


 Indiquer dans ce cadre une éventuelle
mention spéciale (Cotutelle, confidentiel)

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE

NOM-PRENOM DU CANDIDAT(E) : DESJACQUES Charlotte

- Ecole doctorale : Sciences de la Matière du Rayonnement et de l'Environnement (SMRE)
- Unité de Recherche : Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS)
- Discipline : Chimie
- Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s)-rice(s) de thèse : Pr Sylvain Cristol (UCCS) et Dr Asma Tougerti (UCCS)
- Rapporteurs : Dr Pavel Afanassiev (IRCELYON), Pr Lorenzo Stievano (ICGM)
- Examineurs (rices) : Pr Carole Lamonier (UCCS), Dr Christelle Legens (IFPEN)

SOUTENANCE : 19/07/2018,14h, Amphi Pierre Glorieux (CERLA)

TITRE DE LA THESE :

Apports des méthodes photon in-photon out à la compréhension des systèmes catalytiques complexes

RESUME :

L'objectif de cette thèse est d'appliquer en mode *in situ* les spectroscopies de diffusion inélastique résonante de rayons X (RIXS 1s2p) et d'absorption X hautement résolue en énergie par détection partielle de fluorescence (HERPFD-XAS) à l'étude de la sulfuration des catalyseurs HDS. En effet, seule une compréhension fine de la structure et de la nature de la phase active des catalyseurs à l'échelle moléculaire permet d'améliorer leurs performances dans les procédés catalytiques. Après avoir présenté un état de l'art sur la caractérisation de la phase active des catalyseurs d'hydrotraitement, nous avons montré le potentiel de ces méthodes spectroscopiques à travers des composés de référence à base de cobalt, où celui-ci se trouve dans des symétries différentes avec des degrés d'oxydation différents. Ces résultats révèlent que ces techniques spectroscopiques sont sensibles à la coordinence locale du cobalt ainsi qu'à sa structure électronique. Deux échantillons ont été étudiés pour la sulfuration *in situ* : cobalt supporté sur alumine et cobalt-molybdène supporté sur alumine. Les résultats par spectroscopie HERPFD-XAS au seuil K du cobalt montrent pour les deux échantillons la formation de CoS₂ avant les phases CoMoS et Co₉S₈, ainsi qu'une contribution constante de CoAl₂O₄ (phase réfractaire à la sulfuration). L'analyse par la spectroscopie RIXS 1s2p a révélé que le cobalt, présent dans la phase active des catalyseurs, présente un caractère métallique, ce qui a permis de réinterpréter un certain nombre de données présentes dans la littérature



Enter here any special mention
(Co-tutelle thesis, confidential)

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE

NAME-SURNAME OF THE CANDIDATE: DESJACQUES Charlotte

- 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-tutelle thesis, provide the partner institution:

THESIS COMMITTEE:

- Thesis supervisor(s): Pr Sylvain Cristol (UCCS) et Dr Asma Tougeri (UCCS)
- Referees: Dr Pavel Afanassiev (IRCELYON), Pr Lorenzo Stievano (ICGM)
- Examiners: Pr Carole Lamonier (UCCS), Dr Christelle Legens (IFPEN)

DEFENSE: 19/07/2018,14h, Amphi Pierre Glorieux (CERLA)

TITLE OF THE THESIS:

Contributions of photon in-photon out methods to the understanding of complex catalytic systems

ABSTRACT:

The aim of this PhD dissertation is to apply resonant inelastic X-Ray scattering (RIXS 1s2p) and high energy resolution partial fluorescence detection X-ray absorption spectroscopy (HERPFD-XAS) to the study *in situ* sulfurization of HDS catalysts. Indeed, only a detailed understanding of the structure and nature of the active phase of the catalysts at the molecular level makes it possible to improve their catalytic performance. After presenting a state of the art on the characterization of the active phase of hydrotreating catalysts, we have shown the potential of these spectroscopic methods through the study of cobalt-based reference compounds where cobalt is present in different symmetries with different oxidation states. These results reveal that these spectroscopic techniques are sensitive to the local coordination of cobalt, as well as to its electronic structure. Two samples were studied for *in situ* sulfurization: cobalt supported on alumina and cobalt-molybdenum supported on alumina. The HERPFD-XAS spectroscopy results at cobalt K-edge show CoS₂ formation before the CoMoS and Co₉S₈ phases for both samples, as well as the constant contribution of CoAl₂O₄ (phase that does not undergo sulfurization). Analysis by 1s2p RIXS spectroscopy revealed that the cobalt, present in the active phase of the both catalyst, has a metallic character, which allowed to interpret in a finer way data published in the literature.