



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **15 janvier 2020**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame BRITO SOUSA Larissa**

Titre de la thèse : « *Hydroisomérisation et hydrocraquage des naphthènes* »

Résumé

L'hydrocraquage est un procédé  flexible utilisé pour la conversion de charges lourdes de pétrole vers des coupes plus légères, par exemple, lors de l'hydroconversion des Distillats sous Vide (DSV) dans des distillats moyens. Le DSV est majoritairement composé par des molécules cycliques (aromatiques et naphthènes), mais les mécanismes qui régissent la transformation de composés polycycliques ne sont pas encore bien maîtrisés, contrairement aux alcanes, qui sont vastement rapportés dans la littérature. Ce travail a pour but d'étudier l'isomérisation et le craquage en présence de l'hydrogène de naphthènes sur des catalyseur Pt ou NiMoS supportés sur des zéolithes mises en forme ou sur des silices alumines amorphes.

Des tests catalytiques ont été réalisés dans un réacteur lit-fixe, sous haute pression d'hydrogène, en utilisant perhydrophénanthrène (C₁₄H₂₄) ou octylcyclohexane (C₁₄H₂₈) comme des charges modèle. La molécule saturée a été obtenue après hydrogénation *in situ* du composé aromatique correspondant, soit phénanthrène (C₁₄H₁₀) ou phényloctane (C₁₄H₂₂). Des zéolithes à large pore, USY (CBV720) et Beta (CP814e), et une silice-alumine amorphe (Siralox 30), dont la fonction hydrogénante a été représentée par Pt ou sulfures de molybdène promues par du Ni, ont été évaluées dans l'hydroconversion du perhydrophénanthrène et de l'octylcyclohexane. La réaction a produit quelques centaines de composés et leur identification minutieuse a été essentielle pour constituer les schémas réactionnels impliqués dans ces réseaux complexes. Cela a été réussi grâce à une méthodologie analytique spécialement conçue pour cette application, basée sur un couplage GCxGC aux détecteurs à ionisation de flamme et de masse.

Les produits de réaction ont été groupés selon leur nombre d'atomes de carbone et famille chimique. L'évolution des familles et des produits de réaction au sein de ces groupes a été étudiée avec l'objectif de proposer des schémas réactionnels concernant l'hydroisomérisation et l'hydrocraquage des molécules modèle. Des effets de sélectivité de forme ont été mis en évidence expérimentalement en hydrocraquage du perhydrophénanthrène et investigués à l'aide de simulations moléculaires utilisant la méthode de Monte Carlo. L'influence du nombre de cycles naphthéniques, ainsi que la présence d'une longue chaîne alkyle attaché au cycle, sur les réactions d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage a été abordée à travers de l'analyse de résultats obtenus lors de l'hydroconversion du perhydrophénanthrène et de

l'octylcyclohexane sur les catalyseurs bifonctionnels. Enfin, l'activité de ces catalyseurs a été évaluée dans l'hydroisomérisation du n-hexadecane ($C_{16}H_{34}$), un alcane à chaîne longue, et comparée aux résultats obtenus sur les molécules naphthéniques.