

## Avis de Soutenance

Madame Ana Paula ALVES AMORIM

### Catalyse

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés  
*Comparaison systématique des procédés en phase slurry et en phase gaz : aspects physiques, thermodynamiques et distribution des alkylaluminiums*

Travaux dirigés par Monsieur Timothy MCKENNA et Madame Nida SHEIBAT-OTHMAN

Soutenance prévue le **vendredi 20 février 2026** à 10h00

Lieu : Université Lyon 1, Bâtiment Irène Joliot Curie - amphithéâtre I au 3 rue Enrico Fermi à  
Villeurbanne

#### Composition du jury proposé

M. Timothy MCKENNA	Directeur de recherche	CNRS Lyon	Directeur de thèse
M. Juraj KOSEK	Professeur	Université de Chimie et de technologie de Prague (République Tchèque)	Rapporteur
Mme Maria GRAZIA DE ANGELIS	Professeure	Université d'Edinburgh (Royaume-Uni)	Rapporteuse
M. Jean Marc SCWHEITZER	Ingénieur de recherche	Manufacture des Pneus Michelin - Clermont-Ferrand	Examineur
M. Pascal FONGARLAND	Professeur des universités	Université Lyon 1	Examineur
Mme Nida SHEIBAT-OTHMAN	Directrice de recherche	CNRS Lyon	Co-directrice de thèse
M. Arash ALIZADEH	Université d'Alberta - Edmonton (Canada)	Invité	
M. Joao B.P. SOARES	Université d'Alberta - Edmonton (Canada)	Invité	

**Mots-clés :** Phase Slurry, Phase Gazeuse, Polymérisation, Polyoléfines

#### Résumé :

Des différences significatives apparaissent dans les caractéristiques des produits et dans la cinétique de polymérisation lorsque l'éthylène est polymérisé en phase slurry ou en phase gazeuse, même lorsque le catalyseur, la formulation et les concentrations des espèces réactives restent inchangés. L'objectif de la présente thèse est d'explorer les raisons physiques, chimiques et thermodynamiques à l'origine de ces différences. Après une brève présentation des objectifs détaillés de la thèse et un examen de la littérature existante, un cadre de modélisation est introduit afin de décrire l'influence

de la morphologie interne des particules sur la cinétique de polymérisation et sur l'évolution de la distribution des masses molaires. L'objectif est de comprendre comment différentes morphologies internes des particules polymères influencent la vitesse de réaction et les propriétés du polymère. Le travail applique ensuite l'équation d'état de Sanchez-Lacombe pour prédire le gonflement des particules dans les systèmes en phase gazeuse et en phase slurry. Les procédures expérimentales utilisées pour étudier la dissolution du polymère dans la phase liquide d'un procédé slurry sont présentées, ainsi que les analyses thermiques menées pour corriger la cristallinité du polymère en présence de solvant. L'intégration des effets de chaînes de liaison (tie-chains) est également discutée, permettant d'améliorer les prédictions du comportement de gonflement, en particulier dans les conditions de phase gazeuse. Une étude expérimentale comparant la polymérisation en phase slurry et en phase gazeuse est ensuite décrite. L'analyse débute par l'évaluation des effets de co-solubilité du n-hexane sur l'hydrogène et l'éthylène, ainsi que de l'effet anti-solvant de l'hydrogène sur l'éthylène. L'approche de modélisation employée pour déterminer les concentrations molaires d'hydrogène et d'éthylène dans les deux phases est ensuite détaillée. Le plan d'expériences, les méthodologies associées et les ensembles de données obtenus sont présentés et interprétés, en mettant l'accent sur l'influence du type et de la quantité de lit de graines, de la concentration en co-catalyseur et de la pression partielle d'éthylène sur la performance de polymérisation et les propriétés finales du polymère. Enfin, la thèse se conclut par une synthèse des principaux résultats et enseignements issus des études expérimentales et de modélisation. Elle souligne comment les approches proposées contribuent à une compréhension approfondie des similitudes et des différences entre les procédés de polymérisation en phase gazeuse et en phase slurry, notamment en ce qui concerne la morphologie des particules, le transfert de masse et le comportement de gonflement. La dernière section décrit également des pistes possibles pour des travaux futurs, en suggérant comment les modèles et méthodologies actuels peuvent être étendus à des systèmes plus complexes et comment les connaissances obtenues peuvent être transposées entre la phase slurry et la phase gazeuse.

### Summary:

Significant differences arise in product characteristics and polymerization kinetics when ethylene is polymerized in slurry or gas phase process, even if the catalyst, formulation and reactive species concentrations do not change. The objective of the current thesis is to explore the physical, chemical and thermodynamic reasons for these differences. After a brief presentation of the detailed objectives of the thesis, and a review of the existing literature, the thesis introduces a modeling framework that captures the influence of internal particle morphology on polymerization kinetics and on the evolution of the molecular weight distribution. The goal is to understand how different internal morphologies of polymer particles influence the reaction rate and properties of polymers. The work then applies the Sanchez-Lacombe equation of state to predict particle swelling in gas and slurry phase systems. Experimental procedures to examine polymer dissolution in the liquid phase of slurry polymerization are presented, alongside thermal analyses used to correct polymer crystallinity in the presence of solvent. The incorporation of tie-chain effects is also discussed, enabling improved predictions of swelling behavior, particularly under gas phase conditions. Subsequently, an experimental investigation comparing slurry and gas phase polymerization is described. The analysis begins with an evaluation of n-hexane co-solubility effects on hydrogen and ethylene, as well as the anti-solvent influence of hydrogen on ethylene. The modeling approach employed to determine the molar concentrations of hydrogen and ethylene in both phases is then detailed. The design of experiments (DOE), associated methodologies, and the resulting data sets are presented and interpreted, with emphasis on how seedbed type and loading, co-catalyst concentration, and ethylene partial pressure shape polymerization performance and final polymer properties. Finally, the thesis concludes by synthesizing the main results and insights obtained from the experimental and modeling studies. It highlights how the proposed approaches contribute to a

deeper understanding of the similarities and differences between gas phase and slurry polymerization processes, especially regarding particle morphology, mass transfer, and swelling behavior. The closing section describes possible directions for future work, suggesting how current models and methodologies can be extended to more complex systems, and strategies for translating insights between slurry and gas phase processes.