



HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Date de la soutenance : **29 Novembre 2019**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **TAOUFIK Mostafa**

Titre de la thèse : « *Chimie organométallique de surface pour la catalyse : Application à l'activation de petites molécules et à la valorisation d'hydrocarbures* »



Mon parcours scientifique, atypique de par la diversité des activités menées jusqu'à présent, au cours de projets recherche industriels et académiques, a été extrêmement riche d'enseignements, de découvertes et d'échanges avec les divers acteurs et membres des communautés scientifiques et techniques des domaines de la catalyse. Mes travaux de recherche au sein de l'équipe Chimie Organométallique de Surface ont porté sur le développement de catalyseurs supportés en étudiant la réactivité des complexes de métaux de transition avec des surfaces d'oxydes ou de matériaux hybrides, leur caractérisation par les techniques utilisées en catalyse hétérogène, en particulier la RMN du solide à haut champ pour différents noyaux, et leur application en catalyse pour de nombreuses applications pour la pétrochimie, la valorisation de la biomasse, la synthèse de polymères et la chimie fine. Ceci s'intégrait parfaitement dans les domaines de compétence du laboratoire, au sein des thématiques "Catalyse" et "Polymérisation".

La Chimie Organométallique de Surface, approche réellement moléculaire de la catalyse hétérogène, que peu de laboratoires au monde savent mettre en œuvre, nécessite la mise en place de techniques expérimentales spécifiques ainsi que l'adaptation de techniques d'analyse et de préparation. De plus, outre les aspects fondamentaux de la chimie organométallique moléculaire en termes de structure et de réactivité, elle implique de maîtriser les volets physico-chimiques liés à la catalyse hétérogène : chimie de surface de supports inorganiques, aspects texturaux, propriétés acido-basiques et redox des matériaux-hôtes.

Les applications auxquelles je me suis intéressé ont tout d'abord porté sur la valorisation des hydrocarbures, avec des réactions liées aux grands procédés de la pétrochimie, principalement dans le cadre de contrats industriels avec des acteurs majeurs du domaine (BP Chemicals, BASF, UOP, PfW-Aroma, pour citer les principaux). On peut citer le développement de catalyseurs à base d'hydrures de tungstène supportés sur silice-alumine ou sur alumine qui ont en particulier été utilisés pour la production de propylène à partir d'éthylène ou d'éthylène et de butènes, pour le couplage du méthane en éthane en réacteur membranaire et pour la métathèse du butane. Cette dernière réaction a permis de produire des hydrocarbures C5+ avec une sélectivité de 86%. D'autres recherches ont été traitées sur un plan académique, avec notamment des projets portant sur le développement de catalyseurs de métathèse des oléfines (projets ANR MALCATCAT et OXOCAT), ainsi que sur des réactions d'oxydation (projet avec KAUST en Arabie Saoudite). En effet, par un contrôle judicieux de la sphère de coordination du tungstène et du molybdène, nous avons

obtenu des complexes oxo ($O=Mo$ ou $O=W$) supportés sur silice avec différents ligands anioniques autour du métal qui ont montré des hautes activités pour la métathèse du propylène et pour une nouvelle réaction d'oxydation du 2-butène en acétaldéhyde selon un mécanisme original de type $[2+2]$. De plus, j'ai également abordé des aspects de valorisation de la biomasse, en particulier pour la métathèse croisée de l'oléate de méthyle avec l'éthylène pour former du 1-décène avec un catalyseur bipodal oxo-bis-néopentyl molybdène qui présente une activité équivalente à celle obtenue avec les complexes du molybdène les plus performants en catalyse homogène (TON de 5000, étude réalisée dans le cadre d'un contrat industriel avec la société Total). La chimie organométallique de surface du groupe VI a été par la suite étendue à la cérine, CeO_2 , support à propriétés redox, permettant ainsi d'accéder à des systèmes catalytiques très performants en réduction sélective de NO par NH_3 (contrats avec la société Toyota).

La chimie de surface du groupe V a été aussi l'un des axes que j'ai initié au laboratoire, en particulier pour l'activation de l'azote et de l'ammoniac par un complexe tantale hydrure très électrophile supporté sur silice qui se transforme en complexe imido-amido supporté. De même, un nouveau catalyseur à base de vanadium a été préparé et caractérisé. L'espèce de surface formée a montré de bonnes activités et sélectivité lors de la déshydrogénation du propane en propylène. Pour cette application, d'autres catalyseurs à base de gallium supporté sur silice, alumine ou méso-ZSM-5 ont été préparés puis caractérisés par différentes techniques physicochimiques en particulier la RMN solide à haut champ et l'EXAFS. Il a ainsi été montré que la structure de l'espèce résultante dépend de la nature du ligand issu du support. Sur silice, un complexe dimère est obtenu alors que sur alumine et méso-ZSM-5, nous avons isolé une espèce monomère. Le support présente non seulement un effet sur la structure des complexes surfaciques obtenus mais aussi sur leurs réactivités notamment en conversion du propane. Si avec le gallium sur silice aucune activité n'a été observée, en revanche, sur alumine et méso-zéolithe, le gallium est actif pour la conversion du propane. La sélectivité de la réaction dépend de la nature du support (déshydrogénation en propène pour Ga/Al_2O_3 vs. aromatisation pour $Ga/méso-ZSM-5$).

La fusion entre le Laboratoire de Chimie Organométallique de Surface (LCOMS) et le Laboratoire de Chimie, Polymères et Procédés (LCPP) m'a permis d'élargir le champ d'application de la chimie organométallique de surface à la préparation de (co)catalyseurs supportés pour la polymérisation des oléfines. Ainsi dans le cadre de contrats de recherche fondamentale ou industrielle (INEOS, Michelin), j'ai été amené à innover dans le domaine du développement d'activateurs anioniques supportés, par voie chimie organométallique de surface, ce qui a conduit à la découverte de catalyseurs très performants en copolymérisation de l'éthylène avec le 1-hexène par activation de complexes métallocènes du titane et du zirconium.

En plus de l'élaboration de catalyseurs monométalliques isolés sur une surface d'oxyde, un autre volet de mes travaux concerne le développement de catalyseurs à base de nanoparticules mono- et bimétalliques supportées, en utilisant la voie Chimie Organométallique de Surface ou la voie colloïdale. Ces matériaux caractérisés au mieux ont été employés pour la déshydrogénation d'alcane branchés et pour la chimie fine (hydrogénation de cétones et de diènes, réactions de couplage C-C...)

Après une brève description de mes premiers travaux (doctorat et stages post-doctoraux), j'ai résumé dans ce mémoire en quatre chapitres mes travaux effectués au sein de l'équipe COMS-C2P2 depuis mon entrée dans cette UMR comme permanent en 2002. Je présente la production scientifique et les diverses contributions qui en ont découlé et enfin les perspectives envisagées pour les prochaines années.