

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 42439

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Plais Lucie

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

Laboratoire : Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS)

Discipline : Chimie

Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : Pr Carole Lamonier et Dr Valérie Briois
- Rapporteurs : Dr Christophe Geantet et Dr Gerhard Pirngruber
- Examineurs : Dr Xavier Carrier, Dr Jean-François Paul et Dr Christine Lancelot

SOUTENANCE : 12/10/2017, 14h, Synchrotron SOLEIL (91190)

TITRE DE LA THESE :

Catalyseurs d'hydrotraitement Mo/Al₂O₃ doublement promus préparés à partir d'hétéropolyanions d'Anderson : Suivi de la sulfuration par Quick-EXAFS

RESUME :

Le développement de catalyseurs d'hydrotraitement bi-promus au cobalt et au nickel pourrait être une réponse à l'élimination du soufre dans les charges lourdes du pétrole. Les phases actives de ces catalyseurs sont des phases de type sulfures métalliques, "CoMoS" ou "NiMoS", formées lors de l'étape de sulfuration des précurseurs oxydes supportés sur alumine. Notre étude porte sur la préparation et caractérisation de catalyseurs d'hydrotraitement bi-promus préparés à partir de sels de cobalt/nickel de l'hétéropolyanion d'Anderson [Co₂Mo₁₀O₃₈H₄]⁶⁻. Différents prétraitements ont été effectués (séchage, déshydratation et calcination) pour mieux comprendre l'effet de la structure oxyde initiale sur la formation de la phase active et corrélérer l'évolution des propriétés catalytiques aux changements de structure locale des catalyseurs. Les phases actives ont été caractérisées par XPS et TEM et reliées aux performances catalytiques. Les récents développements dans le domaine de la spectroscopie d'absorption X (XAS) avec une résolution temporelle de quelques centaines de ms, notamment sur la ligne de lumière ROCK au synchrotron SOLEIL, permettent d'obtenir une description complète et fine du traitement en température à 400°C sous 10% H₂S/H₂ requis pour activer le catalyseur. L'analyse en composantes principales (ACP) et la résolution de courbes multivariées (MCR-ALS) ont été utilisées dans ce travail pour décomposer la matrice des données expérimentales XAS obtenues durant la sulfuration et accéder aux spéciations du molybdène, du nickel et du cobalt. Ces spéciations sont en particulier discutées en regard de la nature du précurseur oxyde et de son prétraitement avant activation.

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° order: 42439

NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE: Plais Lucie

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

Laboratory : Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS)

Discipline : Chemistry

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

THESIS COMMITTEE :

- Thesis supervisor(s) : Pr Carole Lamonier and Dr Valérie Briois
- Referees : Dr Christophe Geantet and Dr Gerhard Pirngruber
- Examiners : Dr Xavier Carrier, Dr Jean-François Paul and Dr Christine Lancelot

DEFENSE: 12/10/2017, 14h, Synchrotron SOLEIL (91190)

TITLE OF THE THESIS :

Double promoted hydrotreating catalyst prepared from Anderson heteropolyanion :
sulfidation followed by Quick-EXAFS

ABSTRACT :

The development of bi-promoted cobalt and nickel hydrotreating catalysts could be a response to the removal of sulfur from heavy petroleum products. The active phases of hydrotreating catalysts are metal sulphide phases called "CoMoS" or "NiMoS", formed during the sulfidation of the oxide precursors supported on alumina. Our study focuses on the preparation and characterization of bi-promoted hydrotreating catalysts prepared from cobalt/nickel salts of Anderson's dimeric heteropolyanion $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]^{6-}$. Various pretreatments were carried out (drying, dehydration and calcination) in order to better understand the effect of the initial oxide structure on the formation of the active phase. The evolution of the catalytic properties can then be correlated to the changes in the local structure of the catalysts. The active phases were characterized by XPS and TEM and related to the catalytic performances. Recent developments in the field of sub-seconds time resolution for X-ray absorption spectroscopy (XAS), particularly on the ROCK beamline at SOLEIL synchrotron, provide a complete and fine description of the sulfidation at 400°C under 10% H₂S/H₂ required to activate the catalyst. Principal Component Analysis (PCA) and Multivariate Curve Resolution (MCR-ALS) were used to decompose the experimental matrix of the XAS data obtained during sulfidation to get the speciation of molybdenum, nickel and cobalt. These speciations are in particular discussed in the light of the nature of the oxide precursor and the pretreatment applied before activation.