

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **06 décembre 2023**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur LIONS Mathieu**

Titre de la thèse : « *Immobilisation de complexes moléculaires de Nickel dans des zéolithes hydrophobes pour l'oligomérisation de l'éthylène.* »

Résumé



L'oligomérisation de l'éthylène permet de produire des α -oligomères (1-butène, 1-hexène, 1-octène etc.) à hautes valeurs ajoutées. Les procédés catalytiques utilisent généralement des complexes moléculaires, des cocatalyseurs sensibles à l'humidité et des solvants organiques anhydres.

L'objectif de cette étude est de protéger un catalyseur moléculaire sensible à l'eau dans une matrice hôte hydrophobe. Le choix du système catalytique s'est porté sur l'immobilisation d'un complexe moléculaire à base de nickel et de ligands 2,2'-bipyridine dans des zéolithes hydrophobes, en particulier purement siliciques. Malheureusement, les zéolites purement siliciques ne sont pas propices à un chargement en catalyseur. Par conséquent, nous avons utilisé des zéolithes cœurs-coquilles présentant un cœur hydrophile (zéolithes de type aluminosilicates) et une coquille hydrophobe purement silicique. L'immobilisation du complexe dans les cœurs et leurs utilisations dans un réacteur type « batch » en conditions triphasique nous a amené à vérifier l'intégrité du complexe à la fin du processus d'encapsulation. Cela nous a aussi permis d'établir un lien entre la nature (topologie) de la zéolithe support, la taille des pores, la stœchiométrie (rapport Ni : ligands) du complexe et donc l'activité catalytique du système. Le catalyseur cœur-coquille de topologie *BEA a montré un effet protecteur lié à la couche externe hydrophobe lors de l'utilisation d'un solvant non anhydre. De façon systématique, les catalyseurs immobilisés dans des zéolithes à petits pores (ZSM-5, Beta) ou purement microporeuse montrent

une activité catalytique inférieure. A l'inverse les zéolithes dites hiérarchisées (CBV) de topologie faujasite et les structures « hollow » montrent de hautes activités, suggérant une forte limitation diffusionnelle en procédé triphasique.

Le module de Thiele (ϕ) et le facteur d'efficacité (η) ont été estimés dans un réacteur à lit fixe en condition biphasique sur les catalyseurs Ni-CBV 100 (purement microporeux) et Ni-Y hollow (présentant une macroporosité). Il a été constaté qu'à des températures supérieures à 200°C pour le catalyseur microporeux, la diffusion interne devient limitante. En conclusion, l'utilisation de support hydrophobe peut être appliquée avantageusement pour des réactions catalytiques dans lesquelles l'eau est un poison. Cependant, une baisse de l'activité catalytique due à la création d'une barrière diffusionnelle majoritairement microporeuse pour empêcher l'eau de diffuser apparaît fortement probable.