

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Fangli JING

N° d'ordre : 40890

JURY :

Directeur de Thèse : Elisabeth Bordes-Richard, Sébastien Paul

Rapporteurs : Fabrizio Cavani, Emmanuel Cadot

Membres : Jean-Marc Millet, Franck. Dumeignil

TITRE DE LA THESE :

Catalyseurs innovantes à base de type Keggin polyoxométalates pour l'oxydation sélective de l'isobutane en acide methacrylique

RESUME :

Des nouveaux chemins catalytiques pour la production de méthacroléine (MAC) et d'acide méthacrylique (MAA) qui peut être utilisé pour synthétiser le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) à partir de l'isobutane (IBAN) ont été développé, afin d'éviter les nombreux inconvénients induits par les processus industriels traditionnels. Les composés de type Keggin hétéropolyacides ont montré qu'ils étaient actifs pour catalyser l'oxydation sélective de l'isobutane en raison de leurs deux propriétés importantes: l'acidité et d'oxydoréduction.

Les phases actives $(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (APMV) ont d'abord été dispersées sur les supports SiO_2 , SBA-15, $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ et $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (CPM) pour obtenir des catalyseurs de grande surface, afin de modifier les propriétés catalytiques. La décomposition thermique des sites actifs se produit sous les conditions réactionnelles, et pendant la calcination, ce qui entraîne une diminution de l'acidité en NH_4^+ avec la libération d'ion acide H^+ . MoO_3 générée de l'effondrement de l'unité Keggin a également affaibli l'activité catalytique. En corrélant l'activité et de l'acidité précisément (la densité de l'acide surface), l'évolution linéaire entre l'acidité et l'activité a montré l'importance des sites acides. Les meilleures performances catalytiques ont été obtenues avec le catalyseur APMV/CPM (40 % en poids.) avec la conversion en isobutane de 15,3 % et un rendement en produits désirés MAA+MAC de 8,0%. L'optimisation catalyseur a été fait par un dépôt 10 ~ 50 % en poids. APMV sur le CPM. La haute teneur en phases actives était favorable à stabilisation des sites actifs, bien que la dégradation partielle de l'unité Keggin existait encore. Les espèces césium ont été enrichies sur la surface des résultats XPS. La teneur en Cs à la surface semble influencer la réductibilité. Au cours de la réaction, l'atome V a été expulsé de la structure primaire et réduit par les hydrocarbures qui était différente de la réduction par l'hydrogène. Les résultats des tests catalytiques ont prouvé le rôle déterminant des sites acides. Après de longs tests catalytiques (durée de 132 h), avec le catalyseur 40APMV/CPM, il a été démontré la grande stabilité de celui-ci au cours de la réaction. Dans le même temps, les meilleures performances catalytiques ont été acquises après l'optimisation des conditions réaction sur l'échantillon 40APMV/CPM, une conversion de 20,2% d'isobutane et des produits MAA+MAC de rendement 8,6% ont été atteint. La forte interaction entre les phases actives et le support indiquée par l'enrichissement de césium sur la surface peut affecter les propriétés catalytiques de la série xAPMV/CPM. Les échantillons contenant des cations ammonium et césium ont été préparé par une étape de précipitation. Les propriétés de texture ont été ajustée de façon contrôlé en faisant varier le nombre de césium dans $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{3-x}\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$. La taille de pore obtenue, les non-, micro- et méso-pore sont directement corrélé aux nombre d'atome de Cs dans le catalyseur. L'atome Cs peut empêcher l'atome V d'expulser des unités Keggin, et jouer un rôle positif pour la stabilisation de la structure de Keggin. Néanmoins, la décomposition faible ne peut pas être évitée. L'acidité est proportionnelle au nombre de cations ammonium. Il a donc été démontré l'existence d'une relation importante entre le nombre de Césium et l'acidité, l'optimisation a également été suggérée avec le numéro de césium entre 1,7 et 2,5.

Soutenance le 21/09/2012 à 14 Heures
Lieu : Ecole Central de Lille