

Discipline :

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : YOBOUE Anthony **N° d'ordre :** 40697

JURY :

Directeur de Thèse : Jean-François PAUL, Professeur

Co-encadrante : Elise BERRIER, Chargée de Recherches

Rapporteurs : Xavier CARRIER, Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris
Stéphane LORIDANT, Chargé de Recherches, IRCE Lyon

Membres : Sylvia TURRELL, Professeur, Lille 1
Michaël BADAWI, Maître de Conférences, Metz

TITRE DE LA THESE :

Préparation et Caractérisation de Catalyseurs bifonctionnels Re/SiO₂ pour la conversion directe du méthanol en diméthoxyméthane

RESUME :

Les catalyseurs à base d'oxyde de rhénium massif ou supporté sont connus pour présenter de bonnes performances dans la conversion directe du méthanol en diméthoxyméthane. Cette réaction élégante requiert un catalyseur bifonctionnel acide-redox et s'inscrit dans la recherche de procédés courts mettant en œuvre des réactifs issus de la biomasse. La structure des phases actives oxorhénates supportées fait débat et semble conditionnée par (i) la désorption rapide des oxydes de rhénium et (ii) les propriétés physico-chimiques du support. Dans cette étude, nous avons, de manière incontestable, mis en évidence l'existence d'entités non équivalentes dont la structure est liée à la teneur en rhénium. Néanmoins, dans le cas de catalyseurs conventionnels, la désorption massive des oxydes de rhénium en conditions réactionnelles a rendu impossible l'établissement d'une corrélation structure-réactivité.

Nous avons mis au point une voie de synthèse alternative et préparé un catalyseur ReO_x/SiO₂ dont les performances égalent les meilleurs catalyseurs actuels. Grâce à une première étude basée sur les spectroscopies Raman et XAS en conditions *operando*, il a été possible de proposer, pour cette phase active, une structure originale de type adduit Re_xO_y.nH₂O. D'autres particularités, comme la nano-texturation du catalyseur sont évoquées pour expliquer la limitation du phénomène de désorption de rhénium. Pendant la réaction, le couple redox Re^{VI}/Re^{IV} est responsable de l'oxydation ménagée du méthanol en formaldéhyde, tandis que l'espèce Re^{VII} présente une acidité suffisante pour permettre la condensation rapide de deux molécules de méthanol avec le formaldéhyde adsorbé et former le diméthoxyméthane.

Soutenance le 13 Décembre 2011 à 9 Heures 30
Lieu : Bâtiment des Thèses