

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE****NOM/PRENOM DU CANDIDAT :Nikulshina-Kulikova Maria**

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 : Samara State Technical University, Samara, Russia

**JURY :**

- Directeur(s) de thèse : Carole Lamonier, Professor, Lille University, France;  
Pavel Nikulshin, Leading Researcher, Samara State Technical University, Russia.
- Rapporteurs : Victor Kogan, Professor, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russia ;  
Frédéric Richard, Assistant Professor, University of Poitiers, France.
- Examineurs : Françoise Maugé, Directeur de Recherche, University of Caen, France;  
Andrey Pimerzin, Professor, Samara State Technical University, Russia.

**SOUTENANCE : (20/04/2018, 9.30, bât.SH3 - amphi B017)****TITRE DE LA THESE :**(Ni)MoWS alumina supported hydrotreating catalysts prepared from mixed  $H_4SiMo_nW_{12-n}O_{40}$  heteropolyacids**RESUME :**

Le développement de catalyseurs d'hydrodésulfuration (HDS) plus efficaces est un enjeu majeur pour répondre aux exigences environnementales concernant la teneur en soufre dans les carburants. L'une des approches pour améliorer l'activité catalytique est le développement de catalyseurs ternaires NiMoW. Cette étude se concentre sur la synthèse et la caractérisation de catalyseurs (Ni)MoW préparés à partir d'hétéropolyacides (HPA) mixtes  $SiMo_1W_{11}$  et  $SiMo_3W_9$  de structure de Keggin. Les catalyseurs basés sur les HPAs monométalliques  $SiMo_{12}$  et  $SiW_{12}$  et leurs mélanges ont été préparés et étudiés. Les solides ont été caractérisés par spectroscopie Raman, SPX et microscopie électronique en transmission. Les propriétés catalytiques ont été évaluées dans des réactions d'HDS, d'hydrogénation (HYD) et d'hydrodénitrogénéation. Les propriétés physico-chimiques et l'activité catalytique dépendent de la nature des précurseurs initiaux. La genèse de la phase active des catalyseurs a été étudiée lors de la sulfuration in-situ sous  $H_2S/H_2$  par spectroscopie d'absorption X (XAS) au synchrotron SOLEIL. La transformation du W dans les catalyseurs basés sur les précurseurs moléculaires mixtes, présentant une proximité nanométrique Mo-W, est plus rapide que celle observée dans le cas des catalyseurs préparés à partir du mélange de deux HPAs et conduit à la sulfuration simultanée des métaux et à la formation de la phase mixte  $MoWS_2$ . La présence de feuillettes mixtes  $(Ni)Mo_xW_{1-x}S_2$  lorsque des HPA mixtes ont été utilisés a été mise en évidence par EXAFS et HAADF. La substitution d'un ou trois atomes de tungstène par du molybdène dans le cas des HPAs mixtes a entraîné une augmentation significative des activités en HDS et en HYD, par rapport à celles obtenues pour les catalyseurs préparés à partir du mélange de HPAs.

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE****NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE : Nikulshina-Kulikova Maria**

Doctoral School : 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, Professor, Lille University, France ;  
Pavel Nikulshin, Leading Researcher, Samara State Technical University, Russia.

- Referees : Victor Kogan, Professor, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russia ;  
Frédéric Richard, Assistant Professor, University of Poitiers, France.

- Examiners : Françoise Maugé, Directeur de Recherche, University of Caen, France ;  
Andrey Pimerzin, Professor, Samara State Technical University, Russia.

**DEFENSE: (20/04/2018, 9.30, bât.SH3 - amphi B017)****TITLE OF THE THESIS :**

(Ni)MoWS alumina supported hydrotreating catalysts prepared from mixed  $H_4SiMo_nW_{12-n}O_{40}$  heteropolyacids

**ABSTRACT :**

Developing highly active hydrodesulfurization (HDS) catalysts has been one of the most challenging and important subjects because of strengthening of environmental requirements for the sulfur content in fuels. One of the approaches to improve catalytic activity is the development of ternary NiMoW catalysts. This investigation focuses on the synthesis and characterization of (Ni)MoW catalysts prepared by using mixed  $SiMo_1W_{11}$  and  $SiMo_3W_9$  heteropolyacids (HPA) with Keggin structure. For comparison purposes, catalysts based on monometallic  $SiMo_{12}$  and  $SiW_{12}$  HPAs and their mixtures were also prepared and studied. The samples were characterized by Raman spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy, High-resolution transmission electron microscopy. The catalytic properties were evaluated in HDS, hydrogenation (HYD) and hydrodenitrogenation reactions. The physical-chemical properties and catalytic activity depends on the nature of the initial precursors. Genesis of the active phase was studied during in situ  $H_2S/H_2$  sulfidation of the catalysts by X-ray absorption at SOLEIL Synchrotron. It was found that W transformation from mixed molecular precursors with a Mo-W nanoscale proximity is faster than from mixture of two HPAs resulting in simultaneously sulfidation of metals and the formation of mixed  $MoWS_2$  phase. The presence of mixed  $(Ni)Mo_xW_{1-x}S_2$  slabs when mixed HPAs were used for preparation of the catalyst was evidenced by EXAFS and High angle annular dark field scanning transmission electron microscopy. Substitution of one or three tungsten atoms by molybdenum ones in the case of mixed HPAs resulted in a significant increase in HDS as well as in HYD activity, compared to those obtained for catalysts prepared from mixture of monometallic HPAs.