

## DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **13 décembre 2023**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur CHAI Guangtao**

Titre de la thèse : « *Oxydation catalytique des composés volatils sur des catalyseurs à base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$*  »



### Résumé

Avec le développement rapide de l'économie, les émissions de COV augmentent également. Les émissions excessives de COV peuvent non seulement causer de graves dommages à l'environnement écologique, mais aussi être mortelles pour la santé humaine. L'oxydation catalytique présente les avantages de conditions de fonctionnement douces, d'efficacité de purification élevée et d'absence de pollution secondaire. Elle est devenue l'une des principales orientations de développement de la purification des COV. Le mécanisme de réaction d'oxydation du chlorure de vinyle (VC) sur un catalyseur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a été étudié sur la base de la théorie fonctionnelle de la densité. Différents catalyseurs à base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ont été conçus, synthétisés et étudiés pour leur oxydation catalytique de divers COV. Les relations Structure - performance entre la composition, la structure, la position active et les propriétés catalytiques des catalyseurs à base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ont été systématiquement étudiées, fournissant une base théorique pour le développement de catalyseurs de type  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hautement actifs et hautement stables. Les principaux résultats de recherche sont les suivants:

Le Mécanisme réactionnel catalytique de l'oxydation de VC sur deux surfaces représentatives de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , à savoir (110) et (001), a été étudié de manière systématique sur la base de la théorie fonctionnelle de la densité. La voie réactionnelle catalytique de l'oxydation du VC comprend trois étapes, la rupture de la liaison C-Cl après adsorption du VC, l'oxydation du  $\text{CH}_2\text{CH}$  et l'élimination des espèces Cl. L'étape de détermination de la vitesse d'oxydation du VC sur le catalyseur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est déterminée pour éliminer les espèces Cl, et HCl est le produit chloré préféré au lieu de  $\text{Cl}_2$ . La barrière d'élimination du Cl de  $\text{Co}_3\text{O}_4(001)$  est faible par rapport à  $\text{Co}_3\text{O}_4(110)$ , ce qui suggère des propriétés catalytiques potentiellement supérieures pour l'oxydation du VC.

Une série de catalyseurs  $\text{Co}_3\text{O}_4$  modifiés par Zr (teneur en Zr  $\geq 5$  mol.%) a été préparée par la méthode sol-gel pour l'oxydation VC. Les résultats montrent que le catalyseur contenant 5% molaire de zirconium ( $\text{Co}_{95}\text{Zr}_5$ ) présente une activité catalytique et une stabilité optimales, notamment pour l'oxydation complète des sous-produits chlorés. L'introduction de zirconium dans le catalyseur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  permet de modifier la réductibilité, d'améliorer l'acidité de surface et donc les performances catalytiques de l'oxydation du VC. Avec l'introduction du zirconium, la quantité de  $\text{Co}^{2+}$  en surface et d'oxygène adsorbé augmente, favorisant l'oxydation catalytique du VC et améliorant l'activité catalytique des catalyseurs à base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Une série de catalyseurs  $\text{Co}_3\text{O}_4$  moyennement dopés Zr (teneur en Zr  $\leq 2$  mol.%) a été préparée par la méthode sol - gel pour l'oxydation catalytique du propane. Les résultats montrent que seule une petite partie du zirconium ( $\sim 1$  mol.%) peut être dopée dans le réseau de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Pour les catalyseurs dopés Zr, le zirconium perturbe les spinelles  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , formant des espèces Co-O-Zr et conduisant à des tailles de grains  $\text{Co}_3\text{O}_4$  plus petites, à une surface spécifique plus grande, à une meilleure réductibilité, à des concentrations de  $\text{Co}^{2+}$  en surface plus élevées et à plus de lacunes en oxygène de surface et d'espèces réactives en oxygène. Les meilleures propriétés catalytiques d'oxydation du propane ont été obtenues sur un catalyseur Zr-  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à 1%, principalement grâce à son excellente réductibilité à basse température et à l'abondance d'espèces réactives d'oxygène en surface. L'oxydation du propane sur un catalyseur Zr-  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à 1% est conforme au mécanisme de Mars-van Krevelen, sur la base d'un spectre de transformée de Fourier infrarouge en réflexion diffuse.

L'effet d'un dopage modéré au niobium (teneur en Nb  $\leq 1.5$  mol.%) sur les propriétés catalytiques du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a été étudié à partir des résultats expérimentaux obtenus avec un catalyseur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  moyennement dopé au Zr. Les catalyseurs synthétisés par la méthode sol-gel sont utilisés respectivement pour l'oxydation catalytique du propane et du VC. Les résultats montrent que les catalyseurs Nb- $\text{Co}_3\text{O}_4$  à 1% présentent les meilleures propriétés catalytiques pour l'oxydation du propane ou du VC, où le type de sous-produit polychloré de l'oxydation du VC est nettement réduit. Le dopage au Nb permet d'améliorer la réductibilité et l'acidité de surface du catalyseur  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , d'augmenter la teneur en  $\text{Co}^{2+}$  de surface, en lacunes d'oxygène et en oxygène actif, et donc d'augmenter l'activité catalytique du catalyseur  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . En présence d'eau dans le gaz d'alimentation, le catalyseur Nb- $\text{Co}_3\text{O}_4$  à 1% permet essentiellement de conserver son activité catalytique sur l'oxydation du VC sans formation de  $\text{Cl}_2$  dans le produit final. Il peut présenter de bonnes performances dans les tests de stabilité pour l'oxydation du propane ou du VC.

Des catalyseurs  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à différentes teneurs résiduelles en sodium ont été préparés par précipitation. Le sodium résiduel peut être partiellement inséré dans le réseau de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , provoquant des distorsions et augmentant la surface spécifique du catalyseur. Dans le même temps, il peut affecter négativement la réductibilité et la mobilité de l'oxygène du catalyseur, inhibant l'activité catalytique du catalyseur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sur l'oxydation du propane.

**Mots clés:** Les composés organiques volatils; Catalyseur à base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; Oxydation catalytique; Chlorure de vinyle; Propane