

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

**N° d'ordre :42365**

**NOM/PRENOM DU CANDIDAT : HAMIYE Roukaya**

Ecole doctorale : Sciences de la matière, du rayonnement et de l'environnement

Laboratoire : Unité de Catalyse et Chimie du Solide

Discipline : Chimie

Si cotutelle, établissement partenaire : Université Libanaise, Ecole doctorale des sciences et technologie

**JURY :**

- Directeur(s) de thèse : Mme Carole LAMONIER, M. Tayssir HAMIEH, Mme Christine LANCELOT (encadrant), Mme Joumana TOUFAILY (encadrant)

- Rapporteurs : M. Frédéric RICHARD, M. Marcelo E. DOMINE

- Examineurs : M. Mohammed BAALOUSHA, M. Meisam TABATABAEI

**SOUTENANCE : 10 mai 2017 – 14h30 – Ecole Doctorale des Sciences et Technologie - LIBAN**

**TITRE DE LA THESE :**

Désulfuration profonde des gazoles par couplage des procédés d'oxydésulfuration et d'hydrodésulfuration

**RESUME :**

Afin d'atteindre une désulfuration profonde des charges pétrolières, la désulfuration oxydante (ODS) est utilisée en traitement de finition des effluents d'hydrodésulfuration (HDS), les composés réfractaires à l'HDS étant plus réactifs en ODS. Les sulfones obtenues sont ensuite séparées par extraction ou par adsorption. L'objectif de cette étude est de proposer l'étape d'ODS non plus comme étape de finition mais en prétraitement de la charge avant HDS, en utilisant un même catalyseur pour les deux réactions. Les sulfones obtenues par le premier traitement peuvent potentiellement se fixer sur le catalyseur en agissant comme agent modifiant. De meilleures performances en HDS d'un SRGO ont été obtenues sur les catalyseurs modifiés par des sulfones, en lien avec une modification de la morphologie de la phase active due à la présence de sulfones. L'HDS de charges contenant des sulfones dissoutes a également été étudiée. Un taux de conversion significativement plus élevé est obtenu en hydrodésulfurant les charges oxydées, les sulfones présentes se désulfurant plus facilement que les molécules soufrées réfractaires. Enfin, le couplage des procédés ODS et HDS en micro-pilote sur le même catalyseur CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a permis de valider la meilleure désulfuration des gazoles oxydés, même sur un catalyseur ayant déjà subi un cycle d'ODS. Cette étude met donc en avant d'une part l'intérêt du prétraitement de la charge par ODS avant HDS, d'autre part la possibilité d'un couplage en continu sur le même catalyseur, évitant de plus les étapes de séparation des sulfones de la charge.

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

**N° order :42365**

**NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE: HAMIYE Roukaya**

Doctoral School: Sciences of matter, radiation and environment

Laboratory : Unit of Catalysis and Solid State Chemistry

Discipline : Chemistry

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution : Lebanese university, Doctoral School of Science and Technology

**THESIS COMMITTEE :**

- Thesis supervisor(s) : Mme Carole LAMONIER, M. Tayssir HAMIEH, Mme Christine LANCELOT, Mme Joumana TOUFAILY

- Referees : M. Frédéric RICHARD, M. Marcelo E. DOMINE

- Examiners : M. Mohammed BAALOUSHA, M. Meisam TABATABAEI

**DEFENSE : 10 May 2017, 14h30, Doctoral School of Science and Technology**

**TITLE OF THE THESIS :**

Deep desulfurization of gas oils by coupling oxidative desulfurization and hydrodesulfurization processes

**ABSTRACT :**

In order to achieve a deep desulfurization of petroleum feedstocks, oxidative desulfurization (ODS) is used as post treatment of hydrodesulfurization effluents (HDS), the HDS refractory compounds being more reactive in ODS. The resulting sulfones are then separated by extraction or by adsorption. The objective of this study is to propose the ODS no longer as a finishing step but in pre-treatment of the charge before HDS, using the same catalyst for both reactions. The sulfones obtained by the first treatment can potentially be retained on the catalyst and act as a modifying agent. Improved performance in the HDS of a SRGO were obtained on the sulfone-modified catalysts in relation with a change in the morphology of the active phase due to the presence of sulfones. The HDS of feeds containing dissolved sulfones has also been studied. A significantly higher conversion rate is obtained by hydrodesulfurizing the oxidized feeds, the sulfones present being desulfurized more readily than the refractory sulfur molecules. Finally, the coupling of the ODS and HDS processes in micro-pilot on the same CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst enabled to validate the more efficient desulfurization of the oxidized gas oils, even on a catalyst that has already undergone a cycle of ODS. This study therefore highlights on the one hand the advantage of the pretreatment of the charge by ODS before HDS and, on the other hand, the possibility of a continuous coupling on the same catalyst, moreover avoiding the steps of separation of the sulfones from the charge.