

## DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **24 octobre 2025**

Nom de famille et prénom de l'auteur. e : **Monsieur Antoine SALICHON**

Titre de la thèse : Catalyseurs bifonctionnels oxyde-zéotype performants pour la conversion de CO en oléfines légères

### Résumé



Les oléfines légères ( $C_2=C_4$ ) sont des composants essentiels pour une vaste gamme de produits (polymères, cosmétiques...). Au cours des dernières années, leur demande a considérablement augmenté, et des technologies spécifiques ont vu le jour en plus du craquage des hydrocarbures, processus énergivore et non sélectif. Récemment, il a été démontré qu'un mélange d'un oxyde métallique hydrogénant et d'un zéotype acide (SAPO-34) permettait de convertir directement le gaz de synthèse en  $C_2=C_4$  avec un rendement élevé via le méthanol. Cependant, le procédé OXZEO est limité par une conversion de CO relativement faible et des émissions élevées de  $CO_2$ . Dans ce travail, nous avons tout d'abord souligné que la sélectivité élevée en  $CO_2$  (40 à 45 %) à une conversion faible et modérée provient de la réaction parallèle de gaz à l'eau, car l'eau générée in situ peut facilement réagir avec le CO sur l'oxyde. Des calculs thermodynamiques ont démontré que des conversions très élevées ( $> 90\%$ ) sont indispensables pour réduire fortement la sélectivité en  $CO_2$ . Dans ce contexte, le rôle précis des espèces surfaciques hydroxyle, hydrure et lacunes d'oxygène sur la fonction de l'oxyde a fait l'objet d'une étude approfondie. Pour mener cette étude fondamentale, un oxyde mixte GaZr haute performance a été sélectionné. Il présente une conversion remarquable du CO d'environ 60 %, et conduit à une teneur élevée en oléfines légères d'environ 76 % (hors  $CO_2$ ), lorsqu'il est mélangé à des quantités optimisées de SAPO-34. En effet, la quantité suffisante de sites acides zéotypes disponibles pour consommer le méthanol conduit à la conversion thermodynamique du CO. Une augmentation supplémentaire de leur quantité, ou bien de la température, de la pression ou du temps de contact conduit à une conversion accrue mais provoque une hydrogénation des  $C_2=C_4$ . La conception d'un oxyde avec une activité intrinsèque plus élevée permettrait une conversion supérieure (tout en réduisant la formation de  $CO_2$ ) sans compromettre la sélectivité des oléfines légères. En combinant de puissants outils de caractérisation (DRIFTS, NAP-XPS in situ) sur divers oxydes à base de gallium, nous avons pu obtenir des informations sur les propriétés exceptionnelles du matériau GaZrOx et sur le mécanisme d'hydrogénation du CO en méthanol. Il a d'abord été mis en évidence que l'oxyde mixte pouvait facilement dissocier  $H_2$  en espèces Hads labiles tout en étant peu actif pour l'hydrogénation des  $C_2=C_4$ . Nous avons ensuite établi que le CO réagit avec les groupes OH de surface pour former des formates qui sont ensuite hydrogénés en espèces méthoxy, puis en méthanol par des hydrures Ga-H réactifs, formés par clivage homolytique ou hétérolytique du dihydrogène. Par comparaison avec les polymorphes  $Ga_2O_3$ , nous

avons attribué les performances supérieures de GaZrOx à sa grande surface spécifique fournissant une teneur élevée en hydrures Ga-H et à leur dispersion adéquate à la surface de ZrO<sub>2</sub>, qui défavorise l'hydrogénation successive des C<sub>2</sub>=C<sub>4</sub> tandis que les acides de Lewis Zr<sup>4+</sup> servent de sites d'adsorption pour le CO, de même que les lacunes d'oxygène. Des calculs d'énergies d'adsorption et de vibrations harmoniques ont permis d'identifier l'intermédiaire de surface Ga-H comme étant un hydrure de gallium Gatri-H modérément réactif et non saturé. Parallèlement, nous avons proposé que le gallium est légèrement réduit lors de la formation de la liaison Ga-H et que son état de valence n'a pas d'influence notable sur la stabilité de l'hydrure. À l'inverse, le gallium présentant une coordination plus élevée a conduit à des hydrures moins stables qui augmentent le taux de consommation de CO, mais favorisent le rendement en méthane et paraffines. En conclusion, une meilleure efficacité du procédé OXZEO pourrait être obtenue en synthétisant de manière contrôlée des oxydes à base de gallium afin de favoriser l'obtention d'hydrures plus réactifs tout en atténuant leur capacité à hydrogéner les oléfines.

**Mots-clés :** conversion du syngas, oléfines légères, catalyse bifonctionnelle, oxyde, zéolithe