

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 42034

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Estephane Georgette

Ecole doctorale : SMRE : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Laboratoire : Unité de Catalyse et Chimie du Solide

Discipline : Chimie

Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : Carole Lamonier
- Rapporteurs : Véronique Dufaud, Frédéric Richard
- Examineurs : Pascal Blanchard, Franck Dumeignil, Tayssir Hamieh

SOUTENANCE : le 17/06/2016, à 10:30 au Bât SH3 amphi B016

TITRE DE LA THESE :

Développement de catalyseurs à base de silice mésostructurée et de tungstène pour l'oxydésulfuration de charges modèles et de gazoles.

RESUME :

L'oxydésulfuration (ODS) est une méthode alternative à l'hydrodésulfuration conventionnellement utilisée pour diminuer la teneur en soufre des charges pétrolières, qui permet d'oxyder les molécules sulfures en sulfones, à basse température, pression atmosphérique et sans utilisation d'hydrogène. Ce travail propose le développement de catalyseurs d'ODS à base de tungstène et de différents types de silices mésostructurées : SBA-15, KIT-6 et COK-12. L'acide phosphotungstique de type Keggin (HPW) a été introduit selon deux voies de synthèse, l'imprégnation à sec et la synthèse directe. Quelle que soit la voie de synthèse, l'HPW est conservé sur les catalyseurs calcinés avec une bonne dispersion jusqu'à des teneurs élevées. Une analyse ToF-SIMS révèle que l'interaction W-Si est plus importante dans les solides incorporés issus de la synthèse directe. Les catalyseurs ont ensuite été testés en ODS de charges modèles et réelles de type gazoles, avec des teneurs en soufre variant de 50 à 2000 ppm. D'une manière générale, les catalyseurs de l'étude sont très performants comparés à ceux obtenus par imprégnation d'une silice commerciale et présentent des conversions quasi-totales, toutes charges confondues. Dans les mélanges modèles, les molécules soufrées présentent des réactivités différentes (DBT > 4,6-DMDBT > C1-BT). Dans les charges réelles, un travail conséquent et innovant d'identification des sulfones a permis de suivre l'évolution des différentes espèces en cours de réaction. Un premier test de durée de vie réalisé dans un réacteur à lit fixe sur un catalyseur incorporé a montré une oxydation totale du gazole à 2000 ppm en soufre pendant 6 jours.

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**N° order: 42034****NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE: Estephane Georgette**

Doctoral School : SMRE : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Laboratory : Unité de Catalyse et Chimie du Solide

Discipline : Chemistry

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution :

THESIS COMMITTEE :

- Thesis supervisor(s) : Carole Lamonier
- Referees : Véronique Dufaud, Frédéric Richard
- Examiners : Pascal Blanchard, Franck Dumeignil, Tayssir Hamieh

DEFENSE : le 17/06/2016, à 10:30 au Bât SH3 amphi B016**TITLE OF THE THESIS :**

Development of catalyst based on mesostructured silica and tungsten for oxidative desulfurization of model oils and diesels.

ABSTRACT :

Oxydative desulfurization (ODS) is an alternative to hydrodesulfurization, conventionally used to reduce the sulfur content of petroleum feedstocks, that oxidizes the sulfides to sulfones molecules at low temperature, atmospheric pressure and without the use of hydrogen. This work proposes the development of ODS catalysts based on tungsten and various types of mesostructured silicas: SBA-15, KIT-6 and COK-12. The Keggin type phosphotungstic acid (HPW) was introduced by two synthesis routes, dry impregnation and direct synthesis. Whatever the synthesis route, the HPW is preserved on the calcined catalysts with good dispersion even at high tungsten contents. A ToF-SIMS analysis revealed that the W-Si interaction is more important on catalysts prepared by direct synthesis. The catalysts were then tested in the ODS of model solutions and of diesels, with sulfur contents ranging from 50 to 2000 ppm. The catalysts of the study were very efficient compared to those obtained by impregnation on a commercial silica and exhibited almost total conversions for all feedstocks. In model mixtures, sulfur molecules exhibited different reactivity (DBT > 4,6-DMDBT > C1-BT). In diesel, substantial and innovative work on the identification of sulfones allowed to follow the evolution of the different species during reaction. A first life test performed in a fixed bed reactor over a direct synthesis catalyst showed complete oxidation of diesel with 2000 ppm of sulfur for 6 days.