C4. 19/03/19, 13 h 40 :

- Toujours sous agitation (à 460 trs/min), ajout du TEOS à (3.).
⇒ **Blanchissement du mélange au bout de quelques secondes.**
- Augmentation de l'agitation à 600 trs/min. Génèse pendant 4 h.
⇒ **19/03/19, 17 h40** : arrêt de la génèse. Mélange fluide, opaque, blanc et à 45 °C.

CONSOLIDATION : 18 h à 90 °C5. 19/03/19, 17 h40 :

- Retrait du système d'agitation IKA. Fermeture du réacteur (opercule enlevé). Augmentation de la consigne du bain à 100 °C. Maturation pendant 19 h.
⇒ **20/03/19, 11 h 40** : mélange fluide, opaque, blanc et à 90 °C.
- Retrait du réacteur de la chemise chauffante. Refroidissement naturel à l'air ambiant.
⇒ **Mélange biphasé : sédiment solide blanc + surnageant fluide, translucide.**

REPRISE DU PRODUIT :

Lavage et filtration : utilisation de la centrifugeuse de Zéphir Alsace S.A.S.

6. 20/03/19, 14 h 30 :

- Introduction du mélange (5.) dans le fût PEHD de 60 L + ajout de 50 L d'eau courante.
- Mettre l'eau sous agitation pendant 5 min (agitateur Peugeot à vitesse 4).

7. Transfert du mélange (6.) vers la centrifugeuse Rousselet à l'aide de la pompe Husky: introduction à une vitesse de centrifugation de 1 000 trs/min.

8. Toujours à une vitesse de centrifugation de 1000 trs/min : lavage du gâteau issu de (7.) à l'eau courante par la buse de lavage de la centrifugeuse (branchement direct), jusqu'à avoir une eau de lavage de pH = 6. Puis rinçage final avec 50 L d'eau osmosée à 0,1 µS/cm (passage par le bidon 60 L + pompe Husky).

9. Centrifugation finale de (8.) à 3 000 trs/min jusqu'à obtention d'un goutte-à-goutte au niveau de l'évacuation de l'eau de lavage.

⇒ **Gâteau blanc et d'aspect quasiment sec.**

Séchage :

10. 20/03/19, 17 h : séchage du gâteau (9.) dans l'étuve Binder à 60 °C, ventilée à l'air ambiant, pendant 24 h (répartition du produit dans les 3 cristallisoirs : épaisseurs des lits ≈ 6 cm).11. 21/03/19, 11 h 30 : refroidissement naturel de (10.) à l'air ambiant.

⇒ **Poudre blanche et très pulvérulente.**

Produit conservé sous sa forme brute (calcination par lot)**LIBÉRATION DE LA POROSITÉ :**

12. Calcination à 300 °C pendant 4 h (1,2 °/min) en four à moufle sous flux d'air (environ 5 L/h). La calcination est réalisée par lot de 10 à 20 g de produit brute, sous un lit de produit d'environ 10 mm.

Annexe 2

Cette annexe présente la fiche d'imprégnation du support silicique à mésoporosité organisé de type SBA-15 pour l'élaboration de l'adsorbant CuO/SBA-15 à 7,5 %mas. de CuO.

FICHE IMPREGNATION

17/06/2021

Support	Oxydes métalliques (% _{mas.})	Voie d'imprégnation	Réf. essai
SBA-15	(7,5 %)CuO	Humide dans H ₂ O	GGU-S6a-11

OBJECTIF

Dépôt de 7,5 %_{mas.} de CuO sur une silice à mésoporosité organisée de type SBA-15.

REACTIFS

Données :

Nom	Fournisseur	Lot	Pureté
Support : SBA-15	IS2M	GGU-S6a	100 %
Précurseur CuO : Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	MERK	K490055353	100 %
Solvant : Eau distillée	LGRE	Prélevée le : 20/02/20	-

Quantités pesées :

Nom	Masse (g)	n (mmol)
SBA-15	3,000	-
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	0,739	3,06
Eau distillée	30	-

CuO (XRF)

7,1 %_{mas.}

PROTOCOLE

Matériels : Bêcher en verre borosilicate de 200 mL | Balance KERN PLJ | Plaque d'agitation magnétique chauffante MAGNETIC STIRRER | Bain-marie à l'eau (cristallisor en verre sur plaque d'agitation chauffante) | Etuve MEMMERT | Four à moufle tubulaire ADAMEL-LHMARGY Type FR 50 | Réacteur tubulaire en verre borosilicate de $\varnothing = 55$ mm

- Dans un bêcher de 200 mL, dissolution du précurseur dans l'eau distillée, sous agitateur à 200 rpm.
⇒ **Solution fluide, translucide, bleutée.**
- Introduction progressive du support, par ajout successif de petites quantités, sous agitation à 200 rpm. Puis mélange pendant 4 h à température ambiante, sous agitation à 200 rpm.
/!\ Attendre que chaque quantité de support ajoutée soit entièrement incorporée avant l'introduction de la suivante. L'incorporation devient de plus en plus difficile : augmentée l'agitation puis retour à 200 rpm lorsque le mélange se fluidifie.
⇒ **Mélange fluide, opaque, bleuté.**
- Evaporation de l'eau dans un bain-marie à 60 °C, sous agitation à 200 rpm.
⇒ **Le mélange s'épaissit au cours du temps. Lorsque le barreau aimanté ne peut plus agiter correctement, l'enlever et continuer l'évaporation en agitant régulièrement avec une spatule inox, jusqu'à obtenir une poudre bleutée, sèche en apparence.**
- Finalisation du séchage à 60 °C pendant 24 h dans une étuve ventilée.
⇒ **Obtention d'une poudre bleuté.**
- Calcination à 500 °C / 6 h (montée en température de 1°C/min) en four à moufle dans un réacteur tubulaire en verre borosilicate sous flux d'air reconstituée de 180 NL/h, lit de 5 mm d'épaisseur (VVH = 15 000 h⁻¹)
⇒ **Obtention d'une poudre verte-bleuté.**

Annexe 3

Cette annexe présente la fiche d'imprégnation du support silicique à mésoporosité organisé de type SBA-15 pour l'élaboration de l'adsorbant $\text{CeO}_2\text{-CuO/SBA-15}$ à 9,4 %mas. de CeO_2 et 6,4 %mas. de CuO .

FICHE IMPREGNATION

17/06/2021

Support	Oxydes métalliques (% _{mas.})	Voie d'imprégnation	Réf. essai
SBA-15	(14 %)CeO ₂ + (6,5 %)CuO	Humide dans H ₂ O	GGU-S6a-I3

OBJECTIF

Dépôt de 14 %_{mas.} de CeO₂ + 6,5 %_{mas.} de CuO sur une silice à mésoporosité organisée de type SBA-15 pour un rapport molaire Ce/Cu = 1

REACTIFS

Données :

Nom	Fournisseur	Lot	Pureté
Support : SBA-15	IS2M	GGU-S6a	100 %
Précurseur CeO ₂ : Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	SIGMA ALDRICH	?	99 %
Précurseur CuO : Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	MERK	K490055353	100 %
Solvant : Eau distillée	LGRE	Prélevée le : 20/02/20	-

Quantités pesées :

Nom	Masse (g)	n (mmol)
SBA-15	3,000	-
Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	1,314	3,06
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	0,739	3,06
Eau distillée	30	-

CeO ₂ (XRF)	9,4 % _{mas.} (sel de nitrate plus hydraté que prévu)
CuO (XRF)	6,4 % _{mas.}

PROTOCOLE

Matériels : Bécher en verre borosilicate de 200 mL | Balance KERN PLJ | Plaque d'agitation magnétique chauffante MAGNETIC STIRRER | Bain-marie à l'eau (cristalliseur en verre sur plaque d'agitation chauffante) | Etuve MEMMERT | Four à moufle tubulaire ADAMEL-LHMARGY Type FR 50 | Réacteur tubulaire en verre borosilicate de Ø = 55 mm

- Dans un bécher de 200 mL, dissolution des précurseurs dans l'eau distillée, sous agitateur à 200 rpm.
⇒ **Solution fluide, translucide, bleutée.**
- Introduction progressive du support, par ajout successif de petites quantités, sous agitation à 200 rpm. Puis mélange pendant 4 h à température ambiante, sous agitation à 200 rpm.
/!\ Attendre que chaque quantité de support ajoutée soit entièrement incorporée avant l'introduction de la suivante. L'incorporation devient de plus en plus difficile : augmentée l'agitation puis retour à 200 rpm lorsque le mélange se fluidifie.
⇒ **Mélange fluide, opaque, bleuté.**
- Evaporation de l'eau dans un bain-marie à 60 °C, sous agitation à 200 rpm.
⇒ **Le mélange s'épaissit au cours du temps. Lorsque le barreau aimanté ne peut plus agiter correctement, l'enlever et continuer l'évaporation en agitant régulièrement avec une spatule inox, jusqu'à obtenir une poudre bleutée, sèche en apparence.**
- Finalisation du séchage à 60 °C pendant 24 h dans une étuve ventilée.
⇒ **Obtention d'une poudre bleuté.**

Résumé

Cette thèse a pour objet principal l'évaluation de l'impact de la présence de vapeur d'eau sur les performances en désulfuration et régénération d'un adsorbant à base de cuivre supporté (CuO) sur une silice à mésoporosité organisée : CuO/SBA-15. Une première étude montre un effet négatif de la vapeur d'eau sur les capacités d'adsorption de SO₂ de CuO/SBA-15. Ces capacités diminuent fortement au cours de cycles d'adsorption-régénération à 400 °C. Cependant, une augmentation de la température du procédé et une diminution de la teneur en phase active permettent de minimiser cet effet néfaste. Une seconde étude a permis d'identifier le caractère partiellement réversible de cette désactivation. La réversibilité semble être liée à l'adsorption non permanente de la vapeur d'eau sur les sites actifs d'adsorption. Quant à la désactivation permanente, la formation d'espèces de sulfates de cuivre et/ou de cuivre hydratés difficilement décomposables et l'accentuation de la migration/coalescence de la phase CuO en présence de vapeur d'eau peuvent en être les responsables. Une dernière étude a mis en évidence que l'ajout de l'hétéroélément Ce permet d'une part, d'augmenter les capacités d'adsorption de CuO/SBA-15 en présence de vapeur d'eau, en raison d'une synergie entre Ce et Cu et d'autre part, de stabiliser les performances de l'adsorbant, en maintenant un très bon état de dispersion de la phase active CuO au cours des cycles.

Mots clés : désulfuration, DeSO_x, adsorbant, CuO/SBA-15, multicycle, désactivation, vapeur d'eau, cérium.

Abstract

The main purpose of this thesis is to evaluate the impact of water vapor on the desulfurization and regeneration performance of a copper-based adsorbent (CuO) supported on a mesoporous silica: CuO/SBA-15. A first study shows a negative effect of water vapor on the SO₂ adsorption capacities of CuO/SBA-15 during adsorption-regeneration cycles at 400°C. However, increasing the process temperature and decreasing the active phase content allow to minimize this adverse effect. A second study identifies the partially reversible nature of this deactivation. The reversible part is potentially related to a non-permanent adsorption of water vapor on the active adsorption sites. For the permanent deactivation, the formation of hydrated copper sulfate and/or hydrated copper species that are difficult to decompose and the accentuation of the migration/coalescence of the CuO phase in the presence of water vapor may be responsible. A last study shows that the addition of the heteroelement Ce allows to increase the adsorption capacities of CuO/SBA-15 in the presence of water vapor, due to a synergy between Ce and Cu and to stabilize the performance of the adsorbent along cycles by maintaining a good dispersion of the CuO active phase.

Keywords: desulfurization, DeSO_x, adsorbent, CuO/SBA-15, multicycle, deactivation, water vapor, cerium.

Laboratoires et financeurs

