

**DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT**

**(Arrêté du 25 mai 2016)**

Date de la soutenance : **3 octobre 2018**

Nom de famille et prénom de l’auteur : **PAGIS Céline**

Titre de la thèse : « Synthèse et évaluation catalytique de cristaux creux de zéolithe Y ».



**Résumé**

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés possédant une microporosité organisée et régulière de dimension moléculaire. Plus particulièrement, les zéolithes de type structural FAU sont très employées dans l’industrie comme tamis moléculaires, adsorbants ou catalyseurs grâce à leur faible coût de fabrication, leur grand volume poreux et leur large taille de pores. Cependant, leurs canaux purement microporeux limitent grandement la diffusion de molécules lors de réactions catalytiques ce qui affecte directement les vitesses de réaction et réduit la fraction utile de chaque cristal. L’objectif de cette thèse a été de créer une cavité interne (macroporosité) au sein de chaque cristal de zéolithe Y dont la taille globale et l’épaisseur de parois permettront de réduire les problèmes de diffusion tout en gardant des solides facilement manipulables. Durant cette étude, deux stratégies ont été imaginées et brevetées : *la première* consiste à préparer des capsules polycristallines de zéolithe Y en faisant croitre des nanocristaux de zéolithe Y en périphérie de cristaux de zéolithe Beta servant directement de nutriment et se détruisant au cours de la synthèse. *La seconde* stratégie consiste à éliminer le coeur de chaque cristal d’une zéolithe Y par une méthode de dissolution préférentielle. Une méthode multi-étapes alliant désalumination et désilication sélectives a été développée et a permis d’obtenir des monocristaux creux de zéolithe Y. Ensuite, dans le but de tester leurs propriétés diffusionnelles et catalytiques, ces deux nouveaux matériaux ont été imprégnés de nanoparticules de platine puis utilisés dans des réactions modèles d’hydrogénation et d’hydro-isomérisation. Dans le cas des monocristaux creux, ces réactions ont permis de mettre en évidence l’influence positive de la morphologie et plus particulièrement de la longueur de diffusion sur l’activité et l’efficacité catalytiques de ces nouveaux matériaux.

Mots clefs : zéolithe, Y (FAU), cristaux creux, capsule, synthèse hydrothermale, catalyse hétérogène, longueur de diffusion, facteur d’efficacité

**Synthesis and catalytic performance of hollow Y zeolite crystals**

Zeolites are crystalline microporous aluminosilicates whose structure contains channels, voids and cavities of molecular dimensions. Zeolites with FAU framework type are extensively used as molecular sieves, adsorbents or catalysts thanks to their low fabrication cost, their high porous volume and their large pore size. However, the intrinsic microporosity of these solids often imposes molecular diffusion limitations due to hindered access and slow intra-crystalline transport. The objective of this PhD thesis was to synthetize hollow Y zeolite crystals with an internal cavity (macroporosity) and walls sufficiently thin to reduce significantly diffusion limitations while preventing handling issues. During the PhD, two strategies have been developed to synthetize these materials. The first one consists in the synthesis of polycrystalline capsules of zeolite Y by overgrowing Y nanocrystals onto Beta zeolite crystals that serve as template as well as nutrients. The second strategy involves the selective removal of the core of each zeolite Y crystals through a multi-step original method combining dealumination and selective desilication. Stating from a standard NaY zeolite, this strategy enables effective preparation of hollow single crystals with well controlled morphology and composition. The influence of the morphology on diffusion and catalytic properties was estimated by comparing the activity of the platinum-impregnated new materials with those of bulk analogs in hydrogenation and hydro-isomerization model reactions. In the case of hollow single crystals, these reactions enable to highlight the positive influence of the morphology and particularly of the diffusion path length on the catalytic efficiency and activity of these new materials.

Key words: zeolite, Y (FAU), hollow crystals, capsule, synthesis, heterogeneous catalysis, diffusion path length, effectiveness factor