

## DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **14 novembre 2024**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur Clément GOT**

Titre de la thèse : Synthèse de zéolites à gradient Si/Al pour des applications en catalyse, adsorption et séparation

### Résumé



Les zéolithes cœur-couches ont montré un intérêt croissant ces dernières années. Par leurs propriétés bifonctionnelles uniques, elles trouvent leur application en catalyse, séparation et adsorption pour de nombreux procédés (i.e. contrôle des émissions de NOx ou adsorption de CO<sub>2</sub>). Dans cette thèse, l'objectif visé est l'obtention d'une couche zéolitique hautement silicique couvrant une zéolite de cœur à bas ratio Si/Al (SAR). Cette couche a pour but de conférer des propriétés hydrophobes pour éviter la potentielle désactivation ou destruction des sites actifs dû à l'adsorption d'eau sur ceux-ci. Deux matériaux zéolitiques sont envisagés. La MFI, possédant des pores de taille moyen (10MR), dont la synthèse de cœur-couches a déjà été étudiée. Puis la CHA (chabazite) avec des petites pores (8MR), synthétisée seulement récemment sous forme de cœur-couche. D'après la littérature, la voie de synthèse la plus adéquate pour la formation du cœur-couche semble la croissance directe de la couche silicique autour des cœurs, en dispersant ces cœurs préalablement synthétisés dans le gel précurseur de la couche avant traitement hydrothermal. La caractérisation de système zéolitique cœur-couche est difficile car il faut distinguer le cœur-couche d'un éventuel mélange de deux zéolites de différents SAR. La technique d'analyse cruciale utilisée est l'imagerie STEM-EDS, permettant de mesurer le SAR local. En commençant par la MFI, différentes synthèses de cœur-couches ont été essayées. Le matériau obtenu le plus prometteur a cependant soulevé un problème: la co-cristallisation de particules de silicalite-1 à côté de la ZMS-5, sans formation d'un cœur-couche. La concentration en SiO<sub>2</sub> a été modifiée, pour que la cristallisation soit dirigée à la surface de la ZSM-5. Malgré cette tentative, le cœur-couche MFI n'a pas pu être obtenu, et la suite

de l'étude s'est concentrée sur la formation de chabazites cœur-couches. Après optimisation de la concentration en SiO<sub>2</sub>, un cœur-couche CHA a été obtenu avec un SAR de cœur à 5 et 100 pour la couche. Différentes épaisseurs de couche ont été synthétisées pour améliorer la couverture des cœurs pour assurer les propriétés hydrophobes. Cependant, à mesure que la couche s'épaissit, le SAR de la couche finit par diminuer, réduisant l'hydrophobicité du matériau. Ce phénomène a été attribué à la dissolution partielle des cœurs, relarguant de l'aluminium dans le gel précurseur de la couche. L'hydrophobicité de CHA pures à bas et haut SAR ainsi que deux CHA cœur-couches d'épaisseurs fine et épaisse a été étudiée. Alors que l'hydrophobicité globale augmente à mesure que la couche s'épaissit, lorsque l'on calcule le ratio H<sub>2</sub>O/Al, l'eau semble quand même s'adsorber sur les sites actifs. La RMN MAS ainsi que la mesure FTIR in situ en présence d'eau ont révélé la présence de silanols en grande quantité et qu'ils adsorbent de l'eau presque simultanément avec les sites acides. Participant à l'hydrophilie du matériau, des tentatives de réduction de ces silanols par une étape de healing ont été essayées mais sans résultat significatif dû à un manque d'optimisation des paramètres de synthèse. Finalement, les matériaux ont été échangés au cuivre et testés pour la DeNOx par NH<sub>3</sub>-SCR en milieu plus ou moins humides. A 10% en eau, le cœur-couche CHA fin possède une activité plus importante que le cœur tout seul à partir de 440°C, attribué à la différence de nature des espèces Cu contenus dans la zéolite. A 16% en eau, alors que le cœur et cœur-couche fin montrent une forte désactivation vers 380-400°C, le cœur-couche épais reste très actif en DeNOx jusqu'à 460°C, ne diminuant que peu après. Prenant en compte que les deux cœur-couches possèdent quasiment les mêmes propriétés texturales à part l'épaisseur de la couche, la résistance du catalyseur est attribuée à l'hydrophobicité de la couche, protégeant de la désactivation dû aux dégâts de l'eau. Mots-clés: zéolite cœur@couche, CHA, ratio Si/Al, hydrophobicité, NH<sub>3</sub>-SCR

**Mots-clés :** ratio Si/Al,zeolite,coeur-coquille,hydrophobicité,NH<sub>3</sub>-SCR