

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **14 novembre 2025**

Nom de famille et prénom de l'auteur. e : **Monsieur Raphaël DEL CERRO**

Titre de la thèse : Effet d'encapsulation d'agrégats d'oxydes métalliques dans des matériaux zéolithique siliciques en catalyse

Résumé



La transition écologique passe par une valorisation efficace de la biomasse (plantes, algues et déchets organiques) qui constitue une source de carbone renouvelable et abondante. Il est donc essentiel de développer de nouveaux procédés catalytiques pour convertir la biomasse et ses dérivés en composés à haute valeur ajoutée comme des biocarburants ou des bioplastiques. Parmi les molécules plateformes, l'éthanol présente un intérêt majeur, pouvant servir à la production d'éthylène, de propylène, etc. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes spécifiquement intéressés à la transformation en deux étapes de l'éthanol en butadiène (réaction « ETB », procédé Ostromislensky). Ce procédé s'appuie sur des catalyseurs à base d'oxyde de tantale supporté sur silice. Les catalyseurs historiques, bien que performants (hautes sélectivités et productivités en le butadiène) souffrent de problématiques de perte d'activité. Deux principales voies de désactivation des catalyseurs sont aujourd'hui identifiées : la désactivation « réversible » en cycle, provoquée par la formation de coke réduisant la disponibilité des sites actifs, et la désactivation irréversible, issue de modifications de la phase active induites par des phénomènes tels que le frittage des particules d'oxyde et/ou la dégradation du support. Face à ces défis, une solution prometteuse apparaît : l'encapsulation de la phase active au sein de la matrice inorganique utilisée usuellement comme support. Cependant, il n'existe pas d'exemples dans la littérature décrivant l'encapsulation du tantale. Dans ce contexte, cette étude propose le développement de nouveaux catalyseurs à base d'oxyde de tantale pour l'application ETB, encapsulés au sein de matrices zéolithiques. Trois zéolithes spécifiques (BEA, MFI et MWW) ont été sélectionnées pour leurs propriétés structurales distinctes (taille et dimensionnalité des pores, morphologie), ainsi que pour la modularité des préparations qui leur sont associées. Pour l'ensemble de ces structures, des voies de synthèse innovantes ont pu être développées, afin d'obtenir des systèmes zéolithiques purement siliciques pour lesquelles la caractérisation par de multiples méthodes a confirmé la bonne encapsulation des petits clusters

d'oxyde de tantale en leur sein. Pour comparaison et en guise de références, d'autres catalyseurs ont également été préparés en utilisant des approches alternatives : la substitution isomorphique (incorporation du tantale dans la charpente zéolithique) et le dépôt de la phase active à la surface du support par imprégnation à sec. De plus, l'impact de la teneur en oxyde de tantale sur la qualité de son encapsulation a également été étudié. Tous ces solides ont été évalués en termes de performance et de stabilité, en tant que catalyseurs pour la conversion de l'éthanol en butadiène. Les données obtenues pour les structures BEA et MFI montrent que l'encapsulation présente un intérêt comparativement à des méthodes comme l'imprégnation en surface, mais reste moins performante que des solutions plus avancées comme la substitution isomorphique. Les matériaux encapsulés au sein d'une structure zéolithique « MWW » présentent à la fois d'excellentes propriétés catalytiques et des stabilités intéressantes, atteignant ou dépassant les performances de nombreux solides de la littérature. La comparaison des performances et les différentes analyses réalisées ont également permis de faire ressortir certaines propriétés, du support ou de la phase active comme clés pour l'obtention de catalyseurs hautement performants et d'une grande stabilité. Enfin, l'ensemble des connaissances obtenues sur les catalyseurs à base de tantale ont permis la mise au point de nouveaux catalyseurs encapsulés avec des phases actives à base de zirconium ou de niobium, ou l'ajout d'une espèce co-catalytique comme le bore. Ces résultats prometteurs permettent ainsi d'envisager le développement d'une nouvelle génération de catalyseurs pour la réaction ETB.

Mots-clés : matériaux,catalyse,encapsulation