DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **14 février 2020**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur FOLLIARD Vincent**

Titre de la thèse : *« Propriétés de surface et réactivité de catalyseurs de type spinelle pour la production d'acroléine par couplage oxydant des alcools »*

Résumé

Le couplage oxydant des alcools est une voie de synthèse intéressante pour produire durablement de l'acroléine en phase gaz. Ce procédé s'effectue en deux étapes. La première étape correspond à l'oxydation du méthanol et de l'éthanol pour produire du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde sur un catalyseur de type molybdate de fer. Au cours de la deuxième étape, le mélange d'aldéhydes est converti en acroléine par aldolisation croisée. Les catalyseurs étudiés sont des spinelles de type aluminate de magnésium avec un rapport Al_2O_3/MgO variant de 1 à 12 et des spinelles de type $MgAl_2O_4$ où des métaux de transition (Fe, Zn, Co, Cu, Mn) substituent partiellement ou totalement le magnésium. Ce travail traite de l'influence de différents paramètres, en particulier des propriétés acido-basiques, sur la production d'acroléine. Les propriétés acido-basiques et d'adsorption des catalyseurs ont été étudiées par microcalorimétrie d'adsorption de NH_3, SO_2, méthanol, formaldéhyde, acétaldéhyde et propionaldéhyde. Les tests catalytiques ont été effectués entre 266 et 305 ° C sous différentes VVH (5 000 et 10 000 h^{-1}). Parmi les catalyseurs spinelles avec des rapports variables, $1Al_2O_3$ 1MgO a donné les meilleurs résultats avec 27% de rendement en acroléine. Parmi les spinelles avec des métaux de transition, les spinelles avec manganèse ont donné les meilleurs résultats avec 31% de rendement en acroléine. L'étude confirme que le rendement en acroléine est amélioré grâce à un équilibre judicieux entre le nombre de sites acides et basiques, mais que d'autres paramètres, tels que le rayon ionique des métaux de transition, semblent avoir un impact sur la production d'acroléine. L'absence de crotonaldéhyde a été expliquée par l'isolement de l'acétaldéhyde à la surface des catalyseurs et une étude FT-IR a mis en évidence une dismutation de Cannizzaro du formaldéhyde à la surface des spinelles.

Mots clefs : *Biomasse, Acroléine, Couplage oxydant des alcools, Microcalorimétrie d'adsorption, propriétés acido-basiques, Aldolisation de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde, Étude IRTF, Dismutation de Cannizzaro*