



Université Claude Bernard



Lyon 1

## DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **8 décembre 2017**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **AYADI Hana**

Titre de la thèse : « *Catalyseurs performants pour le traitement de la pollution organique azotée par Oxydation en Voie Humide Catalytique* »

### Résumé



Des catalyseurs à base d'oxyde de manganèse ont été préparés par différentes voies et évalués dans l'Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque. Les catalyseurs sont actifs, sélectifs en diazote et stables dans les conditions de la réaction. Diazote et nitrite sont des produits primaires de la réaction. Une étude approfondie de l'effet des paramètres opératoires (teneur en manganèse, pression partielle en oxygène, concentration en ammoniaque, pH initial de la solution, charge de surface du catalyseur) sur les performances catalytiques a été réalisée. La sélectivité en diazote est favorisée lorsque i) la quantité de catalyseur est faible, ii) le rapport  $n\text{O}_2/n\text{NH}_4^+$  est proche de la stœchiométrie ( $\approx 0,75$ ) et iii) le pH au point de charge nulle du catalyseur est neutre. Bien qu'un pH fortement basique (pH 13) améliore l'activité catalytique, la conversion nitrite en nitrate est inhibée et la sélectivité en diazote est dégradée. D'un point de vue cinétique, les ordres partiels par rapport à l'oxygène et à l'ammoniaque sont de 0 et 1, respectivement. L'étude de l'influence de l'état d'oxydation du manganèse (+II, +III et +IV), en présence d'oxydes de manganèse massiques commerciaux ou de catalyseurs à base d'oxyde de manganèse supporté sur cérine, montre que le site actif serait constitué d'une paire Mn(+III)/Mn(+IV). La réaction « fait son site » et les oxydes pour lesquels le manganèse est initialement présent à un faible degré d'oxydation se trouvent fortement modifiés en cours de réaction. Une synergie entre le manganèse et le cérium est également confirmé, impliquant les deux couples redox Mn(+III)/Mn(+IV) et Ce(+III)/Ce(+IV) de manière concertée.