



Université Claude Bernard



# DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **26 février 2018**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **SIHAIB Zakaria**

Titre de la thèse : « Oxydation de traces de toluène en phase gazeuse en présence de catalyseurs à base de manganèse: relation structure réactivité ».



## Résumé

Dans la première partie de mon travail, j'ai préparé quatre catalyseurs différents à base d'oxydes de manganèse: une perovskite ( $\text{LaMnO}_3$ ), par voie sol-gel;  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , par méthode rapide et un tamis moléculaire octaédrique (OMS-2) par deux méthodes de préparation différentes, via l'état solide (OMS) et la méthode hydrothermale (OMSh). Les propriétés physicochimiques de ces catalyseurs ont été caractérisées par diffraction des rayons X (XRD), adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  (TGA / DTA), (ICP-OES) et ( $\text{H}_2$ -TPR). Leurs performances catalytiques ont été évaluées dans l'oxydation du toluène. Trois cycles catalytiques consécutifs ont été réalisés pour chaque catalyseur afin d'atteindre des performances stables. Afin d'évaluer la stabilité des catalyseurs dans des conditions réactionnelles, les performances catalytiques ont été étudiées sur des expériences de longue durée, fonctionnant pendant 24 h à 25% de conversion du toluène. Des tests d'oxydation du toluène sur un catalyseur industriel typique, tel qu'un catalyseur Pd /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  commercial contenant 0,78% en poids de Pd, ont également été effectués à des fins de comparaison. Les caractéristiques cristallines détectées dans les modèles DRX sont bien compatibles avec la formation des structures désirées. Sur la base de leur surface spécifique et de leur réductibilité à basse température, les catalyseurs ont été classés comme suit : OMSs >  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  > OMS >  $\text{LaMnO}_3$ . Cette tendance était en bon accord avec les performances observées dans l'élimination catalytique du toluène. Un modèle cinétique a été proposé et un bon accord a été obtenu lors de l'ajustement avec les données expérimentales.

Dans la seconde partie de mon travail, des catalyseurs  $\text{LaMnO}_3$  (LM) avec un rapport molaire de l'acide citrique (CA) aux nitrates métalliques (Mn et La) allant de 0,5 à 2 (LM 0,5 à LM 2) ont été synthétisés par méthode sol-gel citrate, afin d'étudier l'effet du rapport de l'acide citrique sur les propriétés physico-chimiques et les performances catalytiques. Les propriétés physicochimiques de ces catalyseurs ont été caractérisées par diffraction des rayons X (XRD), adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  et par spectroscopie d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP-AES). Sur des échantillons sélectionnés, des caractérisations supplémentaires par

analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (TGA / DTA), une réduction programmée en température par de l'hydrogène (H<sub>2</sub>-TPR) et une spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont été réalisées.

Les résultats montrent que le rapport molaire de l'acide citrique aux nitrates métalliques influence significativement le profil TGA / DTA des gels ainsi que les propriétés physico-chimiques des catalyseurs. Les caractéristiques cristallines détectées par XRD sont bien compatibles avec la formation de la phase perovskite LaMnO<sub>3</sub>. De petites caractéristiques de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été détectées dans les diagrammes de diffraction de tous les catalyseurs LM, à l'exception du rapport molaire élevé des nitrates CA / Mn + La (1,9 et 2,0). Inversement, des pics La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont apparus pour des valeurs allant de 1,6 à 2, l'intensité la plus élevée étant détectée au rapport molaire égal à 2. Les performances catalytiques ont été évaluées dans l'oxydation du toluène en réalisant trois cycles catalytiques consécutifs pour atteindre des performances stables. Afin d'évaluer la stabilité des catalyseurs dans des conditions de réaction, des expériences à long terme ont été effectuées pendant 24 h à 17% de conversion du toluène. Les catalyseurs LM1.2, LM1.3 et LM1.5 ont montré les meilleures performances catalytiques en termes de conversion du toluène, LM0.8 était médiocre, tandis que LM1 et LM1.7 présentaient un comportement intermédiaire.

Mots-clés: Perovskite, OMS, Oxyde de manganèse, Oxydation du toluène, oxydation catalytique, COV.