



Université Claude Bernard  Lyon 1

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **9 juin 2017**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Aleksandra LILIC**

Titre de la thèse : « *Valorisation de la biomasse par l'étude de catalyseurs pour la transformation de l'isobutène et d'alcools* »



RÉSUMÉ DE THÈSE :

The present work focuses on the impact of the amount and strength of acidic and/or basic sites on the yield of acrolein produced by alcohols oxidative coupling in gas phase. The influence of acid/base ratio of catalytic sites has been studied in the aldol condensation of acetaldehyde and formaldehyde to acrolein performed in oxidizing conditions. The obtained data and correlations supplied valuable information to understand which parameters have to be modified to improve the acrolein selectivity. The first reaction of the process implies methanol and ethanol oxidation respectively to formaldehyde and acetaldehyde on a FeMoO_x redox catalyst. Then the cross-aldolization of the two aldehydes and the dehydration to acrolein is performed on acid/base catalysts. Because the alcohols involved in this process can be bio-sourced, this new route to produce acrolein presents a very high interest, since it can replace the current fossil-based acrolein production (nowadays industrially produced by oxidation of propylene).

The optimal catalyst should present amphoteric features with a similar amount of both basic and acidic sites. A moderate and balanced presence of acidic and basic sites improves the acrolein yield and the production of carbon oxides is significantly increased only at high temperature. Among all studied catalysts, MgO supported on silica has been identified as the best catalyst for aldol-condensation of aldehydes to acrolein in oxidizing conditions thanks to a given ratio of basic to acidic sites.

Keywords:

Biomass, Acrolein, Oxidative coupling of methanol and ethanol, Adsorption microcalorimetry, Acid/base properties, Aldol condensation of acetaldehyde and formaldehyde

Ce travail de thèse se focalise sur l'impact des propriétés acido-basiques des catalyseurs (quantité et force des sites) dans la production d'acroléine par couplage oxydant d'alcools en phase gazeuse.

L'influence du rapport entre site acides et sites basiques des catalyseurs a été étudiée dans la condensation aldolique de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde en acroléine, réalisée en conditions oxydantes. Les données et corrélations obtenues ont donné des informations indispensables à l'identification des paramètres qui doivent être modifiés afin d'améliorer la sélectivité en acroléine.

La première réaction du procédé implique l'oxydation du méthanol et de l'éthanol respectivement en formaldéhyde et acétaldéhyde sur un catalyseur rédox de type FeMoOx.

Ensuite, l'aldolisation croisée des deux aldéhydes et la déshydratation en acroléine sont effectuées sur des catalyseurs acido-basiques.

Les alcools impliqués dans ce procédé pouvant dériver de la biomasse, cette nouvelle voie de production d'acroléine présente un intérêt élevé puisqu'elle peut remplacer la production actuelle d'acroléine basée sur des ressources fossiles (aujourd'hui l'acroléine est produite industriellement par oxydation du propylène).

Le catalyseur optimal doit présenter des caractéristiques amphotères avec une quantité similaire de sites basiques et acides. Une présence modérée et équilibrée de sites acides et basiques améliore le rendement en acroléine et déplace à plus haute température la production des oxydes de carbone. Parmi tous les catalyseurs étudiés, et grâce à ses propriétés acido-basiques spécifiques, MgO supporté sur silice a été identifié comme étant le meilleur catalyseur pour la condensation aldolique des aldéhydes en acroléine en conditions oxydantes.

Mots clés:

Biomasse, Acroléine, Couplage oxydant d'alcools, Calorimétrie d'adsorption, Propriétés acido-basiques, Condensation aldolique d'acétaldéhyde et de formaldéhyde