



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **29 novembre 2022**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame CHEN Cuirong**

Titre de la thèse : « *Catalyseurs monosites supportés sur cérine obtenus par chimie organométallique de surface pour la réduction des oxydes d'azote par l'ammoniac (NH₃-SCR)* »

Résumé



L'objectif de cette thèse est de préparer de nouveaux catalyseurs à base de métaux des groupes V et VI supportés sur oxyde de cérium pour la réduction sélective des oxydes d'azote (NO_x) par l'ammoniac (NH₃-SCR). La chimie organométallique de surface a été utilisée pour obtenir des sites isolés de type métal oxo, hautement actifs, en utilisant des précurseurs moléculaires de V, Nb et W à ligands alkyls ou alcoolates. Un catalyseur à base de tungstène oxo a été obtenu en deux étapes. La première consiste en une réaction de protonolyse entre le complexe [W(≡CtBu)(CH₂tBu)₃] et les groupes hydroxyles d'une cérine traitée à 200 °C pour former une espèce supportée bipodale unique, [(≡CeO)₂W(≡CtBu)(CH₂tBu)], caractérisée par DRIFT, analyse élémentaire, XPS, RMN du solide, BET et EXAFS. La seconde, une calcination contrôlée du matériau sous air, permet d'accéder à un mélange d'espèces oxo-tungstène caractérisées par DRIFT, analyse élémentaire, XPS, RAMAN, RPE, RMN, BET, NH₃-TPD, H₂-TPR, TEM et EXAFS. Les spectroscopies Raman et EXAFS montrent la formation de deux espèces : mono-oxo, [(≡CeO)₄W(=O)] et bis-oxo, [(≡CeO)₂W(=O)₂], dans un rapport 70/30. Avec [Nb(OEt)₅]₂ comme précurseur, cette nouvelle approche a été étendue à la préparation d'un site isolé de structure [(≡CeO)₂Nb(=O)(OH)], révélée par DRIFT et EXAFS. Contrairement aux cas du tungstène et du niobium, pour le vanadium cette approche a conduit à un mélange d'espèces surfaciques monomères, dimères, oligomères et à un dépôt de V₂O₅, ceci du fait de la mobilité du vanadium à la surface de la cérine et cela quel que soit le précurseur moléculaire utilisé, [(V(=O)(OEt)₃]₂, [V(CH₂SiMe₃)₄] ou [V(=O)(OtBu)₃]. La concentration des espèces obtenues à la surface de la cérine a été déterminée par analyse quantitative des spectres infrarouge et RMN ⁵¹V. Les résultats montrent que la proportion en site isolé diminue lorsque la teneur en vanadium augmente. Les performances catalytiques en NH₃-SCR de ces nouveaux matériaux ont été évaluées entre 50 et 600 °C dans un réacteur sous flux continu (300 ppm NO, 360 ppm NH₃, 12% O₂, He). Comparé aux catalyseurs à base de métaux-oxo du groupe V (V, Nb) supportés sur cérine, le catalyseur à base de tungstène oxo présente une haute activité dans une large gamme de température et montre une stabilité remarquable après plusieurs cycles catalytiques. Pour justifier cette plus forte activité du tungstène oxo supporté sur cérine, comparée à celles du niobium ou vanadium oxo, des explications fondées sur les propriétés intrinsèques du tungstène sont avancées.

Keywords: DeNO_x, Ammoniaque, catalyseurs supportés, tungstène-oxo, vanadium-oxo, niobium-oxo, cérine, XAS
