

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

**N° d'ordre : 42387**

**NOM/PRENOM DU CANDIDAT : AMMOURY Maha**

Ecole doctorale : EDSMRE  
Laboratoire : UCCS-UMR CNRS 8181  
Discipline : Molécules et matière condensée  
Si cotutelle, établissement partenaire :

**JURY :**

- Directeur(s) de thèse : Mickaël CAPRON
- Rapporteurs : Pascal FONGARLAND, Franck RATABOUL
- Examineurs : Franck DUMEIGNIL

**SOUTENANCE : (20/06/2017, 10:00 ET le Grand Amphi-École Centrale de Lille)**

**TITRE DE LA THESE :**

Synthèse de Propylène à Partir de l'Éthanol

**RESUME :**

Ce travail est focalisé sur la valorisation de la biomasse par la transformation catalytique directe de l'éthanol en propylène. Nous avons étudié différents types de zéolites ZSM-5, des zéotypes SAPO (*e.g.* SAPO-34) et des catalyseurs mésoporeux (*i.e.* Siral-1). Les ZSM-5s présentant en majorité une acidité de type Brønsted sont connus pour permettre de contrôler la taille de chaînes des produits formés, les SAPOs par leur structure chabazite et les catalyseurs mésoporeux permettent une sélectivité de forme. Les supports bruts ont été criblés pour cerner le rôle de l'acidité et des propriétés texturales. Une ZSM5 (*i.e.* CBV 5524G) et le Siral-1 ont été choisis pour être modifié par des métaux et subir différents traitements (*e.g.* post traité, échange au Na, ...) permettant de modifier sélectivement les propriétés sus citées. Différentes techniques de caractérisation ont été employées telles que la porosimétrie, la DRX, l'XPS, l'ATG-MS, la RTP-MS, la spectroscopie UV-visible, l'ICP-MS, l'IRTF et la NH<sub>3</sub>-TPD. Des conditions de réaction ont été optimisées en jouant sur différents paramètres comme le débit du réactif, le débit des gaz inertes, la GHSV, la masse du catalyseur, la température de la réaction et l'activation du catalyseur. Le CBV50 brut présente une sélectivité en propylène de 5%. En ajoutant différents métaux comme le W induit une augmentation de la sélectivité à hauteur de 16%. L'Ag était aussi prometteur mais a entraîné d'une diminution drastique du bilan carbone (43%) suggérant la formation de produits aromatiques non identifiés. Le SAPO-34 de taille nanométrique conduit à une élimination plus rapide des précurseurs aromatiques. De plus, les CBV50 (s) post-traités ont fourni un aperçu de la déshydratation au stade précoce de déshydratation de l'éthanol.

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

**N° order: 42387**

**NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE: AMMOURY Maha**

Doctoral School : EDSMRE  
Laboratory : UCCS-UMR CNRS 8181  
Discipline : Molecules and condensed matter  
In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution :

**THESIS COMMITTEE :**

- Thesis supervisor(s) : Mickaël CAPRON
- Referees : Pascal FONGARLAND, Franck RATABOUL
- Examiners : Franck DUMEIGNIL

**DEFENSE : (20/06/2017, 10:00 and le Grand Amphi-École Centrale de Lille)**

**TITLE OF THE THESIS :**

Synthesis of Propylene from Ethanol

**ABSTRACT :**

This work is focused on the biomass valorization through the direct catalytic ethanol transformation into propylene. We have studied different types of ZSM-5 zeolites (*e.g.* CBV 55254G and CBV 3024E), SAPO zeotypes (*e.g.* SAPO-34) and mesoporous catalysts (*e.g.* Siral-1). ZSM-5s with relevant Brønsted acidity are known for their product size-tuning effect, SAPOs for their special chabazite structure, and mesoporous catalysts for the prevention of the shape selectivity flaw. Raw supports were screened for their convenience in terms of acidity and textural properties. CBV 5524G and Siral-1 were selected to be impregnated with metals. CBV 5524G was post-treated to induce mesoporosity in its structure. CBV3024E was exchanged with sodium to attenuate its acidity. SAPO-34 was as-synthesized to evaluate the effect of crystallites size. Different characterization techniques were employed as porosimetry, XRD, XPS, TGA-MS, TPR-MS, UV/Vis spectroscopy, ICP-MS, FT-IR and NH<sub>3</sub>-TPD. Different reaction conditions were optimized as well such as the reactant flow rate, inert gases flow rate, GHSV, catalyst mass, reaction temperature and catalyst activation. Raw CBV50 showed 5% selectivity in propylene at full conversion. Besides, raw Siral-1 (350 °C, 50mg) showed 13% selectivity in propylene (44% ethylene). The addition of W to CBV50 increased the selectivity in propylene into 16%. Ag was also promising but resulted in a very low carbon balance (43%) suggesting the formation of non-identified aromatized products. Nano-sized SAPO-34 revealed a faster removal of aromatic precursors. Further, post-treated CBV 5524Gs provided an insight on the early-stage dehydration of ethanol.