

Ecole doctorale : SMRE
Laboratoire : UCCS-USTL
Discipline : Molécules et
Matière Condensée

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : THAVORNPRASERT Kaew-arpha

N° d'ordre : 41086

JURY :

Directeur de Thèse : Louise JALOWIECKI-DUHAMEL

Rapporteurs : Jean-Marc MILLET, Michèle BESSON

*Membres : Franck DUMEIGNIL, Jean-Luc DUBOIS, Karine DE OLIVEIRA VIGIER,
Mickaël CAPRON*

TITRE DE LA THESE :

Production d'acétals à partir d'alcools bioressourcés sur des catalyseurs bifonctionnels

RESUME :

La biomasse est une matière première renouvelable pour un large éventail de produits chimiques à haute valeur ajoutée, comme les carburants. Les acétals, tels que le diméthoxyméthane (DMM) et le diéthoxyéthane (DEE), peuvent être ainsi produits à partir respectivement du méthanol et de l'éthanol. Cette étude concerne la synthèse des acétals via une conversion directe de l'alcool. La synthèse en DMM est étudiée sur un catalyseur oxyde mixte FeMo faisant intervenir les fonctions d'oxydo-réduction et acide. 50% de rendement en DMM est obtenu à 255 °C sur le catalyseur comportant un rapport Mo/Fe de 3,2. La sélectivité en DMM est améliorée lors de l'utilisation d'une phase riche en méthanol (40 mol.%) et une sélectivité élevée est maintenue jusqu'à 60% de conversion du méthanol. Un effet de synergie entre les espèces Mo et Fe est clairement observé sur la conversion. Un site actif constitué de cations Fe et Mo est proposé, impliquant l'espèce O²⁻ du solide et des lacunes anioniques générées par la déshydroxylation de la surface. L'analyse LEIS confirme la présence d'espèces Fe et Mo dans la couche atomique la plus externe. L'XPS et les études par EPR in situ montrent que les cations Fe fournissent la propriété d'oxydo-réduction. L'acidité est apportée par des lacunes anioniques agissant comme acide de Lewis. Les résultats XPS confirment le rôle de la phase gazeuse O₂ pour la réoxydation de la surface et la régénération des sites actifs. Les catalyseurs FeMo ont également été étudiés pour la synthèse en DEE. Le catalyseur n'est pas sélectif pour la formation en acétal DEE, probablement en raison de l'encombrement stérique ou de la force acide inadéquate du système FeMo.

