



Université Claude Bernard



Lyon 1

# DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **08 juin 2022**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur COUDERCY Christophe**

Titre de la thèse : « *Rôle de l'intimité dans les catalyseurs bifonctionnels pour la production d'oléfines légères : application au procédé Ox-Zeo* »

## Résumé



Les oléfines légères sont des intermédiaires clés pour l'industrie pétrochimique qui sont produites essentiellement par craquage à la vapeur et craquage catalytique. L'augmentation croissante de la demande et l'évolution des matières premières nécessite de développer des procédés dédiés. C'est le cas du procédé Ox-Zeo qui combine un catalyseur oxyde hydrogénant et un zéotype acide, généralement la SAPO-34 pour produire très sélectivement et de manière stable les oléfines légères. Les études précédentes ont porté essentiellement sur l'amélioration des propriétés de l'oxyde et du zéotype et peu sur rôle de l'intimité entre les deux fonctions. L'objectif principal de ce travail était d'étudier l'impact de la distance inter-fonction sur les propriétés catalytiques du procédé Ox-Zeo. Il s'est focalisé sur le système catalytique  $MnO_x$ +SAPO-34. Une étude préalable a montré que de nombreux paramètres de réaction influent sur les propriétés catalytiques et notamment le rapport oléfines/paraffines (O/P). Il convenait donc de fixer ces paramètres pour pouvoir étudier le rôle de l'intimité. L'étude de paramètres cinétiques associée à des mesures DRIFT *in situ* ont permis de mieux définir le schéma réactionnel et d'identifier  $CH_3OH$  comme intermédiaire clé. La distance inter-fonction a été modulée depuis l'échelle millimétrique à atomique notamment à travers des arrangements de lits catalytiques, des dilutions par  $SiO_2$ , la préparation de structure cœur coquille  $MnO_x@SiO_2$  possédant une coquille poreuse de  $SiO_2$  d'épaisseur variable. Il a été montré qu'un mélange de  $MnO_x$  et SAPO-34 permet d'obtenir une conversion plus élevée que des arrangements de lits. En fait, une intimité élevée permet donc d'améliorer les propriétés catalytiques et l'ajout d'une séparation dense entre les fonctions diminue la conversion et la sélectivité en oléfines. Enfin, il a été montré qu'une intimité se génère *in situ* à l'échelle des particules primaires de  $MnO_x$  et des cristaux de SAPO-34.