

TRAITEMENT DE L'AIR PAR DES MATÉRIAUX HYBRIDES DE TYPE MOFS PAR ELSA ALVAREZ

Présentée par : Elsa Alvarez Discipline : chimie Laboratoire : ILV

Résumé :

La sensibilisation du grand public à la pollution intérieure, les exigences croissantes des réglementations/recommandations le tout combiné à une nécessité de se démarquer de la concurrence, font de la limitation de la concentration des COV (COV : Composés Organiques Volatiles) dans l'air habitacle un enjeu crucial pour l'industrie automobile. En effet, à l'intérieur des véhicules, les COV sont principalement issus de l'air extérieur par combustion et évaporation du carburant mais, contrairement aux autres polluants, peuvent également avoir une origine intérieure à l'habitacle de par la désorption de substances chimiques utilisées lors de la fabrication des matériaux présents dans le véhicule. La capture des COV par adsorption sur charbons actifs ou zéolithes est à ce jour l'une des techniques d'abattement des COVs les plus efficaces et les moins coûteuses mais souffre de certaines limitations (sélectivité, régénération).

L'objectif de cette thèse a consisté à étudier une alternative avec l'emploi d'une autre classe d'adsorbants 'hybrides' : les Metal-Organic Frameworks (MOFs). Formés de briques inorganiques connectées par des ligands organiques, ces matériaux poreux cristallisés présentent une grande diversité structurale ainsi qu'une composition chimique (métal, ligand) et une porosité (taille des pores, surface spécifique et volume poreux) extrêmement modulables. Cela vient de la possibilité quasi-infinie de faire varier à la fois le centre métallique et le ligand organique, ce que l'on ne retrouve pas à cette échelle chez les zéolithes et les charbons actifs.

Le travail a consisté à évaluer les performances d'une série d'une dizaine de MOFs, possédant des propriétés chimiques (acidité, redox, hydrophiles/hydrophobes, ...) et

structurales (taille et forme des pores, réseaux rigides ou flexibles...) différenciées mais aussi de leur stabilité avérée (eau, température) et mise à l'échelle déjà établie. En plus des caractérisations usuelles (diffraction des rayons X, analyse thermogravimétrique, spectroscopie Infra-Rouge, porosimétrie N₂ à 77K), la spectroscopie Infra-Rouge operando a été utilisée pour simuler le comportement de ces MOFs en présence de COV dans des conditions aussi proches que possible de la réalité. Les adsorbants les plus prometteurs ont ensuite été mis à l'échelle (50-100 g) et mis en forme (pastilles) puis testés en chambre de simulation environnementale

Abstract :

The indoor air pollution awareness of general public and the increasing demands of regulations / recommendations, combined with a need to stand out from the competition, make limiting the concentration of VOCs (VOCs : volatile organic compounds) in the air cockpit crucial for the automotive industry. For example, inside a vehicle, the VOCs are originated from the outside air by combustion and evaporation of fuel. However, unlike other pollutants, it may also have an inner origin from the desorption of existing chemical substances used in the manufacture of the vehicle. Thus, the capture of VOCs by adsorption is one of the challenging techniques today. In this context, activated carbon and zeolite based VOC abatement are effective and least expensive but suffers some limitations in stability, selectivity and regeneration. The aim of this thesis was to study an alternative class of 'hybrid' adsorbents i.e. Metal-Organic Frameworks (MOFs). These porous crystalline materials are built by the association of inorganic bricks connected by organic ligands. They have highly tunable structural diversity, chemical composition (metal:ligand) and porosity (pore size, surface area and pore volume). Moreover, they possess almost infinite ability to vary both the metal center and the organic ligand that is not found at this level in zeolites and activated carbons. The work was to evaluate the performance of a series of ten MOFs, having diverse architecture (size and shape of the pores, rigid or flexible networks ...), chemical properties (acidity, redox, hydrophilic / hydrophobic, ...) and stability (water temperature). In addition to the usual characterization (X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy, porosimetry N₂ at 77K), Infra-Red spectroscopy operando was performed to simulate the behavior of these MOFs in the presence of VOCs in conditions as close as possible to the reality. Furthermore, the most promising adsorbents were scaled up (50-100 g) and formatted/fabricated as pellets and tested for environmental simulation chamber.

INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES

Guy DE WEIRELD, Professeur des Universités, à l'Université de Mons/Service Thermodynamique - Mons (Belgique) - Rapporteur

Bénédicte LEBEAU-TALAMONA, Directeur de Recherche CNRS, à l'Université Haute Alsace/Institut de Science des Matériaux de Mulhouse - Mulhouse - Rapporteur

Christian SERRE, Directeur de Recherche CNRS, à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines/Institut Lavoisier de Versailles (ILV) - Versailles - Directeur de thèse

Marco DATURI, Professeur, à l'ENSICAEN/Laboratoire de Catalyse et de Spectrochimie (LCS) - Caen - Co-Encadrant

Karine PAJOT, Ingénieur de Recherche, à Peugeot Citroën PSA - Velizy-Villacoublay - Co-Encadrant

Valérie BRIOIS, Directeur de Recherche, à Synchrotron Soleil - Gif/Yvette - Examineur

Pierre MIALANE, Professeur des Universités, à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines/Institut Lavoisier de Versailles (ILV) - Versailles - Examineur

Contact : dredval service FED : theses@uvsq.fr