

# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON I

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT (Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **27 Janvier 2017**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Cécile DANIEL**

Titre de la thèse : « Synthèse du carbonate de diméthyle par carboxylation du méthanol catalysée par des oxydes mixtes de cérium et de zirconium : relation structure-activité, étude mécanistique et cinétique. »



## RESUME DE LA THESE

Le carbonate de diméthyle (DMC) est utilisé comme intermédiaire en chimie des polymères. Actuellement, la production industrielle du DMC met en jeu un procédé polluant et dangereux. En revanche, la synthèse du DMC à partir de méthanol et de CO<sub>2</sub> est un procédé « vert ». Cependant, la thermodynamique de la réaction est très défavorable, se traduisant par une conversion inférieure à 1%. L'objectif de cette thèse est de développer et d'étudier des catalyseurs très actifs qui, couplés à un réacteur membranaire, permettraient d'augmenter le rendement et l'activité. Ce manuscrit couvre plusieurs aspects : i) une étude de criblage de catalyseurs, ii) une étude de type structure-activité sur des séries de catalyseurs, basée sur des caractérisations structurales, texturales et de surface, iii) une étude mécanistique et iv) une étude cinétique. Un protocole de mesure d'activité adapté aux faibles conversions est développé. Le criblage catalytique met en évidence l'activité des solutions solides de cérium-zircone (CZ). Les CZ préparées par pyrolyse de flamme sont un ordre de grandeur plus actives que les CZ préparées par coprécipitation. De façon surprenante, il n'est pas possible a priori de distinguer des catalyseurs très actifs et peu actifs à partir de leurs caractéristiques structurales et texturales. Cependant, on observe que l'activité est corrélée à la densité et à la nature des espèces de surfaces méthoxides et carbonates. Le mécanisme réactionnel de l'état de l'art est affiné grâce à des mesures d'échanges isotopiques et de DRIFT. L'étude cinétique intègre des corrections thermodynamiques de l'équilibre de phases du binaire MeOH-CO<sub>2</sub> qui constitue un liquide expansé.

Mots clés : cérium zirconium, diméthyle carbonate, cinétique, relation structure-activité, pyrolyse de flamme, méthanol, CO<sub>2</sub>, caractérisation