

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre :42581

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : CREMOUX THOMAS

Ecole doctorale : SMRE
Laboratoire : LASIR
Discipline : CHIMIE ET CHIMIE PHYSIQUE
Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : ALAIN MOISSETTE
- Rapporteurs : FRÉDÉRIC THIBAUT-STARZYK, PASCALE MASSIANI
- Examineurs : NICOLAS BATS, JEAN-LOUIS PAILLAUD, ISABELLE BATONNEAU-GENER, MATTHIEU HUREAU

**SOUTENANCE : MERCREDI 20 DECEMBRE 2017, 14H00, AMPHITÉÂTRE PIERRE GLORIEUX,
CERLA**

TITRE DE LA THESE :

**TRANSFERTS DE CHARGES DANS LES ZÉOLITHES HIÉRARCHISÉES : UN NOUVEAU DÉFI
POUR LA CATALYSE**

RESUME :

Les zéolithes acides sont des matériaux largement utilisés pour la catalyse hétérogène dans les domaines de la pétrochimie et du raffinage. A l'issue de la réaction, ces zéolithes partiellement cokées montrent encore parfois une forte activité qui pourrait être due à la présence d'espèces radicalaires dans le coke. Pour une meilleure compréhension de cette réactivité, il est crucial de déterminer les paramètres qui contrôlent la génération et la stabilisation de ces espèces radicalaires. Dans ce contexte, ce travail avait pour but d'établir l'influence de nombreuses propriétés physico-chimiques (acidité de Brønsted et de Lewis, rapport Si/Al, taille des particules, mésoporosité, défauts...) d'une zéolithe ZSM-5, sur le comportement des espèces radicalaires (quantité, durée de vie) stabilisées à l'intérieur des pores. Ces espèces sont formées à la suite de l'adsorption et de l'ionisation spontanée d'une molécule aromatique modèle : le *t*-stilbène. Ainsi, nous avons modifié graduellement pendant la synthèse ou par traitements post-synthèse (désilication, désalumination), une seule de ces propriétés pour étudier son influence sur le comportement des espèces radicalaires. Les résultats montrent l'importance de la teneur en aluminium sur la force des sites acides, et l'existence d'une corrélation entre la présence de couples acides Brønsted-Lewis forts (CBLF) et la quantité d'espèces radicalaires stabilisées. Quel que soit le paramètre testé, les expériences conduisent toutes à la conclusion que le rapport du pourcentage de CBLF par le volume microporeux est intimement lié aux transferts de charge.

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° order :42581

NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE : CREMOUX THOMAS

Doctoral School : SMRE

Laboratory : LASIR

Discipline : CHIMIE ET CHIMIE PHYSIQUE

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution :

THESIS COMMITTEE :

- Thesis supervisor(s) : ALAIN MOISSETTE

- Referees : FRÉDÉRIC THIBAUT-STARYK, PASCALE MASSIANI

- Examiners : NICOLAS BATS, JEAN-LOUIS PAILLAUD, ISABELLE BATONNEAU-GENER, MATTHIEU HUREAU

DEFENSE : WEDNESDAY, DECEMBER 20th 2017, 2:00 PM, AMPHITRE PIERRE GLORIEUX, CERLA

TITLE OF THE THESIS :

CHARGE TRANSFERS IN HIERARCHICALLY ZEOLITES : A NEW CHALLENGE TO TAKE UP FOR CATALYSIS

ABSTRACT :

Acidic zeolites are materials widely used in heterogeneous catalysis in the petrochemistry and refining. The identification of radical species in the coke of deactivated zeolite catalysts whereas these solids still exhibit an important catalytic activity opens a new way of thinking for catalysis. However, the complexity of the coke molecules does not allow the clear identification of radical species or separated charge states responsible for coke formation and/or catalytic activity enhancement. For a better understanding of these phenomena, it is therefore crucial to elucidate the parameters that control their behaviour. In this context, this work aims to investigate the influence of physicochemical properties (Brønsted and Lewis acidity, Si/Al, particles size, mesoporosity, defects...) of a classical ZSM-5 zeolite on the radical species formed (nature and lifetime) inside their pores from the adsorption of aromatic molecule which models coke molecules (*t*-stilbene). We have gradually changed during the synthesis or by post-synthesis treatments (desilication, dealumination), a single property among those mentioned above to assess the impact of this property on the radical species generated during the aromatic molecule adsorption. The results show in particular the importance of the aluminum content on the strength of the acidic sites and the existence of a correlation between the presence of strong Brønsted-Lewis acid pairs (SBLP) and the quantity of stabilized radical species. Whatever the parameter, the experiments all lead to the conclusion that the ratio of the percentage of SBLP by the microporous volume is intimately related to the charge transfers.