

**MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII, TINERETULUI ȘI SPORTULUI
UNIVERSITATEA PETROL - GAZE DIN PLOIEȘTI
FACULTATEA DE TEHNOLOGIA PETROLULUI ȘI PETROCHIMIE**

Teză de doctorat

Rezumat

**Sisteme catalitice noi pentru reducerea
conținutului de sulf al produselor petroliere**

**- Novel Catalytic Systems for Reduction
of Sulfur Content in the Petroleum Products -**

Conducător științific:

Prof. Dr. Ing. Dragoș Ciuparu

Doctorand:

Ing. Jang Chol Ryong

Ploiești, 2012

Rezumat

Pentru reducerea conținutului de sulf din produse petroliere este nevoie de catalizatori cu o mai bună activitate în hidrodesulfurizare (HDS) decât cei convenționali, Co-Mo/ γ -Al₂O₃ și Ni-Mo/ γ -Al₂O₃. Recent, s-au studiat catalizatori noi cu o bună activitate pentru HDS produselor petroliere, adoptând diverse strategii cum ar fi schimbarea componentei active, modificarea metodei de preparare și schimbarea suportului.

În această teză sunt observate și analizate rezultatele obținute la experimentele executate pentru a prepara și a caracteriza catalizatori noi bazați pe silice mezoporoasă MCM-41 și SBA-15, și nanotuburi de carbon cu pereți multipli (MWCNT), pentru HDS.

Această teză este constituită pe baza a patru părți importante. Primă parte este prepararea suporturilor cum ar fi MCM-41, SBA-15 și MWCNT. A doua parte se referă la caracterizarea acestor suporturi prin diferite tehnici de investigație: izotermele de adsorbție/desorbție cu N₂, difracția de raze X (XRD), spectroscopia în infraroșu (FTIR), microscopia electronică de baleiaj (SEM), spectroscopia de fotoelectroni de raze X (XPS) și spectrele Raman, adoptate pentru analiză. A treia parte este prepararea catalizatorilor noi pentru HDS prin impregnarea suporturilor obținute cu precursorii componentelor active, folosind metoda impregnării prin umezire pentru umplerea porilor, și caracterizarea acestor catalizatori prin tehnica de XRD. A patra parte se referă la testele performanțelor catalizatorilor obținuți pentru HDS și hidrogenare în condițiile observate de reacție și la selecția catalizatorilor optimi cu activitate maximă în hidrodesulfurizare și minimă în hidrogenare.

Sita mezoporoasă MCM-41 este preparată urmând două etape: prepararea surfactantului C₁₆ și prepararea silicei, iar cea SBA-15 este preparată prin folosirea de tribloc copolimeri P₁₂₃ în calitate de șablon. Izoterme de adsorbție/desorbție cu N₂ pentru MCM-41 și SBA-15 arată că, în experimentele noastre, sunt obținute silicele mezoporoase ce au structura hexagonală bine ordonată, și, în cazul SBA-15, există conexiuni intertubulare a canalelor. Suprafața specifică BET pentru MCM-41 este de 1691 m²/g, iar cea pentru SBA-15 este de 272 m²/g. Dimensiunea porilor pentru MCM-41 este de 27.0 Å și cea pentru SBA-15 este de 39.0 Å. Difractogramele de raze X și spectrele FTIR ale silicelor mezoporoase prezintă foarte bine proprietățile fizico-chimice deosebite ale acestora.

Nanotuburile de carbon sunt obținute prin metoda descărcării în arc electric utilizând doi electrozi de grafit de diametre inegale și metal catalizator Ni, înglobat în electrodul subțire. Imaginile SEM arată că nanostructurile obținute constau, în principal, din două componente: componenta granulară și cea tubulară, sugerând că cea granulară conține, intrinsec, o parte

amorfă, iar componenta tubulară este constituită din MWCNT. Spectrele XRD și Raman arată faptul că ordonarea structurală a nanostructurilor obținute crește odată cu creșterea conținutului de Ni în electrodul subțire. Mai ales spectrele XRD indică prezența materialelor similare grafitului ce au structura turbostratică, în nanostructurile de carbon. Rezultatele obținute din analize de XRD, Raman, SEM și XPS indică faptul că, după purificarea nanostructurilor de carbon prin tratamentul cu diferiți acizi, sunt îndepărtate impuritățile nedorite pentru aplicații ulterioare și clusterii metalici catalitici, considerându-se că această purificare conduce la modificări structurale ale pereților acestor nanostructuri, cum ar fi formarea grupelor funcționale cu oxigen pe pereți și creșterea dezordonării implicată de defectele de structură.

Caracterizarea catalizatorilor suportați pe silicele mezoporoase prin investigație XRD arată pierderea ordonării pe domenii extinse și, între timp, scăderea semnificativă suprafeței specifice, volumului porilor și dimensiunii porilor datorită încărcării componentelor active catalitice în MCM-41 și SBA-15. Chiar și așa, catalizatorii suportați pe MCM-41 au arătat că suprafețele active catalitice sunt bine dispersate pe suport, indicând clar că proprietățile texturale originale ale silicelor mezoporoase sunt importante pentru obținerea catalizatorilor suportați cu suprafața mare și dispersia foarte bună.

Testele performanțelor catalizatorilor, realizate pentru reacții de hidrodesulfurizare a tiofenului și de hidrogenare a 1-octenei în soluție cu i-octan, arată clar că Ni(Co)-Mo suportați pe silicele mezoporoase și respectiv MWCNT au activități înalte pentru ambele reacții, iar cei Ni-W suportați pe aceleași suporturi au activități reduse. Catalizatorii Ni-Mo/CNT și Co-Mo/CNT au activități foarte bune (conversii ~ 100 %) în intervalul de temperaturi investigate 250 ÷ 450 °C. Deoarece Ni-Mo și Co-Mo suportați pe MWCNT au o foarte bună activitate pentru HDS și una cât mai redusă pentru hidrogenarea olefinei, astfel, se consideră că acești catalizatori sunt potriviți pentru hidrotatarea produselor petroliere.

Această lucrare a fost executată prin programul doctoral din Ministerul Educației Naționale al României (No. 37526/CMJ/22.11.2007, No. 38194/CMJ/ 12.05.2011).

Cuvinte cheie

MCM-41, SBA-15, silica mezoporoasă, nanostructuri de carbon, nanotuburi de carbon cu pereți multipli, catalizatori, Ni-Mo/MCM-41, Co-Mo/MCM-41, Ni-Mo/CNT, Co-Mo/CNT, HDS, hidrogenare, XRD, SEM, XPS, Raman, FTIR, structura turbostratică, purificare.

CUPRINS

Cuvânt înainte	i
Rezumat	iii
Cuprins	v
Introducere	1
Capitolul 1. Cercetări anterioare privind hidrodesulfurizarea produselor petroliere	4
1.1. Noi reglementări de mediu și componenți cu sulf în benzina de FCC	4
1.1.1. Noi reglementări de mediu	4
1.1.2. Componenți cu sulf în benzina de FCC	5
1.2. Strategii pentru a reduce conținutul de sulf din benzina de FCC și studii de procese	9
1.2.1. Hidroprocesarea de materie primă pentru FCC	9
1.2.2. Reducerea sulfurului din benzină în timpul procesului de FCC	10
1.2.3. Desulfurizarea benzinei de FCC	11
1.2.4. Modalități avansate de reducere a conținutului de sulf din produsele petroliere	13
1.2.4.1. Îndepărtarea sulfurului din benzină prin pervaporare	13
1.2.4.2. Desulfurizarea profundă a benzinei și motorinei fără consumul de hidrogen (Desulfurizarea oxidativă)	14
1.2.4.3. Proces catalitic nou cu catalizatori neconvenționali	15
1.3. Prepararea și aplicația materialelor nanoporoase noi	15
1.3.1. Nanotuburi de carbon (CNT)	16
1.3.1.1. Sinteza nanotuburilor de carbon	16
1.3.1.2. Purificarea nanotuburilor de carbon	19
1.3.1.3. Aplicații ale nanotuburilor de carbon	20
1.3.2. Materiale mezoporoase	21
1.3.2.1. Silica mezoporoasă	22
1.3.2.2. Aplicații ale silicelor mezoporoase	23

Capitolul 2. Prepararea și caracterizarea silicelor mezoporoase	
MCM-41 și SBA-15	25
2.1. Prepararea silicelor mezoporoase pure	25
2.1.1. Prepararea MCM-41	25
2.1.2. Prepararea SBA-15	27
2.2. Caracterizarea silicelor mezoporoase pure	28
2.2.1. Metode folosite pentru determinarea caracteristicilor silicelor mezoporoase	28
2.2.2. Caracterizarea prin izoterme de adsorbție/desorbție a silicelor mezoporoase pure	30
2.2.3. Caracterizarea prin difracția de raze X a silicelor mezoporoase pure	33
2.2.4. Caracterizarea prin spectroscopia FTIR a silicelor mezoporoase pure	34
Capitolul 3. Prepararea și caracterizarea nanotuburilor de carbon	
cu pereți multipli	37
3.1. Prepararea nanotuburilor de carbon	37
3.1.1. Instalația experimentală	37
3.1.2. Pregătirea electrozilor	39
3.1.3. Etape parcurse pentru obținerea produsului plasmogenic	39
3.1.4. Prepararea și descrierea probelor obținute	40
3.2. Caracterizarea produselor plasmogenice	41
3.2.1. Investigații SEM	41
3.2.2. Difracție de raze X	47
3.2.3. Spectroscopie Raman	50
3.2.3.1. Analiza de spectre Raman	50
3.2.3.2. Investigații privind spectrele Raman ale probelor prelevate din locații diferite ale depozitului	55
3.2.3.3. Investigații privind spectrele Raman ale probelor prelevate din funingine și depozit	58
3.3. Purificarea nanostructurilor de carbon	60
Capitolul 4. Prepararea și caracterizarea catalizatorilor noi pentru	
hidrodesulfurizare	69
4.1. Impregnarea componentelor active catalitice într-o soluție de amoniac în timpul granularii gelului $\text{Al}(\text{OH})_3$	70

4.1.1. Introducere	70
4.1.2. Metoda de preparare a catalizatorului suportat pe γ -alumina	71
4.1.3. Selectarea metodei de impregnare a componentelor active catalitice	73
4.2. Prepararea și caracterizarea catalizatorilor suportați pe silice mezoporoase	80
4.2.1. Prepararea catalizatorilor suportați pe MCM-41 și SBA-15 pentru HDS prin metoda impregnării	80
4.2.2. Caracterizarea catalizatorilor suportați pe MCM-41 și SBA-15 pentru HDS	82
4.3. Prepararea și caracterizarea catalizatorilor suportați pe nanotuburi de carbon	88
4.3.1. Prepararea catalizatorilor suportați pe CNT pentru HDS prin metoda impregnării	88
4.3.2. Caracterizarea catalizatorilor suportați pe CNT pentru HDS	88
Capitolul 5. Performanțele catalitice ale catalizatorilor pentru hidrodeshidrosulfurizare	92
5.1. Testele performanțelor catalizatorilor suportați pe γ -alumina	93
5.2. Testele performanțelor catalizatorilor suportați pe silicele mezoporoase	95
5.2.1. Aparatul și metoda experimentală	95
5.2.2. Testele performanțelor catalizatorilor suportați pe MCM-41	98
5.2.3. Testele performanțelor catalizatorilor suportați pe SBA-15	102
5.3. Testele performanțelor catalizatorilor suportați pe nanotuburile de carbon	106
5.4. Testele performanțelor catalizatorilor în sistem de reacție extins	110
5.4.1. Instalație experimentală și procedură de lucru	110
5.4.2. Influența vitezei volumare	113
5.4.3. Influența presiunii de reacție	114
5.4.4. Influența temperaturii de reacție	115
5.4.5. Comparație cu catalizatorul convențional Ni-Mo/Al ₂ O ₃	116
Concluzii	118
Bibliografie	123
Lista publicațiilor	137

ABSTRACT

Reduction of the sulfur content of petroleum products to low final concentrations requires catalysts with better hydrodesulfurization (HDS) activity than that of conventional ones, Co-Mo/ γ -Al₂O₃ and Ni-Mo/ γ -Al₂O₃. Recently, new catalysts with a better activity for HDS of petroleum products are being studied, employing different strategies, such as changing the active components, varying the preparation method and changing the supports.

In this PhD thesis, results obtained from experiments realized for the preparation and characterization of new catalysts based on MCM-41, SBA-15 and multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) were analyzed and discussed.

This PhD thesis consists of four important parts. First part is the preparation of supports such as MCM-41, SBA-15 and MWCNT. Second part refers to the characterization of these supports by N₂ adsorption/desorption isotherm, X-ray diffraction (XRD), Raman spectra, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). The third part presents the preparation of new catalysts for HDS by impregnating active component precursors on the supports, using incipient wetness impregnation method, and characterization of these catalysts by the XRD technique. The fourth part focuses on performance tests for the catalysts obtained for HDS and hydrogenation at given reaction conditions, and on the selection of the best catalysts with high HDS activity, but with low olefine hydrogenation selectivity.

Synthesis of the MCM-41 was carried out in two steps: preparation of a surfactant C₁₆ and synthesis of the mesoporous silica, while the SBA-15 was synthesized by using tri-block copolymer P123 as a structure directing agent. The N₂ adsorption/desorption isotherms for the MCM-41 and SBA-15 sieves exhibit that the mesoporous materials obtained have finely ordered hexagonal structures, but, in the case of the SBA-15, small intertubular connections of the principal channels are also present. The BET specific surface areas of the MCM-41 and SBA-15 were 1690 and 272 m²/g, respectively. The pore sizes of these materials were 27.0 and 39.0 Å, respectively. The XRD patterns of the Co-Mo/MCM-41 catalysts show that metal species are finely dispersed and the size of CoO and MoO₃ particles is below the detection limit by XRD.

CNTs have been obtained by the electric arc discharge method using graphite electrodes of unequal diameters and Ni catalyst loaded in the thin electrode. The SEM images show that carbon nanostructures obtained consist mainly of two components: granular and tubular components, suggesting that the granular component contains intrinsically an amorphous part

and the tubular component consists of MWCNT type nanostructures. The XRD and Raman spectra show that structural ordering of the nanostructures obtained increases with the increase of the Ni content in the thin electrode. The XRD patterns indicate the presence of graphite-like materials with turbostratic structure in the carbon nanostructures. The XRD, Raman, SEM and XPS analysis results of the functionalized CNTs indicate that unwanted impurities impeding ulterior applications, and metallic catalyst clusters were removed after the functionalization by the acid treatment. This finding leads us to the conclusion that functionalization produces structural modification of the nanotube walls, such as the formation of functional groups with oxygen on the walls and the increase of the disorder in the defects of the structure.

The characterization of the mesoporous silica supported catalysts by the XRD investigation indicates loss of its long range order, suggesting that the surface area, pore volume and pore size of catalysts decrease significantly after loading the active components. Even so, the MCM-41 supported catalysts show that the active components are finely dispersed in the support, indicating that original textural properties of the mesoporous silica are important for obtaining catalysts with high surface area and good dispersion.

Catalytic performance tests, carried out for the thiophene HDS and 1-octene hydrogenation reactions, show that the mesoporous silica and MWCNT supported Ni(Co)-Mo catalysts have high activities for both reactions, respectively, but Ni-W catalysts have low activities. Ni-Mo/CNT and Co-Mo/CNT catalysts have better activities (conversion of ~ 100 %) in the investigated temperature range 250 ÷ 450 °C. Because the MWCNT supported catalysts have better activity for the HDS and lower olefine hydrogenation selectivity, we conclude that these catalysts are suitable for the hydrotreatment of petroleum products.

This PhD thesis has been supported by the doctoral program of Romanian Ministry of National Education (No. 37526/CMJ/22.11.2007, No. 38194/CMJ/ 12.05.2011).

Keywords

MCM-41, SBA-15, mesoporous silica, carbon nanostructures, multiwalled carbon nanotubes, catalyats, Ni-Mo/MCM-41, Co-Mo/MCM-41, Ni-Mo/CNT, Co-Mo/CNT, HDS, hydrogenation, XRD, SEM, XPS, Raman, FTIR, turbostratic structure, functionalization.

CONTENTS

Acknowledgement	i
Abstract	viii
Contents	x
Introduction	1
Chapter 1. Previous research on the hydrodesulfurization of petroleum products	4
1.1. New environmental regulations and sulfur components in FCC gasoline	4
1.1.1. New environmental regulations	4
1.1.2. Sulfur components in FCC gasoline	5
1.2. Strategies for the reduction of sulfur content of FCC gasoline and process study	9
1.2.1. Hydroprocessing of the FCC feedstock	9
1.2.2. Reduction of the sulfur in the gasoline during the FCC process	10
1.2.3. FCC gasoline desulfurization	11
1.2.4. Advanced methods for the reduction of the sulfur content in petroleum products	13
1.2.4.1. Sulfur removal from the gasoline by pervaporation	13
1.2.4.2. Deep desulfurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques (Oxidative desulfurization)	14
1.2.4.3. New catalytic process with non-conventional catalysts	15
1.3. Preparation and application of new nanoporous materials	15
1.3.1. Carbon Nanotubes (CNT)	16
1.3.1.1. Synthesis of carbon nanotubes	16
1.3.1.2. Purification of carbon nanotubes	19
1.3.1.3. Application of carbon nanotubes	20
1.3.2. Mesoporous materials	21
1.3.2.1. Mesoporous silica	22
1.3.2.2. Application of mesoporous silica	23

Chapter 2. Preparation and characterization of mesoporous silica	
MCM-41 and SBA-15	25
2.1. Preparation of pure mesoporous silica	25
2.1.1. Preparation of MCM-41	25
2.1.2. Preparation of SBA-15	27
2.2. Characterization of pure mesoporous silica	28
2.2.1. Methods used for measuring the characteristics of mesoporous silica	28
2.2.2. Characterization of pure mesoporous silica by N ₂ adsorption/desorption isotherms	30
2.2.3. Characterization of pure mesoporous silica by X-ray diffraction.....	33
2.2.4. Characterization of pure mesoporous silica by FTIR spectroscopy.....	34
Chapter 3. Preparation and characterization of multiwalled carbon	
nanotubes	37
3.1. Preparation of carbon nanotubes	37
3.1.1. Experimental installation	37
3.1.2. Electrode preparation	39
3.1.3. Steps to obtaining the plasmogenic products	39
3.1.4. Sample preparation and description	40
3.2. Characterization of the plasmogenic products	41
3.2.1. SEM Investigation.....	41
3.2.2. X-ray diffraction	47
3.2.3. Raman spectroscopy	50
3.2.3.1. Analysis of Raman spectra	50
3.2.3.2. Investigation of the Raman spectra of the samples collected from different locations of the carbon deposits	55
3.2.3.3. Investigation of Raman spectra of the samples collected from the soot and the deposit	58
3.3. Purification of carbon nanostructures	60
Chapter 4. Preparation and characterization of new catalysts for	
HDS	69
4.1. Impregnation of the catalytic active components in an ammonia solution during granulation of Al(OH) ₃ gel	70

4.1.1. Introduction	70
4.1.2. Preparation methods of γ -alumina supported catalysts	71
4.1.3. Selection of the impregnation method for the catalytic active components ...	73
4.2. Preparation and characterization of mesoporous silica supported catalysts	80
4.2.1. Preparation of MCM-41 and SBA-15 supported catalysts for HDS by the impregnation method	80
4.2.2. Characterization of MCM-41 and SBA-15 supported catalysts for HDS	82
4.3. Preparation and characterization of carbon nanotubes supported catalysts	88
4.3.1. Preparation of CNT supported catalysts for HDS by the impregnation method	88
4.3.2. Characterization of CNT supported catalysts for HDS	88
Chapter 5. Catalytic performances of HDS catalysts	92
5.1. Performance tests of γ -alumina supported catalysts	93
5.2. Performance tests of mesoporous silica supported catalysts	95
5.2.1. Experimental setup and method	95
5.2.2. Performance tests of MCM-41 supported catalysts	98
5.2.3. Performance tests of SBA-15 supported catalysts	102
5.3. Performance tests of CNT supported catalysts	106
5.4. Performance tests of the catalysts in an extended reaction system	110
5.4.1. Experimental setup and working procedure	110
5.4.2. Influence of the Liquid Hourly Space Velocity	113
5.4.3. Influence of the reaction pressure	114
5.4.4. Influence of the reaction temperature	115
5.4.5. Comparison with the conventional Ni-Mo/ Al_2O_3 catalyst	116
Conclusion	118
References	123
List of publications	137

Résumé

Des nouveaux matériaux catalytiques, ayant une meilleure activité que les catalyseurs conventionnels Co-Mo/ γ -Al₂O₃ et Ni-Mo/ γ -Al₂O₃, sont devenus indispensables pour pouvoir diminuer la teneur en soufre des différents produits pétroliers en dessous des limites imposées récemment par le marché ou les normes actuelles. Ainsi, des systèmes catalytiques innovants ont été préparés et étudiés pendant les dernières années, en adoptant des stratégies variées, tel que le changement de la composante active et du support, ou l'emploi de nouvelles méthodes de synthèse.

La thèse comprend la présentation des résultats expérimentaux obtenus lors des préparations et caractérisation de nouveaux catalyseurs de hydrodesulfuration (HDS) à base de silices mesoporeuses MCM-41 et SBA-15 ou de nanotubes de carbone à parois multiples („MWCNT, Multi-wall carbon nanotubes”), aussi bien que l'analyse et l'étude des données expérimentales présentées.

Ce travail est constitué de quatre majeures parties. La première est dédiée à la synthèse des supports catalytiques MCM-41, SBA-15 et MWCNT. La deuxième partie concerne la caractérisation de ces supports par des techniques instrumentales variées tel que : l'adsorption/désorption de N₂, diffraction de rayons X (DRX), spectroscopie en IR (infrarouge à transformée de Fourier, FTIR) et spectroscopie Raman, microscopie électronique de balayage (MEB), spectroscopie d'électrons excités par des rayons X („X-ray photoelectrons spectroscopy, XPS”). La troisième partie est consacrée à la description des préparations de nouveaux catalyseurs de HDS par fixation des précurseurs des agents actifs sur les supports mentionnés. La méthode de fixation choisie a été l'imprégnation capillaire (ou à sec, remplissage des pores du solide préalablement séché par les solutions des précurseurs). Les solides obtenus ont été analysés principalement par DRX. La quatrième partie comprend la présentation des performances des catalyseurs qui ont été mesurées par des tests catalytiques en HDS réalisés en conditions contrôlées de réaction. Une sélection des catalyseurs optimaux a été ainsi possible, en choisissant ceux avec activité maximale en HDS et la plus faible en hydrogénation.

La préparation du tamis mesoporeux MCM-41 a nécessité deux étapes, dans la première étant obtenue la solution de l'agent tensioactif C₁₆ et dans la deuxième la silice mésoporeuse. La silice SBA-15 a été obtenue en utilisant les copolymers tribloc P123 comme agents structurants („template”). Les isothermes d'adsorption/désorption de N₂ enregistrés pour les échantillons de MCM-41 et SBA-15 ainsi préparés montrent les traits particuliers des silices

mesoporeuses ayant une structure bien ordonnée des pores hexagonaux et que dans le cas de SBA-15 il existe des connexions intertubulaires des canaux. La surface spécifique BET de MCM-41 obtenu est de 1691 m²/g et celle de SBA-15 de 272 m²/g. Les diffractogrammes de rayons X (DRX) ainsi que les spectres FTIR présentent clairement les caractéristiques de ces types de matériaux, en confirmant les structures des solides poreux synthétisés. Le diamètre moyen des pores de ces solides est de 27,0 Å pour MCM-41, respectivement de 39,0 Å pour SBA-15.

Les nanotubes de carbone sont obtenus par la méthode de la décharge électrique en arc, utilisant deux électrodes en graphite de diamètres inégaux et Ni métallique comme catalyseur, englobé préalablement dans l'électrode plus mince. Les images de microscopie électronique (MEB) ont montré que les nanostructures de carbone obtenues contiennent deux composantes majoritaires, une granulaire et l'autre tubulaire. De plus les images MEB ont suggéré que la première composante ait comme caractéristique son contenu de matériel amorphe et que la composante tubulaire soit constituée de nanotubes à parois multiples (MWCNT). Les DRX et les spectres Raman ont démontré que les structures des nanomatériaux préparés deviennent plus ordonnées quand la teneur en Ni de l'électrode mince est augmentée. Les DRX en particulier indiquent également l'existence dans les nanostructures de carbone d'un matériau à structure turbo stratifiée similaire au graphite. L'analyse par DRX, spectroscopies Raman et XPS ainsi que par MEB montre que les impuretés indésirables pour les applications ultérieures et les clusters métalliques sont enlevées par les traitements aux différents acides. La même analyse a aussi montré que ces traitements amènent pourtant des modifications de structure des parois des nanostructures de carbone, tel que la formation de groupements fonctionnels à l'oxygène sur les parois et de défauts de structure, l'apparition de ces derniers se traduisant par l'accroissement du désordre des structures de carbone.

L'examen par DRX des catalyseurs ayant comme supports les silices mésoporeuses a indiqué la perte d'ordre de la structure sur des domaines étendus, la diminution significative de la surface spécifique, du volume poreux et des dimensions des pores lors de la fixation des agents actifs sur MCM-41 et SBA-15. Toutefois, les catalyseurs au support MCM-41 ont montré une bonne dispersion des agents actifs sur le support, en indiquant clairement que les propriétés texturales particulières de la silice mésoporeuse sont un facteur essentiel pour la préparation de catalyseurs supportés de surface active élevée.

Les tests catalytiques effectués pour les réactions de hydrodésulfuration du thiophène et d'hydrogénation de 1-octène (solution en isooctane) ont clairement démontré que les catalyseurs Ni(Co)-Mo aux supports silices mésoporeuses ou au support MWCNT possèdent

des activités élevées pour les deux réactions, tandis que les catalyseurs Ni-W sur les mêmes supports ont des activités réduites. Les systèmes Ni-Mo/CNT et Co-Mo/CNT présentent de très bonnes activités (conversions ~ 100 %) dans le domaine de température étudié, 250 ÷ 450 °C. Les catalyseurs de Ni-Mo ou de Co-Mo sur supports MWCNT ont montré une bonne activité en HDS et une activité réduite en hydrogénation de l'oléfine et par conséquent ils sont appropriés pour l'emploi dans l'hydrotraitement des produits pétroliers.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du programme doctoral du Ministère de l'Éducation Nationale de Roumanie (No. 37526/CMJ/22.11.2007, No. 38194/CMJ/ 12.05.2011).

Mots-clés

MCM-41, SBA-15, silice mésoporeuse, nanostructures de carbone, nanotubes de carbone à parois multiples, catalyseurs, Ni-Mo/MCM-41, Co-Mo/MCM-41, Ni-Mo/CNT, Co-Mo/CNT, hydrodésulfuration, HDS, hydrogénation, DRX, MEB, XPS, Raman, FTIR, structure turbo stratifiée, purification.

SOMMAIRE

Avant-propos	i
Résumé	xiii
Sommaire	xvi
Introduction	1
Chapitre 1. Etudes antérieures sur l'hydrodésulfuration des produits pétroliers	4
1.1. Nouvelles réglementations antipollution et composants au soufre dans l'essence de craquage catalytique en lit fluidisé (CCF)	4
1.1.1. Nouvelles réglementations pour la protection de l'environnement	4
1.1.2. Composants au soufre dans l'essence de CCF	5
1.2. Stratégies pour la diminution de la teneur en soufre de l'essence de CCF. Etudes des procédés.....	9
1.2.1. Hydoraffinage de la matière première pour le CCF	9
1.2.2. Réduction du contenu en soufre pendant le processus de CCF	10
1.2.3. Désulfuration de l'essence de CCF	11
1.2.4. Techniques avancées	13
1.2.4.1. Elimination du soufre de l'essence par per évaporation	13
1.2.4.2. Désulfuration avancée de l'essence st du gasoil sans H ₂ (Désulfuration par oxydation)	14
1.2.4.3. Processus catalytiques nouveaux avec des catalyseurs non conventionnels	15
1.3. Préparation et application des matériaux nanoporeux nouveaux	15
1.3.1. Nanotubes de carbone (NTC)	16
1.3.1.1. Synthèse des nanotubes de carbone	16
1.3.1.2. Purification des nanotubes de carbone	19
1.3.1.3. Applications des nanotubes de carbone	20
1.3.2. Matériaux mésoporeux	21
1.3.2.1. Silices mésoporeuses	22
1.3.2.2. Applications des silices mésoporeuses	23

Chapitre 2. Préparation et caractérisation des silices mésoporeuses

MCM-41 et SBA-15	25
2.1. Préparation des silices mésoporeuses pures	25
2.1.1. Préparation de MCM-41	25
2.1.2. Préparation de SBA-15	27
2.2. Caractérisation des silices mésoporeuses pures	28
2.2.1. Techniques employées pour l'analyse des silices mésoporeuses	28
2.2.2. Caractérisation à l'aide des isothermes d'adsorption/désorption	30
2.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X	33
2.2.4. Analyse par spectroscopie FTIR	34

Chapitre 3. Préparation et caractérisation des nanotubes de carbone

à parois multiples	37
3.1. Préparation des nanotubes de carbone	37
3.1.1. Installation de laboratoire	37
3.1.2. Préparation des électrodes	39
3.1.3. Etapes parcourues pour l'obtention du produit plasmogénique	39
3.1.4. Préparation des échantillons et leur description	40
3.2. Caractérisation des produits plasmogéniques	41
3.2.1. Investigation par microscopie électronique à balayage (MEB)	41
3.2.2. Diffraction de rayons X	47
3.2.3. Spectroscopie Raman	50
3.2.3.1. Analyse des spectres Raman	50
3.2.3.2. Echantillons prélevés de zones différentes du dépôt	55
3.2.3.3. Echantillons prélevés de la suie ou du dépôt	58
3.3. Purification des nanostructures de carbone	60

Chapitre 4. Préparation et caractérisation des catalyseurs nouveaux pour hydrodesulfuration

4.1. Imprégnation des composantes actives d'une solution ammoniacale pendant la dragéification du gel de $\text{Al}(\text{OH})_3$	70
4.1.1. Introduction	70
4.1.2. Méthode de préparation du catalyseur au support γ -alumina	71
4.1.3. Sélection de la méthode d'imprégnation des composantes actives	73

4.2. Préparation et caractérisation des catalyseurs de HDS aux supports silices mésoporeuses	80
4.2.1. Préparation des catalyseurs de HDS au support MCM-41 ou SBA-15 par la méthode d'imprégnation	80
4.2.2. Caractérisation des catalyseurs de HDS au support MCM-41 ou SBA-15 ..	82
4.3. Préparation et caractérisation des catalyseurs au support nanotubes de carbone (NTC).....	88
4.3.1. Préparation des catalyseurs de HDS au support NTC par la méthode d'imprégnation	88
4.3.2. Caractérisation des catalyseurs de HDS au support NTC	88
Chapitre 5. Performances des catalyseurs d'hydrodésulfuration	92
5.1. Tests des catalyseurs au support γ -alumina	93
5.2. Tests des catalyseurs aux supports silices mésoporeuses	95
5.2.1. Appareil et méthode expérimentale	95
5.2.2. Catalyseurs au support MCM-41	98
5.2.3. Catalyseurs au support SBA-15	102
5.3. Tests des catalyseurs au support de nanotubes de carbone.....	106
5.4. Tests des catalyseurs en système de réaction étendu	110
5.4.1. Installation de laboratoire et protocole expérimental	110
5.4.2. Influence de la vitesse volumique	113
5.4.3. Influence de la pression de réaction	114
5.4.4. Influence de la température de réaction	115
5.4.5. Comparaison avec le catalyseur conventionnel Ni-Mo/Al ₂ O ₃	116
Conclusions	118
Bibliographie	123
Liste des publications	137