



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **28 septembre 2022**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame IAKURNOVA Ekaterina**

Titre de la thèse : « *Modélisation cinétique détaillée des réactions d'hydrodésulfuration sélective* »



Résumé

Les catalyseurs d'hydrodésulfuration sélective des essences (HDS) sont constitués d'une phase active MoS_2 promue par du cobalt et supportée sur alumine. L'enjeu de cette thèse est d'approfondir notre compréhension de l'activité et de la sélectivité de ces catalyseurs. La méthodologie expérimentale développée lors de cette thèse repose sur une approche multi-technique combinant cinétique transitoire et spectroscopie infrarouge afin de corréliser les phénomènes catalytiques observés avec les descripteurs de la phase active. L'influence de la dispersion de la phase active et du rôle du promoteur sur la cinétique a été étudiée avec une série de catalyseurs dont la densité de surface en molybdène $d\text{Mo}$ varie de 1 à 4.8 at.nm^{-2} ($\text{Co}/\text{Mo}=0.4$) et le rapport atomique Co/Mo varie de 0 à 0.5. Les catalyseurs à l'état sulfure ont été parallèlement caractérisés par spectroscopie de photoélectrons X (XPS), microscopie électronique à transmission (TEM), spectroscopie infrarouge associée à l'adsorption de molécules sondes (NO, 4,6-diterbutylpyridine) et thermodesorption du NO afin de quantifier et caractériser la nature et le nombre de sites actifs. Les données ainsi obtenues par XPS et TEM ont été interprétées à l'aide d'un modèle morphologique de la phase active et comparées aux résultats de TPD-NO. En parallèle, un modèle de Langmuir-Hinshelwood décrivant les compétitions d'adsorptions soufrés/oléfines en régime cinétique permanent et basé sur un site unique a été établi pour décrire les données expérimentales obtenues sur ces mêmes catalyseurs. Il a ensuite été utilisé pour paramétrer un modèle décrivant les réponses transitoires, mettant en évidence la nécessité d'intégrer un mécanisme de réaction plus complexe. Malgré ces limitations, la pertinence des modèles développés a pu être confirmée en comparant les nombres de sites actifs obtenus à partir des modèles cinétiques et ceux issus de la caractérisation multi-techniques.

Mots clés : HDS sélective – Cinétique transitoire – Caractérisation multi-technique – Modélisation microcinétique