



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **28 octobre 2021**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur CHATELARD Corentin**

Titre de la thèse : « *Synthèse directe de zéolithes Y à hauts rapports Si/Al* »

Résumé



Les zéolithes sont des matériaux cristallisés microporeux, généralement des aluminosilicates, dont la structure est formée de l'enchaînement de tétraèdres TO_4 ($T = Si$ ou Al) liés par leurs sommets. Les zéolithes de type structural **FAU** (zéolithes X et Y) sont largement employées industriellement comme tamis moléculaire, adsorbant (zéolithe X) ou catalyseur (zéolithe Y) en raison de leur faible coût de fabrication, leur grand volume poreux et leur large taille de pores. Pour ses applications dans l'industrie pétrolière et en particulier les opérations de raffinage, la zéolithe Y requiert une très grande stabilité chimique et hydrothermale. Elle doit donc subir des étapes de post-traitement dans le but d'augmenter son rapport Si/Al et sa stabilité thermique. L'utilisation de certaines molécules organiques comme les éthers couronnes permet d'obtenir des matériaux avec des rapports Si/Al pouvant aller jusqu'à 4,9 par synthèse directe. Malheureusement, cette valeur n'est pas suffisamment élevée pour une utilisation immédiate de la zéolithe.

Le but de la thèse était de développer des synthèses originales de zéolithes Y avec des rapports Si/Al > 5, directement utilisables en conditions hydrothermales. Pour cela, nous avons suivi trois voies différentes.

La première est l'utilisation simultanée de plusieurs molécules organiques, chacune d'entre elles structurant une partie de la charpente de la zéolithe Y tout en favorisant les hauts rapports Si/Al. Si les résultats n'ont pas permis d'obtenir la zéolithe Y, ils ont tout de même conduit à des synthèses originales de zéolithes à larges pores comme la mazzite ou encore l'ECR-1. La synthèse de ces deux zéolithes en présence de 1,3,5-trioxane a pu être étudiée et l'impact des différents paramètres a été discuté.

La deuxième méthode consiste à utiliser un agent structurant organique moins coûteux et moins toxique que les éthers couronnes, l'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH). Le TEAOH est déjà décrit dans la littérature comme étant un agent structurant organique de la zéolithe Y mais qui ne permet de synthétiser cette zéolithe qu'avec un rapport Si/Al de 4,5 maximum. Une optimisation des paramètres de synthèse a permis de préparer des zéolithes Y à faible température en moins de 24 heures avec des rapports Si/Al jusqu'à 6,5. Une augmentation de la durée de cristallisation a

également permis d'obtenir de la chabazite, dont la cinétique de cristallisation a été étudiée en détail.

La troisième méthode consiste à dissoudre partiellement une zéolithe Y et à la recristalliser en présence de molécules organiques. Différentes zéolithes Y commerciales ont été traitées en milieu alcalin en présence d'éthers couronnes ; après amorphisation quasi-totale à température ambiante, la zéolithe recristallise à plus haute température avec une composition différente de celle des précurseurs. Ainsi, des zéolithes NaY ont pu être obtenues avec des rapports Si/Al jusqu'à 12,5. Ces valeurs, pour des zéolithes Y brutes de synthèse, sont les plus élevées jamais répertoriées dans la littérature.