



**HAL**  
open science

# Caractérisation et réactivité en hydrotraitement des composés hétéroatomiques présents dans les distillats sous vide du pétrole

Laure Mahe Boursier

► **To cite this version:**

Laure Mahe Boursier. Caractérisation et réactivité en hydrotraitement des composés hétéroatomiques présents dans les distillats sous vide du pétrole. Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066041 . tel-00987560

**HAL Id: tel-00987560**

**<https://theses.hal.science/tel-00987560>**

Submitted on 6 May 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

ÉCOLE DOCTORALE : Chimie Physique et Chimie Analytique

Par Laure BOURSIER

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Chimie Analytique

**Caractérisation et réactivité en hydrotraitement des composés  
hétéroatomiques présents dans les distillats sous vide du pétrole**

Directeur de Thèse : Didier Thiébaud

Soutenue le : 13 février 2014

Devant la commission d'examen formée de :

Monsieur Pierre GAREIL	UPMC	Président du Jury
Madame Sylvette BRUNET	Université de Poitiers	Rapporteur
Monsieur Pascal CARDINAEL	Université de Rouen	Rapporteur
Monsieur Didier THIEBAUT	ESPCI	Directeur de thèse
Monsieur Vincent SOUCHON	IFPEN	Examineur
Monsieur Cyril DARTIGUELONGUE	IFPEN	Examineur
Monsieur Jérémie PONTUS	IFPEN	Membre invité
Madame Marion COURTIADÉ-THOLANCE	TOTAL	Membre invité



# Caractérisation et réactivité en hydrotraitement des composés hétéroatomiques présents dans les distillats sous vide du pétrole

## Résumé

Dans le domaine pétrolier, l'exploitation de pétroles bruts de plus en plus lourds nécessite de développer des procédés de conversion de ces coupes lourdes en bases carburants valorisables. Parmi ces procédés, l'hydrocraquage permet d'obtenir à partir d'une coupe distillat sous vide (DSV) des gazoles de grande qualité.

Afin d'améliorer la compréhension de ce procédé catalytique, une caractérisation détaillée des charges et effluents de ce procédé est nécessaire. Les techniques existantes n'étant pas assez performantes, ce travail de thèse s'est focalisé sur l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle haute température (GC×GC-HT) et de la spectrométrie de masse haute résolution à transformée de Fourier (FT-ICR/MS). Il a ainsi été montré que la GC×GC-HT pouvait être utilisée pour éluer des composés ayant des points d'ébullition équivalents au nC<sub>68</sub> (641 °C). Ce travail a également permis de proposer une méthode de caractérisation des composés soufrés par familles en GC×GC-HT-SCD dont les résultats sont cohérents avec les données obtenues par FT-MS. Pour les composés azotés, les limites de la GC×GC en terme de séparation ont été atteintes malgré la mise en place d'une pré-séparation en ligne par SFC. Une méthodologie de quantification par famille à partir de la FT-MS a alors été proposée pour étudier sélectivement les composés azotés basiques (mode ESI+) ou neutres (mode ESI-).

Ce travail a permis de proposer de nouveaux outils analytiques de caractérisation des DSV et de confirmer la nature chimique des familles les plus réfractaires à l'hydrotraitement, à savoir les composés fortement alkylés de type dibenzothiophène et carbazole.

## Résumé en anglais

Converting heavy petroleum cuts into valuable fuels becomes a strong necessity for the refining industry as crude oil quality globally decreases. Among all the conversion processes, vacuum gas oil (VGO) hydrocracking is certainly the most suitable process to convert VGOs into high quality diesel fuel.

In order to improve the understanding of this catalytic process, a detailed characterization of VGO feeds and products is needed. As existing analytical methods are not currently powerful enough, this work focused on the use of high-temperature comprehensive bidimensional gas chromatography (HT-GC×GC) and Fourier-transform high resolution mass spectrometry (FT-ICR/MS). First, it was shown that HT-GC×GC can elute heavy boiling point compounds up to  $nC_{68}$  (641 °C). Moreover, a HT-GC×GC-SCD method was developed to characterize sulfur-containing compounds according to their chemical family. The obtained results were in accordance with parallel FT-ICR/MS measurements for sulfur compounds. For nitrogen-containing compounds, separation limits of HT-GC×GC-NCD were reached despite the use of an additional online pre-separation by supercritical fluid chromatography (SFC). Therefore, a FT-MS based methodology was proposed to quantify nitrogen-containing chemical families and study basic and neutral compounds with ESI(+) and ESI(-) respectively.

Hence, this work proposed innovative analytical tools for the characterization of vacuum gas oils. It also confirmed that highly-alkylated dibenzothiophenes and carbazoles were the most refractory sulfur and nitrogen-containing compounds towards hydrotreatment.

# Remerciements

---

Ce travail de thèse a été mené au sein de la Direction Physique et Analyse d'IFP Énergies nouvelles de Solaize dans le cadre d'une collaboration avec l'École Supérieure de Physique et Chimie Industrielle de Paris (ESPCI).

Je tiens à remercier sincèrement mon Directeur de Thèse Didier Thiébaud pour ses conseils avisés, son soutien, sa bonne humeur et bien évidemment ses multiples anecdotes... Chaque moment passé avec toi ont été source d'échanges qui ont permis d'aboutir à ce résultat.

J'adresse des remerciements chaleureux à Marion Courtiade pour avoir initié ce projet de thèse. Je tiens à témoigner toute ma gratitude à mes trois encadrants de thèse : Vincent Souchon, Jérémie Ponthus et Cyril Dartiguelongue. Je souhaite remercier chacun de vous pour votre disponibilité, votre écoute et pour tout l'intérêt que vous avez porté à ce travail de thèse. Ces trois années à vos côtés m'ont fait grandir tant professionnellement que personnellement et je vous en suis extrêmement reconnaissante. Vincent, je tiens à te remercier pour ta sincérité, ta rigueur mais surtout pour l'investissement dont tu as fait preuve durant ces trois années. Et parce que la forme est le reflet du fond, je souhaite remercier tout particulièrement Jérémie qui a su m'écouter et même me reconforter bien plus souvent qu'il ne le pense... Tu m'as fait découvrir la spectrométrie de masse en partageant avec moi ta passion et pour cela je te remercie également. A Cyril, je souhaite exprimer toute ma reconnaissance pour sa gentillesse sans limite et ses connaissances qui le sont tout autant... Ce fut pour moi un vrai bonheur de partager ces trois années de thèse avec vous.

Mille mercis à Mme. Nathalie Schildknecht pour m'avoir accueillie au sein de son département et pour son investissement dans ces travaux de thèse. A ses côtés, j'ai trouvé une oreille attentive qui m'a permis d'évoluer tout au long de ces trois années.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à M. Thierry Becue pour m'avoir accueillie au sein de la direction Physique et Analyse, ainsi qu'à M. Didier Espinat pour le partage de son expertise et de son expérience en sciences analytiques.

Je remercie également Madame Brunet et Monsieur Cardinael pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail de thèse et M. Pierre Gareil pour avoir accepté d'être le Président du Jury de cette thèse.

Je tiens également à adresser à mes collègues du laboratoire de chromatographie en phase gazeuse tous mes remerciements pour le cadre de travail exceptionnel qu'ils m'ont offert. J'ai créé des liens forts avec chacun d'entre vous et partager plusieurs grands moments de ma vie. Vous avez été source de joie, de rires et de réconforts. Je ne pouvais pas rêver meilleurs collègues de travail. Annie, Aurélia, Christophe, Jérôme, Leslie, Manuel, Marjorie,

Melinda, Patrick, Sébastien, Stéphane, Sophie, Yohann, je vous remercie du fond du cœur. Je remercie également ceux qui ont à un moment donné partagé mon bureau avec une mention très spéciale pour Badaoui et Fabien qui sont à mon sens bien plus que des co-bureaux. Un grand merci à tous les gens que j'ai pu côtoyer tout au long de ces trois années...

Ces travaux de thèse ont été réalisés en collaboration avec trois autres laboratoires que je souhaite remercier : la spectrométrie de masse, l'infrarouge, et la chromatographie en phase liquide. Je remercie tout particulièrement Lyes Assam, Frédérique Perbost-Prigent, Nadège Cellier, Anne-Agathe Quoineaud, Emmanuel Soyer, Laurent Lemaitre, Agnès Lemasle, Romain Comte et Charlotte Fayolle. Un grand merci aussi à Alexandre Déry pour avoir, dans le cadre de son stage, contribué à ces travaux.

Je remercie ma famille et mes amis qui se sont régulièrement demandés si je finirais un jour mes études... Je tiens à remercier plus que tout mes parents sans qui je ne serai pas où je suis aujourd'hui. Leur soutien, leur présence et leur amour sont mes plus grands atouts dans la vie. Mes plus vifs remerciements sont adressés à mes deux amours, Thomas et Marie, qui illuminent chaque jour ma vie... Ma dernière pensée va à mon Abuelo qui n'a pas pu voir l'aboutissement de ces années d'étude mais qui en aurait été très fier...

# Table des matières

---

<b>LISTE DES PUBLICATIONS .....</b>	<b>11</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>13</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>19</b>
<b>ABRÉVIATIONS .....</b>	<b>21</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>25</b>
<b>PARTIE A : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>27</b>
<b>1 LES DISTILLATS SOUS VIDE.....</b>	<b>29</b>
1.1 DU PÉTROLE BRUT AU DISTILLAT SOUS VIDE.....	29
1.2 DÉFINITION ET COMPOSITION DES DISTILLATS SOUS VIDE.....	29
1.2.1 COMPOSÉS HYDROCARBONÉS .....	30
1.2.2 COMPOSÉS HÉTÉROATOMIQUES .....	30
1.3 PROCÉDÉS DE CONVERSION DES DISTILLATS SOUS VIDE .....	31
1.3.1 CRAQUAGE CATALYTIQUE EN LIT FLUIDISÉ (FCC) .....	31
1.3.2 HYDROTRAITEMENT ET HYDROCRAQUAGE .....	31
1.4 CONCLUSIONS .....	33
<b>2 RÉACTIVITÉ DES DSV EN HYDROTRAITEMENT .....</b>	<b>35</b>
2.1 RÉACTIVITÉ DES COMPOSÉS AROMATIQUES EN HDA .....	35
2.2 RÉACTIVITÉ DES COMPOSÉS SOUFRÉS EN HDS .....	35
2.3 RÉACTIVITÉ DES COMPOSÉS AZOTÉS EN HDN .....	38
2.3.1 MOLECULES MODÈLES .....	39
2.3.2 HDN DES MATRICES PÉTROLIÈRES.....	41
2.4 CONCLUSIONS .....	44
<b>3 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES DSV.....</b>	<b>45</b>
3.1 ANALYSES ÉLÉMENTAIRES.....	45
3.1.1 CARBONE ET HYDROGÈNE.....	45
3.1.2 AZOTE ORGANIQUE .....	45
3.1.3 AZOTE BASIQUE.....	45
3.1.4 SOUFRE.....	45
3.1.5 OXYGÈNE .....	45
3.2 FRACTIONNEMENT DES DSV.....	46
3.2.1 SÉPARATION PAR FAMILLE CHIMIQUE.....	46

3.2.2	PRE-SEPARATION ENTRE COMPOSES SOUFRES ET MATRICE HYDROCARBONÉE .....	47
3.2.3	PRE-SEPARATION ENTRE COMPOSES AZOTES BASIQUES ET NEUTRES .....	48
<b>3.3</b>	<b>CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE BIDIMENSIONNELLE .....</b>	<b>55</b>
3.3.1	PRINCIPE .....	55
3.3.2	ANALYSE DE PRODUITS PETROLIERS LOURDS PAR GC×GC-HT .....	58
3.3.3	SPECIATION DU SOUFRE.....	60
3.3.4	SPECIATION DE L'AZOTE .....	64
<b>3.4</b>	<b>FT-ICR/MS.....</b>	<b>68</b>
3.4.1	PRINCIPE.....	69
3.4.2	SPECIATION DU SOUFRE.....	72
3.4.3	SPECIATION DE L'AZOTE .....	73
<b>3.5</b>	<b>CONCLUSIONS ET DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE .....</b>	<b>76</b>
<b>PARTIE B : MATÉRIELS ET MÉTHODES.....</b>		<b>79</b>
<b>4</b>	<b>DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX .....</b>	<b>81</b>
4.1	SAR PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE PRÉPARATIVE .....	81
4.2	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE PAR RÉFLEXION TOTALE ATTÉNUÉE.....	81
4.3	CHIMILUMINESCENCE .....	81
4.4	DISTILLATION SIMULÉE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.....	82
4.5	CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE BIDIMENSIONNELLE .....	83
4.6	CHROMATOGRAPHIE EN PHASE SUPERCRITIQUE .....	83
4.7	COUPLAGE MULTIDIMENSIONNEL : SFC-GC×GC-NCD.....	85
4.8	FT-ICR/MS.....	86
4.8.1	ANALYSE DE COMPOSES SOUFRES.....	86
4.8.2	ANALYSE DE COMPOSES AZOTES.....	87
<b>5</b>	<b>ÉCHANTILLONS ANALYSÉS .....</b>	<b>89</b>
5.1	MÉLANGES TESTS .....	89
5.1.1	MÉLANGE TEST 1 (MT 1).....	89
5.1.2	MÉLANGE TEST SOUFRE (MT S).....	90
5.1.3	MÉLANGE TEST AZOTE (MT N).....	90
5.2	ÉCHANTILLONS DE TYPE DSV .....	91
5.2.1	CHARGES .....	91
5.2.2	EFFLUENTS .....	93
<b>PARTIE C : RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>		<b>97</b>
<b>6</b>	<b>ÉLUTION TOTALE PAR GC×GC-HT .....</b>	<b>99</b>
6.1	STABILITÉ DES FRACTIONS RÉSINES DE DSV.....	99
6.1.1	CHIMILUMINESCENCE.....	99
6.1.2	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE PAR REFLEXION TOTALE ATTENUÉE.....	101
6.1.3	CONCLUSIONS .....	102
6.2	DÉVELOPPEMENT DE LA GC×GC-HT.....	102
6.2.1	CHOIX DU JEU DE COLONNES.....	103
6.2.2	CHOIX DE LA GEOMETRIE DES COLONNES.....	103
6.2.3	CHOIX DU TYPE DE MODULATEUR ET DU TYPE D'INJECTEUR .....	104
6.3	VALIDATION DE LA MÉTHODE GC×GC-HT DÉVELOPPÉE .....	105
6.3.1	ÉLUTION DES COMPOSES LOURDS .....	105
6.3.2	FIDELITE .....	106
6.3.3	LINEARITE .....	107
6.3.4	FACTEURS DE REPONSE .....	107

<b>6.4</b>	<b>APPLICATIONS À L'ÉTUDE DES RÉSINES DE DSV</b>	<b>108</b>
<b>6.5</b>	<b>CONCLUSIONS</b>	<b>111</b>
<b>7</b>	<b>CARACTÉRISATION DES COMPOSÉS SOUFRÉS</b>	<b>113</b>
<b>7.1</b>	<b>GC×GC-HT-SCD</b>	<b>113</b>
7.1.1	DEVELOPPEMENT DE LA METHODE GC×GC-HT-SCD	113
7.1.2	DEMARCHE METHODOLOGIQUE POUR L'ANALYSE DE COUPLES CHARGE/EFFLUENTS	115
7.1.3	CARACTERISATION DE DSV ET D'EFFLUENTS D'HDT PAR GC×GC-HT-SCD	121
7.1.4	LIEN AVEC LA REACTIVITE EN HDT	128
<b>7.2</b>	<b>FT-ICR/MS</b>	<b>133</b>
7.2.1	METHODOLOGIE	134
7.2.2	ANALYSE DE LA CHARGE SR2+HCGO ET DES EFFLUENTS SR2+HCGO-HA ET SR2+HCGO-HB	135
<b>7.3</b>	<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	<b>137</b>
<b>8</b>	<b>CARACTÉRISATION DES COMPOSÉS AZOTÉS</b>	<b>139</b>
<b>8.1</b>	<b>SFC-GC×GC-NCD</b>	<b>139</b>
8.1.1	PRE-SEPARATION PAR SFC : <i>SCREENING</i> DES COLONNES A PARTIR DE COMPOSES MODELES	139
8.1.2	ANALYSE D'ECHANTILLONS REELS PAR SFC-NCD	145
8.1.3	ANALYSE SFC-GC×GC-NCD EN LIGNE	146
8.1.4	ANALYSES DES COUPLES CHARGES/EFFLUENTS	148
<b>8.2</b>	<b>FT-ICR/MS</b>	<b>152</b>
8.2.1	METHODOLOGIE	152
8.2.2	ANALYSE DE COUPLES CHARGE/EFFLUENTS ET LIEN AVEC LES MECANISMES D'HDN	158
<b>8.3</b>	<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	<b>172</b>
	<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	<b>175</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>177</b>



# Liste des publications

---

## 2 publications

- *Complete elution of vacuum gas oil resins by comprehensive high-temperature two-dimensional gas chromatography*, L. Boursier, V. Souchon, C. Dartiguelongue, J. Ponthus, M. Courtiade, D. Thiébaud, *Journal of Chromatography A*, 1280 (2013) 98-103.
- *Overcoming the high-temperature two-dimensional gas chromatography limits to elute heavy compounds*, L. Mahé, M. Courtiade, C. Dartiguelongue, J. Ponthus, V. Souchon, D. Thiébaud, *Journal of Chromatography A*, 229 (2012) 298.

## 1 contribution dans un ouvrage scientifique

- Chapitre sur la spéciation du soufre pour l'ouvrage : *Gas chromatography and 2D-gas chromatography for petroleum industry. The race for selectivity*, F. Bertoncini, M. Courtiade-Tholance, D. Thiébaud, 2013, Editions TECHNIP.

## 5 communications orales

- *Towards nitrogen speciation in vacuum gasoil by a novel ESI(-)FT-ICR/MS approach*, L. Boursier, F. Chainet, J. Ponthus, V. Souchon, D. Espinat, D. Thiébaud, 247th ACS National Meeting and Exposition, Dallas (USA), Mars 2014.
- *La GC×GC pour l'analyse de produits pétroliers : jusqu'où peut-on aller ?*, V. Souchon, L. Boursier, C. Dartiguelongue, D. Thiébaud, Club Ile de France de Chromatographie, Novembre 2013.
- *Recent advances in vacuum gas oil characterization for hydrotreatment kinetic modeling*, C. Dartiguelongue, L. Boursier, T. Dutriez, M. Courtiade, H. Dulot, J. Ponthus, V. Souchon, D. Thiébaud, 244th ACS National Meeting and Exposition, Philadelphie (USA), Août 2012.
- *La détection par chimiluminescence du soufre et de l'azote en chromatographie en phase gazeuse, en GC×GC et en chromatographie en phase supercritique*, L. Boursier, M. Courtiade, C. Dartiguelongue, J. Ponthus, V. Souchon, D. Thiébaud, Club Ile de France de Chromatographie, Juin 2012.
- *Overcoming the high-temperature two-dimensional gas chromatography limits to elute heavy compounds such as resins*, L. Boursier, M. Courtiade, C. Dartiguelongue, J. Ponthus, V. Souchon, D. Thiébaud, 9th GC×GC Symposium, Riva del Garda (Italie), Mai 2012.

## 2 communications par affiche

- *Characterization of basic nitrogen containing compounds in vacuum gas oils (VGO) by online SFC-GC×GC-HT and offline SFC-ESI FT-ICR MS*, L. Boursier, J. Ponthus, V. Souchon, C. Dartiguelongue, D. Thiébaud, 61st ASMS Conference, Minneapolis (États-Unis), Juin 2013.
- *Characterization of vacuum gas oils resins by high temperature two-dimensional gas chromatography*, L. Boursier, M. Courtiade, C. Dartiguelongue, J. Ponthus, V. Souchon, D. Thiébaud, 9th GC×GC Symposium, Riva del Garda (Italie), Mai 2012.



# Liste des figures

---

Figure 1 : Comparaison entre demande mondiale et pétroles bruts disponibles (HPI Crude Assays).....	25
Figure 2 : Schéma du procédé d'hydrotraitement et d'hydrocraquage (configuration Once Through).....	32
Figure 3 : Schéma réactionnel de l'hydrodésaromatisation des DSV [14]. HEXA : composés hexa aromatiques, PENTA : composés penta aromatiques, TETRA : composés tétra aromatiques, TRI : composés tri aromatiques, DI : composés di aromatiques, MONO : composés mono aromatiques, SAT : composés saturés.....	35
Figure 4 : Schéma réactionnel de l'hydrodésulfuration de 4,6-diméthyl dibenzothiophène (adapté de [26]).....	36
Figure 5 : Schéma réactionnel de l'HDS du benzo[b]naphto[2,3-d]thiophène à 300 °C, 71 bar d'hydrogène sur CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (constantes de vitesse k exprimées en m <sup>3</sup> .kg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> sur le schéma) [30].....	37
Figure 6: Schéma réactionnel de l'HDN de la quinoléine à 367 °C, 139 bar d'hydrogène avec Q : quinoléine, 1,2,3,4-THQ : 1,2,3,4-tétrahydroquinoléine, 5,6,7,8-THQ : 5,6,7,8-tétrahydroquinoléine, DHQ : décahydroquinoléine, OPA : orthopropylaniline, OPCHA : orthopropylcyclohexylamine, PB : propylbenzène et PCH : polycyclohexane (constantes de vitesse exprimées en μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> .s sur le schéma) [34]. ....	39
Figure 7 : Schéma réactionnel de l'HDN de l'acridine. A : Acridine, OHA : Octahydroacridine, CHAPM : Cyclohexyl-2-aminophénylméthane, PHA : Perhydroacridine, CHPM : Cyclohexylphénylméthane, DCHM : Dicyclohexylméthane [36].....	40
Figure 8 : Schéma réactionnel de l'HDN de l'indole à 330 °C, 35 bar d'hydrogène avec IND : indole, HIN : indoline, OEA : orthoéthylaniline, EB : éthylbenzène, OHI : octahydroindoline, OECHA : orthoéthylcyclohexylamine, ECHE : éthylcyclohexène et CHE : éthylcyclohexane [39].....	40
Figure 9 : Schéma réactionnel de l'HDN du carbazole. C : Carbazole, OHC : Octahydrocarbazole, CHAPE : Cyclohexyl-2-aminophényléthane, PHC : Perhydrocarbazole, CHPE : Cyclohexylphényléthane, DCHE : Dicyclohexyléthane [36]. ....	41
Figure 10 : Réactivité en HDN en fonction de la nature des composés azotés (adaptée de [14]). ....	42
Figure 11 : Réactivité en HDN en fonction de la substitution d'une pyridine (adaptée de [14]). ....	42
Figure 12 : Réactivité en HDN en fonction de la substitution d'un carbazole (adaptée de [14]). ....	43
Figure 13 : Évolution des spectres FTIR de la fraction résine d'une huile brute exposée à la lumière pendant deux mois [73].	47
Figure 14 : Représentation simplifiée des liaisons H possibles entre a) la phase de silice greffée aminopropyle et les composés azotés de types acridine et carbazole et b) la phase de silice greffée diméthylaminopropyle et les composés azotés de types acridine et carbazole. ....	50
Figure 15 : Représentation de l'acridine et de l'encombrement stérique engendré par la présence de noyaux benzéniques autour de l'atome d'azote de la dibenz(a,h)acridine et de la dibenz(c,h)acridine. ....	51
Figure 16 : Chromatogramme HPLC-UV (254 nm) d'un liquéfiant de charbon issu du procédé SRC obtenu en régime isocratique d'hexane/MTBE (1:1) sur une colonne de silice greffée diméthylaminopropyle [108]. ....	52
Figure 17 : Schéma de la phase stationnaire de la colonne HyperCrosslinked-Toluene [109].....	52
Figure 18 : Schéma des phases stationnaires des colonnes A) HGN, B) Biphényle et C) dinitroanilinopropyle [110]. ....	53
Figure 19 : Représentation des interactions mesurées par Lesellier et al. [119].....	54
Figure 20 : Schéma de principe de la GC×GC [123]. ....	55

Figure 21 : Schéma de principe du modulateur à double jet cryogénique de CO <sub>2</sub> avec les différentes étapes de la modulation [128].	57
Figure 22 : Chromatogramme GC×GC-HT-FID d'un distillat sous vide obtenu en mode normal. Colonne de 1ère dimension : DB1-HT (10 m × 0,32 mm × 0,1 μm). Colonne de 2ème dimension : BPX-50 (0,5 m × 0,1 mm × 0,1 μm). Gaz vecteur : He. Débit = 1,2 mL/min. T = 100 °C + 2 °C/min → 370 °C [138].	59
Figure 23 : Chromatogramme de GC×GC-HT-FID de la fraction résine du DSV SR5. Colonne de 1ère dimension : DB1-HT (10 m × 0,32 mm × 0,1 μm). Colonne de 2ème dimension : BPX-50 (0,5 m × 0,1 mm × 0,1 μm). Gaz vecteur : He. Débit = 1,2 mL/min. T = 100 °C + 2 °C/min → 370 °C [140].	59
Figure 24 : Diagramme de parité des DS GC×GC-HT-FID et GC-SimDist de la résine SR5 [140]. Les barres d'erreur de la GC-SimDist sont représentées par les deux droites.	60
Figure 25 : Schéma de principe du détecteur SCD.	62
Figure 26 : Chromatogramme de GC×GC-SCD d'un gazole. Colonne de 1ère dimension : DB1 (10 m × 0,25 mm × 0,25 μm). Colonne de 2ème dimension : BPX-50 (17,5cm × 0,1 mm × 0,05 μm). Gaz vecteur : He. P = 100 kPa. T=35 °C + 2 °C/min → 300 °C [148].	62
Figure 27 : Chromatogramme GC×GC-SCD d'un distillat sous vide contenant des thiophènes (T), benzothiophènes (B), dibenzothiophènes (DBT), phénanthrothiophènes (PhT), benzonaphthothiophènes (BNT), composés thiophéniques tétraaromatiques condensés (5R-c) et des composés thiophéniques tétraaromatiques non condensés (5R-e). Conditions opératoires non disponibles [152].	63
Figure 28 : Chromatogramme de GC×GC –SCD d'un DSV dopé avec du Me <sub>4</sub> H <sub>6</sub> dibenzothiophène (1). T : thiophène, BT : benzothiophène, DBT : dibenzothiophène, BNT : benzonaphthothiophène et DNT : dinaphothothiophène. Colonne de 1ère dimension : DB5-HT (30 m × 0,32 mm × 0,1 μm). Colonne de 2ème dimension : BPX-50 (1,2 m × 0,1 mm × 0,1 μm). P <sub>mod</sub> = 20 s. P = 100 kPa. T = 100 °C + 2 °C/min → 370 °C [133].	64
Figure 29 : Schéma de principe d'un détecteur NCD.	66
Figure 30 : Chromatogramme GC×GC-NCD d'une coupe gazole contenant des dérivés azotés de l'indole et du carbazole. Colonne de 1ère dimension : SPB-5 (30 m × 0,25 mm × 1,0 μm). Colonne de 2ème dimension : BPX-50 (3,0 m × 0,25 mm × 0,25 μm). Gaz vecteur : He. P = 310 kPa. T = 60 °C + 3 °C/min → 300 °C [155].	66
Figure 31 : Chromatogrammes GC×GC-NCD d'un gazole, de sa fraction basique et de sa fraction neutre [84].	67
Figure 32 : Chromatogrammes GC×GC-NCD A) de la fraction neutre et B) de la fraction basique d'un DSV de distillation directe. Colonne de 1ère dimension : DB5-HT (30 m × 0,32 mm × 0,1 μm). Colonne de 2ème dimension : BPX-50 (1,5 m × 0,1 mm × 0,1 μm). Gaz vecteur : He. P = 220 kPa. T=90 °C + 3 °C/min → 360 °C [158].	67
Figure 33 : Chromatogrammes GC×GC-TOF/MS a) de la fraction neutre et b) de la fraction basique de la résine d'un gazole lourd. IC : alkyle-indole, CC : alkyle-carbazole, BCC : alkyle-benzocarbazole, QC : alkyle-quinoléine, IP : indène-pyridine, BQC : alkyle-benzoquinoléine et DBQC : alkyl-dibenzoquinoléine [99].	68
Figure 34 : Schéma du spectromètre de masse ThermoScientific LTQ-FT-Ultra.	69
Figure 35 : Schéma de fonctionnement de la source electrospray (d'après la Royal Society of Chemistry).	70
Figure 36 : Diagramme de Kendrick type obtenu à partir du traitement des données par le logiciel Kendrick Inside.	72
Figure 37 : Méthylation du dibenzothiophène [80].	73
Figure 38: Mécanismes d'ionisation en ESI et APPI pour l'acridine (composé azoté basique) et le carbazole (composé azoté neutre) [188].	74
Figure 39 : Mécanismes d'hydrogénation des composés de type N <sub>2</sub> et N <sub>1</sub> O <sub>1</sub> en composés de type N <sub>1</sub> [193].	76
Figure 40 : Schéma simplifié des constituants de l'appareillage de chimiluminescence (ACL instruments).	82
Figure 41 : Système chromatographique SFC-FID [4].	84

Figure 42 : Schéma simplifié du montage SFC-GC×GC (adaptée à partir de [4]).	86
Figure 43 : Schéma simplifié du cycle d'oxydation des composés organiques (ACL instruments).	100
Figure 44 : Analyses par chimiluminescence sur les fractions résines "fraîches" issues des DSV SR1 et SR5 a) sous atmosphère inerte, b) sous atmosphère oxydante (air synthétique). La courbe rouge représente le gradient de température de l'analyse (voir conditions opératoires 4.3).	100
Figure 45 : Spectres ATR-IR issus du suivi dans le temps de la stabilité des résines issues du DSV SR1 et du DSV SR5.	102
Figure 46 : a) Chromatogramme GC×GC-HT de la cire Fischer Tropsch et b) du mélange test MT 1 (cf. 5.1.1).	105
Figure 47 : Facteurs de réponse massiques obtenus au cours de la thèse et dans les travaux de Dutriez et al. [4].	107
Figure 48 : Chromatogrammes des résines étudiées par GC×GC-HT et comparaison entre les courbes de distillation simulées issues de la GC×GC-HT et de la GC-SimDist.	109
Figure 49 : Chromatogramme GC×GC-HT-SCD ( <sup>1</sup> D : DB1-HT 10 m × 0,53 mm × 0,15 μm ; <sup>2</sup> D : BPX-50 1 m × 0,2 mm × 0,05 μm ; Gaz vecteur : He ; Four : 90 °C → 370 °C @ 2 °C/min) du mélange test MT S (cf. 5.1.2).	114
Figure 50 : Droites de linéarité tracées pour trois composés soufrés modèles à huit concentrations comprises entre 0,02 et 1,7 ppm de S par composé.	115
Figure 51 : Régression exponentielle permettant la conversion des temps de rétention dans la 1 <sup>ère</sup> dimension en nombre d'atomes de carbone pour chacune des zones d'élution obtenues à partir du mélange MT S.	118
Figure 52 : Régression de type puissance permettant de relier le pourcentage massique de composés soufrés normalisé à un coefficient de variation calculée à partir des résultats obtenus pour le DSV SR1.	119
Figure 53 : Quantification par zone d'élution et par nombre d'atomes de carbone du DSV SR1 exprimée en pourcentage massique de composés soufrés en considérant les intervalles de confiance mesurés.	120
Figure 54 : Quantification par zone d'élution des DSV SR2, HCGO, SR2+HCGO et pour le SR2+HCGO recalculé à partir des données des DSV SR2 et HCGO exprimée en pourcentage massique de composés soufrés en considérant les intervalles de confiance calculés.	121
Figure 55 : Chromatogramme GC×GC-HT-SCD ( <sup>1</sup> D : DB1-HT 10 m × 0,53 mm × 0,15 μm ; <sup>2</sup> D BPX-50 1 m × 0,2 mm × 0,05 μm ; Gaz vecteur : He ; Four : 90 °C → 370 °C @ 2 °C/min) du DSV SR1 découpé en cinq zones d'élution.	122
Figure 56 : Chromatogrammes GC×GC-HT-SCD ( <sup>1</sup> D : DB1-HT 10 m × 0,53 mm × 0,15 μm ; <sup>2</sup> D BPX-50 1 m × 0,2 mm × 0,05 μm ; Gaz vecteur : He ; Four : 90 °C → 370 °C @ 2 °C/min) des effluents du DSV SR1 découpés en cinq zones d'élution.	123
Figure 57 : Quantification par nombre d'atomes de carbone pour la zone d'élution 3 du couple charge/effluents SR1 exprimée en pourcentage massique de composés soufrés normalisé.	124
Figure 58 : Chromatogramme GC×GC-HT-SCD ( <sup>1</sup> D : DB1-HT 10 m × 0,53 mm × 0,15 μm ; <sup>2</sup> D BPX-50 1 m × 0,2 mm × 0,05 μm ; Gaz vecteur : He ; Four : 90 °C → 370 °C @ 2 °C/min) du DSV SR2 découpé en cinq zones d'élution.	124
Figure 59 : Chromatogrammes GC×GC-HT-SCD ( <sup>1</sup> D : DB1-HT 10 m × 0,53 mm × 0,15 μm ; <sup>2</sup> D BPX-50 1 m × 0,2 mm × 0,05 μm ; Gaz vecteur : He ; Four : 90 °C → 370 °C @ 2 °C/min) des effluents du DSV SR2 (découpés en cinq zones d'élution).	125
Figure 60 : Quantification par nombre d'atomes de carbone pour la zone d'élution 3 du couple charge/effluents SR2 exprimée en pourcentage massique de composés soufrés normalisé.	126
Figure 61 : Chromatogrammes GC×GC-HT-SCD ( <sup>1</sup> D : DB1-HT 10 m × 0,53 mm × 0,15 μm ; <sup>2</sup> D BPX-50 1 m × 0,2 mm × 0,05 μm ; Gaz vecteur : He ; Four : 90 °C → 370 °C @ 2 °C/min) des DSV SR2, HCGO et SR2+HCGO découpés en cinq zones d'élution.	126

Figure 62 : Chromatogrammes GC×GC-HT-SCD ( <sup>1</sup> D : DB1-HT 10 m × 0,53 mm × 0,15 μm ; <sup>2</sup> D BPX-50 1 m × 0,2 mm × 0,05 μm ; Gaz vecteur : He ; Four : 90 °C → 370°C @ 2 °C/min) des effluents du DSV SR2+HCGO issus de l'hydrotraitement avec le catalyseur HDT <sub>A</sub> découpés en cinq zones d'élution. ....	127
Figure 63 : Chromatogrammes GC×GC-HT-SCD ( <sup>1</sup> D : DB1-HT 10 m × 0,53 mm × 0,15 μm ; <sup>2</sup> D BPX-50 1 m × 0,2 mm × 0,05 μm ; Gaz vecteur : He ; Four : 90 °C → 370°C @ 2 °C/min) des effluents du DSV SR2+HCGO issus de l'hydrotraitement avec le catalyseur HDT <sub>C</sub> découpés en cinq zones d'élution. ....	127
Figure 64 : Quantification par nombre d'atomes de carbone pour la zone d'élution 3 du couple charge/effluents SR2+HCGO pour le catalyseur HDT <sub>A</sub> et pour le catalyseur HDT <sub>C</sub> exprimée en pourcentage massique de composés soufrés normalisé. ....	128
Figure 65 : Courbes reliant le taux d'HDS global des effluents aux taux d'HDS des zones d'élution. ....	130
Figure 66 : Courbes reliant le taux d'HDS global des effluents au taux d'HDS de la zone d'élution 3 pour chacune des séries d'effluents étudiées. ....	130
Figure 67 : Quantification par nombre d'atomes de carbone pour la zone d'élution 3 des couples charge/effluents étudiés exprimée a) en pourcentage massique de composés soufrés normalisé et b) en pourcentage massique de composés soufrés...	133
Figure 68 : Diagramme ESI(+) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille S <sub>1</sub> du DSV SR2+HCGO et de deux de ses effluents. T : Thiophène, BT : BenzoThiophène, DBT : DiBenzoThiophène, BNT : BenzoNaphtoThiophène, DNT : DiNaphtoThiophène. ....	136
Figure 69 : Quantification par nombre d'atomes de carbone pour la zone d'élution 3 des couples charge/effluents étudiés exprimée a) en pourcentage massique de composés soufrés normalisé pour les données issues de la GC×GC-HT-SCD et b) en pourcentage d'intensité pour les données issues de l'ESI FT-ICR/MS. ....	137
Figure 70 : Chromatogramme SFC-FID du mélange test MT N sur la colonne de silice vierge (phase mobile : CO <sub>2</sub> à 250 bar, T = 65 °C, débit = 2 mL/min, dimensions de la colonne : 250 mm × 4,6 mm, 5μm). ....	142
Figure 71 : Focus sur les temps de rétention de certains composés azotés basiques et neutres sur la colonne de silice vierge (phase mobile : CO <sub>2</sub> à 250 bar, T = 65 °C, débit = 2 mL/min, dimensions de la colonne : 250 mm × 4,6 mm, 5μm). ....	143
Figure 72 : Chromatogramme SFC-FID du mélange test MT N sur la colonne cyanopropyle (phase mobile : CO <sub>2</sub> à 250 bar, T = 65 °C, débit = 2 mL/min, dimensions de la colonne : 250 mm × 4,6 mm, 5μm). ....	144
Figure 73 : Diagramme de parité entre le pourcentage d'azote basique estimé par potentiométrie et celui estimé par SFC-NCD (phase mobile : CO <sub>2</sub> à 250 bar, T = 65 °C, débit = 2 mL/min, dimensions de la colonne : 250 mm × 4,6 mm, 5μm). ....	145
Figure 74 : Analyse SFC-NCD sur colonne de silice d'un effluent de FCC (phase mobile : CO <sub>2</sub> à 250 bar, T = 65 °C, débit = 2 mL/min, dimensions de la colonne : 250 mm × 4,6 mm, 5μm). ....	146
Figure 75 : Analyse SFC-NCD sur colonne silice de la fraction résine du DSV SR5 (phase mobile : CO <sub>2</sub> à 250 bar, T = 65 °C, débit = 2 mL/min, dimensions de la colonne : 250 mm × 4,6 mm, 5μm). ....	146
Figure 76 : Chromatogrammes GC×GC-NCD de la fraction azotée neutre et azotée basique obtenus à la suite du fractionnement SFC du mélange test MT N (cf. conditions opératoires 4.7). ....	147
Figure 77 : Chromatogrammes SFC-GC×GC-NCD des fractions azotées neutre et basique du HCO dopé avec la C <sub>0</sub> -acridine (cf. conditions opératoires 4.7). ....	148
Figure 78 : Chromatogrammes SFC-GC×GC-NCD des fractions azotées neutre et basique 1) du DSV SR1 et 2) de la fraction résine du DSV SR1 dopés avec le C <sub>0</sub> -carbazole et la C <sub>0</sub> -acridine (cf. conditions opératoires 4.7). ....	150
Figure 79 : Chromatogrammes SFC-GC×GC-NCD des fractions azotées neutre et basique de l'effluent SR1-H1 dopées avec le C <sub>0</sub> -carbazole et la C <sub>0</sub> -acridine (cf. conditions opératoires 4.7). ....	151
Figure 80 : Spectre de masse et diagramme de Kendrick de la famille N <sub>1</sub> du DSV SR1 dopé avec la 2,6-diméthylquinoléine, l'acridine, la benz(c)acridine et la dibenz(c,g)acridine. ....	155
Figure 81 : Quantification par famille chimique calculée à partir des intensités des quatre dopants pour chacun des scans du DSV SR1. ....	156

Figure 82 : Distribution normalisée pour chacun des scans des composés azotés basiques du DSV SR1 en ESI(+) FT-ICR/MS. .....	157
Figure 83 : Distribution normalisée pour chacun des scans des composés azotés basiques du DSV SR1 en ESI(-) FT-ICR/MS. .....	157
Figure 84 : Diagrammes ESI(+) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille N <sub>1</sub> du DSV SR1 et de ses effluents. Am : Amine, P : Pyridine, Q : Quinoléine, A : Acridine, BA : Benzacridine et DBA : Dibenzacridine. ....	159
Figure 85 : Distribution normalisée des composés azotés basiques par famille chimique pour le DSV SR1 et ses effluents d'hydrotraitement.....	160
Figure 86 : Superposition des diagrammes ESI(+) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille N <sub>1</sub> du DSV SR1 et de son effluent SR1-H1.....	160
Figure 87 : Mécanismes d'hydrogénation des composés de type N <sub>2</sub> et N <sub>1</sub> O <sub>1</sub> en composés de type N <sub>1</sub> [193]. ....	163
Figure 88 : Diagrammes ESI(+) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille N <sub>1</sub> O <sub>1</sub> du DSV SR1. ....	164
Figure 89 : Diagrammes ESI(+) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille N <sub>1</sub> du DSV SR2 et de ses effluents. ....	164
Figure 90: Distribution normalisée des composés azotés basiques par famille chimique pour le DSV SR2 et ses effluents d'hydrotraitement.....	165
Figure 91 : Superposition des diagrammes ESI(+) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille N <sub>1</sub> du DSV SR2 (en bleu) et de son effluent SR2-H1 (en rouge). ....	166
Figure 92 : Diagrammes ESI(+) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille N <sub>1</sub> des effluents SR2-HA (HDT <sub>A</sub> ) et SR2-HB (HDT <sub>C</sub> ). ....	167
Figure 93 : Superposition des diagrammes ESI(+) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille N <sub>1</sub> des effluents SR2-HA et SR2-HB. ....	168
Figure 94 : Diagrammes ESI(-) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille N <sub>1</sub> du DSV SR1 et de ses effluents I : Indole, C : Carbazole, BC : Benzocarbazole, DBC : Dibenzocarbazole et BNC : Benzonaphthocarbazole. ....	169
Figure 95: Distribution normalisée des composés azotés neutres par famille chimique pour le DSV SR1 et ses effluents d'hydrotraitement.....	170
Figure 96 : Diagrammes ESI(-) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille N <sub>1</sub> du DSV SR2 et de ses effluents. ....	171
Figure 97 : Distribution normalisée des composés azotés neutres par famille chimique pour le DSV SR2 et ses effluents d'hydrotraitement.....	172



# Liste des tableaux

---

Tableau 1 : Découpage par point d'ébullition des coupes pétrolières obtenues par distillation du pétrole brut. ....	29
Tableau 2 : Tableau récapitulatif des réponses des composés azotés avec les deux sources d'ionisation [189] .....	75
Tableau 3 : Conditions opératoires de la GC×GC. ....	83
Tableau 4 : Propriétés des colonnes remplies utilisées pour les analyses de SFC. ....	85
Tableau 5 : Composition du mélange test MT 1. ....	89
Tableau 6 : Composition du mélange test soufré MT S. ....	90
Tableau 7 : Composés azotés du mélange test MT N. ....	91
Tableau 8 : Propriétés physiques et analyses élémentaires des DSV étudiés. ....	92
Tableau 9 : Rendements SAR et analyses élémentaires des fractions obtenues. ....	93
Tableau 10 : Teneurs en soufre et en azote des effluents de l'essai sur l'enchaînement HDT <sub>A</sub> +HDT <sub>B</sub> (charge SR1). ....	94
Tableau 11 : Conditions opératoires de l'essai sur le catalyseur HDT <sub>A</sub> sur la charge SR2. ....	94
Tableau 12 : Conditions opératoires de l'essai sur les catalyseurs HDT <sub>A</sub> et HDT <sub>C</sub> sur la charge SR2. ....	95
Tableau 13 : Conditions opératoires des essais sur les catalyseurs HDT <sub>A</sub> et HDT <sub>C</sub> sur la charge SR2+HCGO. ....	96
Tableau 14 : Conditions opératoires issues de la littérature et développées dans nos travaux. ....	104
Tableau 15 : Fidélité et linéarité de la méthode GC×GC-HT évaluées sur le mélange test MT 1 à 80 ppm m/m. ....	106
Tableau 16 : Facteurs de réponse massiques des composés du mélange test MT 1. ....	108
Tableau 17 : Type de composés soufrés en fonction de la zone d'élution. ....	116
Tableau 18 : Lien entre les temps de rétention des composés du MT S et les paraffines linéaires. ....	117
Tableau 19 : Quantification par zone d'élution du DSV SR1 exprimée en pourcentage massique de composés soufrés normalisé et coefficients de variation mesurés pour chacune de ces valeurs. ....	118
Tableau 20 : Quantification par zone d'élution du DSV SR1 exprimée en pourcentage massique de composés soufrés et en pourcentage massique de composés soufrés normalisé en considérant les intervalles de confiance mesurés. ....	120
Tableau 21 : Quantification par zone d'élution du DSV SR1 et de ses effluents hydrotraités exprimée en pourcentage massique de composés soufrés et en considérant les intervalles de confiance calculés. ....	123
Tableau 22 : Quantification par zone d'élution du DSV SR2 et de ses effluents hydrotraités exprimée en pourcentage massique de composés soufrés et en considérant les intervalles de confiance calculés. ....	125
Tableau 23 : Quantification par zone d'élution du DSV SR2, du HCGO et du SR2+HCGO ainsi que ses effluents hydrotraités exprimée en pourcentage massique de composés soufrés et en considérant les intervalles de confiance calculés. ....	128
Tableau 24 : Taux d'HDS par zone d'élution et taux d'HDS global des effluents exprimés à partir des valeurs en ppm de S pour chacun des couples charge/effluents étudiés. ....	131

Tableau 25 : Types de structures moléculaires et DBE associées de composés soufrés pouvant être détectés en ESI(+) après méthylation.....	135
Tableau 26 : Quantification relative de la distribution en composés soufrés normalisée.....	136
Tableau 27 : Temps de rétention des composés azotés testés en SFC-FID (phase mobile : CO <sub>2</sub> à 250 bar, T = 65 °C, débit = 2 mL/min, dimensions des colonnes : 250 mm × 4,6 mm, 5µm).....	141
Tableau 28 : Types de structures moléculaires et DBE associés de composés azotés basiques pouvant être détectés en ESI(+). .....	153
Tableau 29 : Types de structures moléculaires et DBE associés de composés azotés neutres pouvant être détectés en ESI(-). .....	154
Tableau 30 : Intensité des produits dopés pour chacune des acquisitions effectuée sur le DSV SR1. ....	156
Tableau 31 : DBE et mode d'ionisation pour les composés issus de la conversion en HDT de la quinoléine et de l'indole. ....	162
Tableau 32 : DBE et nombre d'atomes de carbone minimum et maximum pour les diagrammes ESI(+) du DSV SR2 et de ses effluents d'hydrotraitement.....	165
Tableau 33 : DBE et nombre d'atomes de carbone minimum et maximum pour les diagrammes ESI(-) du DSV SR1 et ses effluents d'hydrotraitement.....	169

# Abréviations

---

A : Acridine

AED : Atomic Emission Detector

Am : Amine

APCI : Atmospheric Pressure Chemical Ionisation

APPI : Atmospheric Pressure PhotoIonisation

ASAP : Atmospheric Solids Analysis Probe

ASTM : American Society for Testing and Materials

ATR : Attenuated Total Reflectance

BA : BenzAcridine

BC : BenzoCarbazole

BNC : BenzoNaphtoCarbazole

BNT : BenzoNaphtoThiophène

BT : BenzoThiophène

C : Carbazole

CHAPE : CycloHexylAminoPhénylEthane

CHAPM : CycloHexylAminoPhénylMéthane

CHE : EthylCycloHexane

CHPE : CycloHexylPhénylEthane

CHPM : CycloHexylPhénylMéthane

CCM : Chromatographie sur Couche Mince

DAO : DeAsphalted Oil

DBA : DibenzAcridine

DBC : DiBenzoCarbazole

DBE : Double Bond Equivalent

DBT : DiBenzoThiophène

DCHE : DiCycloHexylEthane

DCHM : DiCycloHexylMéthane

DHQ : DécaHydroQuinoléine

DI : DIaromatique

DNT : DiNaphtoThiophène

DSV : Distillat Sous Vide

EB : EthylBenzène

ECHE : EthylCycloHexEne

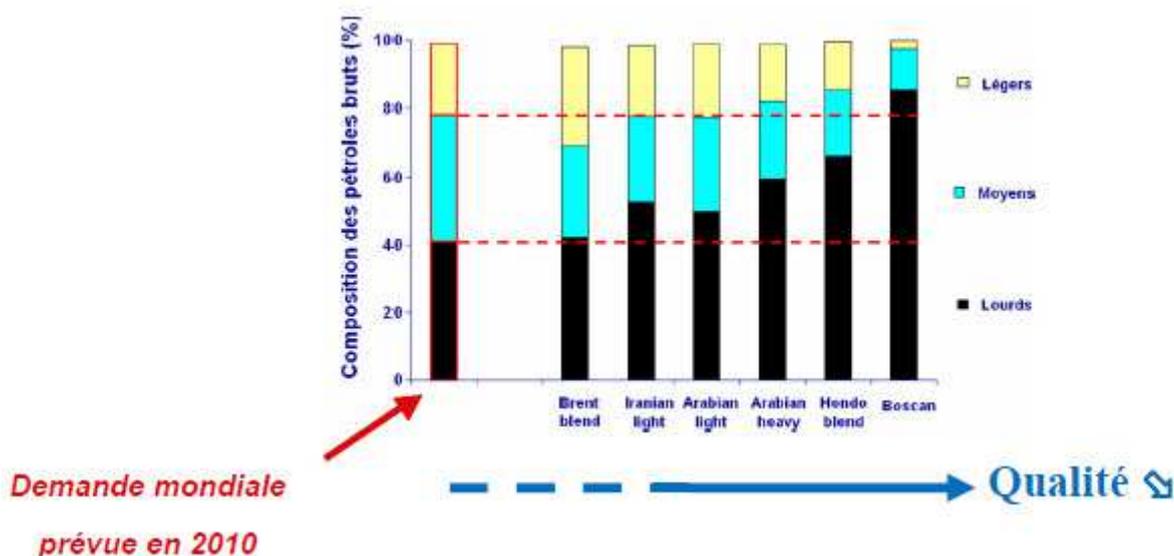
ESI : ElectroSpray Ionization  
FCC : Fluid Catalytic Cracking  
FID : Flame Ionization Detector  
FPD : Flame Photometric Detector  
FT-ICR/MS (ou FT-MS) : Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry  
FTIR : Fourier Transform InfraRed  
FX : Fluorescence des rayons X  
GC : Gas Chromatography  
GC×GC : Comprehensive Gas Chromatography  
GC/MS : Gas Chromatography-Mass Spectrometry  
HCK : HydroCracKing  
HCGO : Heavy Coker GasOil  
HCO : Heavy Cycle Oil  
HDA : HydroDeAromatization  
HDN : HydroDeNitrogenation  
HDS : HydroDeSulfurization  
HDT : HyDroTreatment  
HEXA : HEXAaromatique  
HIN : Indoline  
HPLC : High Performance Liquid Chromatography  
HT : High Temperature  
I : Indole  
IR : InfraRed  
KMD : Kendrick Mass Defect  
LC : Liquid Chromatography  
LIT : Linear Ion Trap  
MONO : MONOaromatique  
MS : Mass Spectrometry  
MTBE : MethylTertioButylEther  
NCD : Nitrogen Chemiluminescence Detector  
NPD : Nitrogen Phosphorus Detector  
NPLC : Normal Phase Liquid Chromatography  
OEA : OrthoEthylAniline  
OECHA : OrthoEthylCycloHexylAmine  
OHC : OctaHydroCarbazole  
OHI : OctaHydroIndoline  
OPA : OrthoPropylAniline  
OPCHA : OrthoPropyleCycloHexylAmine  
P : Pyridine

PAH : Polycyclic Aromatic Hydrocarbon  
PASH : Polycyclic Aromatic Sulfur-containing Hydrocarbon  
PCH : PolyCycloHexane  
PENTA : PENTAaromatique  
PFPD : Pulsed Flame Photometric Detector  
PHA : PerHydroAcridine  
PHC : Perhydrocarbazole  
PHE : PhENanthrène  
Q : Quinoléine  
RA : Résidu Atmosphérique  
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire  
RSV : Résidu Sous Vide  
SAR : Saturés, Aromatiques, Résines  
SARA : Saturés, Aromatiques, Résines, Asphaltènes  
SAT : SATuré  
SCD : Sulfur Chemiluminescence Detector  
SFC : Supercritical Fluid Chromatography  
SR : Straight Run  
SRC : Solvent Refined Coal  
T : Thiophène  
Teb : Température d'ébullition  
TETRA : TETRAaromatique  
THBNT : TétraHydroBenzoNaphtoThiophène  
THQ : TetraHydroQuinoléine  
TOF/MS : Time Of Flight Mass Spectrometry  
TRI : TRIaromatique  
UV : UltraViolet  
VVH : Vitesse Volumétrique Horaire



# Introduction

La croissance de la demande pétrolière mondiale associée à la limitation des ressources disponibles poussent l'industrie pétrolière à développer des procédés de purification et de conversion des coupes lourdes de plus en plus performants. En effet, les réserves disponibles de pétrole ont été estimées à 162 milliards de tonnes en 2008, ce qui représente 40 ans au rythme actuel de consommation [1]. De plus, le pétrole exploité est de plus en plus lourd et de qualité médiocre (Figure 1). L'industrie pétrolière cherche donc à augmenter la part exploitable tout en respectant les contraintes environnementales. La mise en place de procédés de conversion des fractions lourdes en bases carburants valorisables est donc un enjeu majeur.



*Figure 1 : Comparaison entre demande mondiale et pétroles bruts disponibles (HPI Crude Assays).*

Pour obtenir des produits adaptés aux besoins actuels, des procédés de conversion spécifiques des produits lourds sont nécessaires. Trois types de procédés permettent la conversion des coupes lourdes du pétrole en bases carburants valorisables :

- thermiques tels que la viscoréduction ou la cokéfaction
- catalytiques sans apport d'hydrogène tels que le Fluid Catalytic Cracking (FCC)
- catalytiques avec apport d'hydrogène tels que l'hydrocraquage (HCK)

Face à la diésélisation du marché automobile européen, la modernisation des unités d'HCK est un enjeu économique majeur pour les industriels. En effet, l'HCK est un procédé coûteux (en raison de l'investissement initial et de l'utilisation de catalyseurs) qui permet la production de coupes kérosène et gazole de grandes qualités.

Ainsi, le dimensionnement des unités et le design de catalyseurs performants sont essentiels pour maximiser la production de gazole. La compréhension et la modélisation des réactions mises en jeu dans les unités d'HCK constituent un réel enjeu dans le contexte économique actuel.

Les charges introduites dans les unités d'HCK correspondent aux distillats sous vide (DSV), issus de distillation directe (ou *straight run*) ou de divers procédés de conversion (*e.g.* viscoréduction, cokéfaction, FCC, désasphaltage, hydroconversion des résidus atmosphériques (RA) ou de résidus sous vide (RSV)). Cette coupe pétrolière est composée d'espèces de haute masse moléculaire et d'une large proportion de composés hétéroatomiques (*i.e.* composés azotés, soufrés et oxygénés) connus pour être réfractaires voire inhibiteurs des réactions d'HDT. L'amélioration des connaissances sur la réactivité des DSV en HCK passe par une meilleure connaissance analytique des DSV et de leurs effluents d'HCK. Néanmoins, les techniques analytiques actuelles des DSV fournissent principalement des informations globales. **L'objectif de la thèse est donc de parvenir à une analyse détaillée des composés soufrés et azotés des DSV afin d'améliorer les connaissances sur la réactivité de ses produits en HDT.**

Le recours à des techniques hautement résolutive est nécessaire pour l'obtention de ses données notamment pour l'étude des composés hétéroatomiques. Récemment, l'intérêt des systèmes multidimensionnels pour l'étude de ces coupes pétrolières a été mis en avant. Dans l'optique d'obtenir une caractérisation moléculaire des composés soufrés et azotés et d'étudier leur réactivité en HDT, ce travail de thèse s'est dirigé vers l'utilisation de la chromatographie gazeuse bidimensionnelle haute température (GC×GC-HT) et de la spectrométrie de masse haute résolution à transformée de Fourier (FT-ICR/MS).

Ce manuscrit est scindé en trois parties :

- la partie A propose un état de l'art de la composition des DSV, de leur réactivité et des techniques analytiques actuelles pour leur caractérisation
- la partie B décrit les matériels et les méthodes utilisés et/ou développés au cours de la thèse
- la partie C regroupe les résultats de la thèse qui sont également discutés.

## **Partie A : Étude bibliographique**



# 1 Les distillats sous vide

Dans cette partie, nous présenterons succinctement le raffinage du pétrole brut puis nous décrirons notre coupe pétrolière d'intérêt, le distillat sous vide (DSV) ainsi que ses procédés de conversion.

## 1.1 Du pétrole brut au distillat sous vide

L'objectif du raffinage est d'obtenir, par distillation et transformation du pétrole brut, des produits valorisables soit sous forme de carburants et combustibles (*i.e.* gaz, essence, kérosène, gazole, fioul), soit sous forme de produits de spécialité (*i.e.* huiles, paraffines, etc...). La distillation est le procédé de base pour le raffinage du pétrole brut. Une première étape de distillation à pression atmosphérique fractionne le pétrole brut en plusieurs coupes suivant la température d'ébullition des composés. Un mélange de composés gazeux est alors obtenu en tête de colonne puis les coupes essence, kérosène et gazole sont séparées par ordre de volatilité. Le résidu de la distillation atmosphérique subit une deuxième étape de distillation à pression réduite qui permet l'obtention de distillats sous vide (DSV) et de résidus sous vide (RSV).

Le Tableau 1 présente les différentes coupes pétrolières issues de la distillation qui sont caractérisées à partir des températures d'ébullition des hydrocarbures qui typiquement les composent. Ces dernières peuvent être reliées au nombre d'atomes de carbone en équivalent paraffines normales des composés présents dans la coupe.

**Tableau 1 : Découpage par point d'ébullition des coupes pétrolières obtenues par distillation du pétrole brut.**

Température d'ébullition	Nombre d'atomes de carbone en équivalent paraffine	Coupe pétrolière
< 35 °C	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	Gaz
35-175 °C	C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	Essence
175-235 °C	C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub>	Kérosène
235-375 °C	C <sub>13</sub> -C <sub>25</sub>	Gazole
375-615 °C	C <sub>25</sub> -C <sub>60</sub>	Distillat sous vide
> 615 °C	> C <sub>60</sub>	Résidu sous vide

La caractérisation des DSV est au centre de ce travail de thèse. Dans le prochain paragraphe, la définition et la composition de cette coupe pétrolière sont donc introduites.

## 1.2 Définition et composition des distillats sous vide

Le DSV correspond, par définition, à la fraction distillable du résidu atmosphérique (RA), dont l'intervalle de distillation est fixé par les raffineurs. Par extension, on appelle DSV dans la suite du manuscrit n'importe quelle coupe pétrolière, quelle que soit son origine dont l'intervalle de distillation est compris entre 375 et 615°C. Les

prochains paragraphes proposent un état de l'art sur la composition des DSV en composés hydrocarbonés et hétéroatomiques.

### 1.2.1 Composés hydrocarbonés

Les DSV sont constitués à la fois d'hydrocarbures saturés et insaturés. Contrairement aux fractions légères, les DSV sont principalement constitués de composés naphthéniques et aromatiques polycycliques fortement alkylés. Des paraffines normales sont présentes dans ces fractions et les oléfines sont majoritairement trouvées dans les DSV issus de procédés thermiques (*i.e.* cokéfaction) ou du craquage catalytique en l'absence d'hydrogène (FCC). Par ailleurs, la teneur en hydrocarbures aromatiques ainsi que le nombre de cycles aromatiques par molécule augmentent avec le point d'ébullition. De ce fait, la répartition aromatique des DSV est plutôt centrée sur des structures comprenant de 1 à 3 cycles aromatiques bien que des structures de plus de 3 cycles aromatiques soient également présentes dans cette coupe pétrolière [2].

### 1.2.2 Composés hétéroatomiques

#### 1.2.2.1 Composés soufrés

Le soufre est l'hétéroélément le plus abondant dans les pétroles bruts (0,04 à 6 % m/m). Les principaux composés soufrés présents se divisent en plusieurs familles chimiques : les thiols (ou mercaptans), les sulfures, les disulfures, les thiophènes, les benzothiophènes et les dibenzothiophènes. Les DSV sont plus riches en soufre que les fractions légères et plus de la moitié du soufre est présent sous forme de dérivés thiophéniques tandis que le reste est présent sous forme thiol, sulfure et dans une moindre mesure sous forme sulfoxyde.

La caractérisation et l'élimination de ces composés sont primordiales car ils sont à l'origine de pollutions atmosphériques (SO<sub>2</sub> et SO<sub>3</sub>) et s'avèrent être de véritables poisons pour les catalyseurs utilisés dans certains procédés pétrochimiques [3]. Les normes européennes ont d'ailleurs limité depuis janvier 2009 la teneur en soufre total à 10 ppm m/m dans les essences et les gazoles commerciaux (*i.e.* spécifications européennes EN228 et EN590).

#### 1.2.2.2 Composés azotés

Les composés azotés se distinguent suivant leur caractère basique ou neutre. Les composés dits basiques regroupent les dérivés des anilines, pyridines, quinoléines et acridines tandis que les composés neutres regroupent les dérivés des pyrroles, indoles et carbazoles. Cette distinction a toute son importance car les dérivés azotés basiques sont connus pour empoisonner les catalyseurs acides utilisés lors des procédés de craquage catalytique (*i.e.* HCK). Les dérivés neutres, également poisons pour les catalyseurs acides, présentent quant à eux un caractère réfractaire à l'hydrotraitement et peuvent être à l'origine de la formation de gommages lors des opérations de raffinage [4].

Dans les DSV, les principaux composés azotés possèdent de 2 à 4 cycles aromatiques de différents degrés d'alkylation [5].

### 1.2.2.3 Composés oxygénés

Les composés oxygénés sont principalement présents sous forme de composés phénoliques, de groupements carboxyles tels que les acides carboxyliques et les esters et de groupements carbonyles tels que les cétones, amides et sulfoxydes [6, 7].

La composition des DSV est donc très hétérogène et la présence, en forte proportion, de composés hétéroatomiques complique la conversion de ces fractions en produits valorisables par l'industrie. Ainsi, une compréhension détaillée de la composition des DSV est essentielle à l'amélioration des procédés de conversion. Ces derniers sont introduits dans le paragraphe suivant.

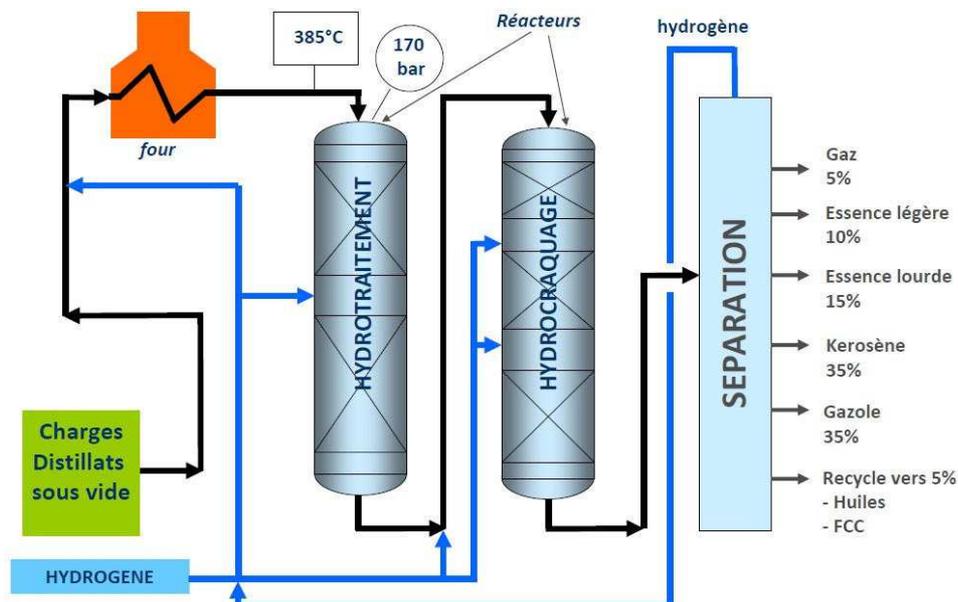
## 1.3 Procédés de conversion des distillats sous vide

### 1.3.1 Craquage catalytique en lit fluidisé (FCC)

Le FCC a pour but de faire de la conversion par craquage en présence d'un catalyseur et sans apport d'hydrogène. Ce procédé permet la production d'essence et, dans une moindre mesure, de gazole. Diverses charges telles que les DSV issus de distillation directe, de procédés de viscoréduction ou de cokéfaction, mais également les résidus sous vide (RSV) hydrotraités possédant une faible teneur en métaux peuvent être traités *via* ce procédé. Le craquage catalytique, qui permet de réduire le nombre d'atomes par molécule, se déroule à pression atmosphérique et à des températures comprises entre 500 et 540 °C. Les produits de conversion sont principalement oléfiniques pour les fractions légères et fortement aromatiques pour les fractions lourdes, avec un rendement en gaz important. Une unité d'hydrotraitement peut être utilisée en amont du FCC afin de prétraiter la charge et d'obtenir ainsi une meilleure qualité de produits tout en limitant l'introduction de molécules soufrées et azotées. Le rendement en essence, les qualités produits en sortie du procédé et l'activité catalytique du procédé sont alors favorisés.

### 1.3.2 Hydrotraitement et Hydrocraquage

L'hydrocraquage (HCK) est le procédé de référence pour la production de coupes kérosène et gazole. Ce procédé permet la production de divers carburants de qualité tout en limitant la production de gaz. Diverses charges telles que les DSV issus de distillation directe et de procédés divers (*i.e.* viscoréduction, cokéfaction, FCC, désasphaltage ou hydroconversion de RA et de RSV) peuvent être traitées *via* ce procédé. Ce procédé se déroule en deux étapes (Figure 2) : l'hydrotraitement (HDT) et l'hydrocraquage (HCK). Section indispensable en amont des étapes d'HCK, l'HDT assure l'hydrogénation des espèces insaturées et/ou l'élimination des composés hétéroatomiques sans modifier de façon significative leur distribution en poids moléculaire à travers plusieurs réactions : l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodésazotation (HDN) et l'hydrogénation des composés aromatiques (HDA).



**Figure 2 : Schéma du procédé d'hydrotraitement et d'hydrocraquage (configuration Once Through).**

L'HDT est généralement assuré par un catalyseur de type métallique, constitué de métaux du groupe VI tels que le Molybdène (Mo) ou le Tungstène (W), associés à un promoteur du groupe VIII comme le Cobalt (Co) ou le Nickel (Ni), supporté par de l'alumine ou de la silice-alumine. Une étape de sulfuration est nécessaire pour atteindre un état actif et stable du catalyseur.

La charge hydrotraitée est alors introduite dans l'unité d'HCK qui contient un catalyseur bifonctionnel (acide et métallique) de type zéolithe dans une matrice alumine et NiMo ou NiW. Les conditions classiques d'hydrotraitement des DSV correspondent à des températures comprises entre 340 et 425 °C, des pressions de 50 à 180 bar et des débits de charge par volume de catalyseur (VVH) compris entre 0,25 et 4 h<sup>-1</sup> [8]. Cette étape implique des réactions d'hydroisomérisation et d'hydroconversion.

L'enchaînement des étapes d'HDT et d'HCK peut se dérouler selon deux configurations :

- en une étape avec la distillation des effluents à la suite du réacteur d'HCK. La réintroduction dans le réacteur d'HCK de la fraction lourde du distillat permet alors d'optimiser la conversion.
- en deux étapes, la distillation intervient directement après conversion partielle, et le résidu est hydrocraqué de manière plus poussée dans un deuxième réacteur. Ce dernier contient un catalyseur acide à base de platine et de zéolithe qui permet d'accroître les rendements en essence ou en gazole.

Les procédés de conversion des DSV sont donc fortement influencés par la présence de composés hétéroatomiques. Ainsi, la caractérisation moléculaire des composés hétéroatomiques présents dans les DSV et, plus précisément, l'identification des composés inhibiteurs et réfractaires des étapes d'HDT constitue un enjeu majeur pour l'amélioration de ces procédés.

## 1.4 Conclusions

Les DSV sont des mélanges complexes de composition chimique variée selon leur origine ou selon le procédé de conversion dont ils sont issus. Par ailleurs, la présence d'une proportion non négligeable de composés hétéroatomiques engendre des problèmes pour leur conversion en fractions plus légères. Par conséquent, la détermination de leur composition moléculaire détaillée associée à l'identification des composés inhibiteurs et réfractaires à ces étapes de conversion sont indispensables à la mise en place de procédés et de catalyseurs plus performants. Dans ce travail de thèse, la caractérisation des composés hétéroatomiques présents dans les DSV est un enjeu essentiel afin d'étudier la réactivité des DSV en HDT. L'objectif du prochain paragraphe est de présenter un état de l'art de la réactivité des DSV en HDT.



## 2 Réactivité des DSV en hydrotraitement

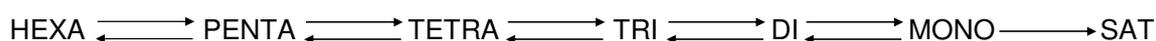
Les paragraphes suivants introduisent en détail les mécanismes de l'hydrodésaromatisation (HDA), de l'hydrodésulfuration (HDS) et de l'hydrodésazotation (HDN) des produits pétroliers à partir des données de la littérature.

### 2.1 Réactivité des composés aromatiques en HDA

L'hydrodésaromatisation des composés aromatiques consiste à diminuer la teneur en composés aromatiques de ces composés par hydrogénation des cycles aromatiques, afin de respecter les spécifications imposées sur les produits pétroliers comme par exemple une teneur maximale de 11 % m/m en composés diaromatiques et plus dans les diesels européens (*i.e.* norme EN590-2004). Ces réactions d'hydrogénation sont exothermiques et réversibles.

La modélisation de l'hydrogénation des composés aromatiques présents dans les produits pétroliers est peu décrite dans la littérature. En effet, de nombreux auteurs ont étudié l'HDA à partir de molécules modèles seules ou en mélange telles que le benzène, le naphthalène, le phénanthrène et le fluorène. Korre *et al.* [9] ont déterminé les constantes cinétiques d'hydrogénation de plusieurs molécules modèles. Ainsi, ils ont mis en évidence que l'HDA des composés polyaromatiques se déroule suivant des étapes successives et que les espèces qui possèdent le plus de cycles aromatiques s'adsorbent le plus fortement sur les sites actifs du catalyseur. La réactivité en hydrogénation augmente donc avec le nombre de cycles aromatiques [10]. Pour l'étude de produits pétroliers de type gazole, les composés aromatiques sont alors généralement regroupés par famille de réactivité telles que les composés monoaromatiques, diaromatiques et triaromatiques [11-13].

Plus récemment, Revellin [14] a proposé un schéma réactionnel de l'HDA des DSV, en accord avec les études précédentes, dans lequel les composés aromatiques ont été regroupés par nombre de cycles aromatiques puis, transformés par hydrogénations successives selon la Figure 3.



**Figure 3 : Schéma réactionnel de l'hydrodésaromatisation des DSV [14].** *HEXA* : composés hexaaromatiques, *PENTA* : composés pentaaromatiques, *TETRA* : composés tétraaromatiques, *TRI* : composés triaromatiques, *DI* : composés diaromatiques, *MONO* : composés monoaromatiques, *SAT* : composés saturés.

L'HDA des composés aromatiques se déroule donc suivant des étapes successives d'hydrogénation contrôlées par des équilibres thermodynamiques. La littérature indique qu'une bonne estimation de la teneur en composés aromatiques est obtenue à partir de cette modélisation notamment pour l'étude de DSV [14].

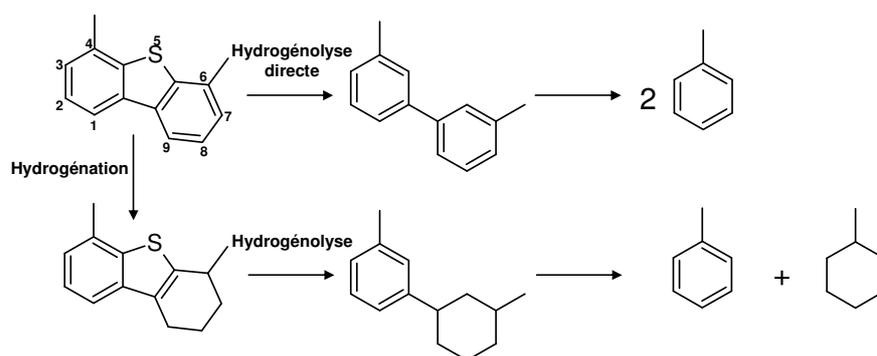
### 2.2 Réactivité des composés soufrés en HDS

Les réactions d'HDS permettent de convertir les composés soufrés présents dans les coupes pétrolières en hydrocarbures et en hydrogène sulfureux afin de respecter la législation sur les produits pétroliers qui fixe la teneur

maximale de soufre à 10 ppm m/m pour les gazoles commercialisés en Europe depuis 2009 (*i.e.* norme EN590-2009).

De nombreux auteurs ont montré, à partir de l'étude de composés modèles soufrés, que l'HDS se déroule suivant deux voies réactionnelles (Figure 4) : l'hydrogénolyse directe des liaisons carbone-soufre et l'hydrogénation des cycles aromatiques suivie de l'hydrogénolyse des liaisons carbone-soufre [15-18]. Ces réactions d'hydrodésulfuration sont exothermiques et considérées comme irréversibles dans les conditions classiques de l'hydrotraitement. Néanmoins, ces études sont majoritairement conduites sur des composés modèles présents dans les coupes naphta et gazole. En effet, les espèces les plus étudiées sont le thiophène, le benzothiophène, le dibenzothiophène et le 4,6-diméthylidibenzothiophène. Or, les fractions lourdes du pétrole sont constituées de ces composés associés à de longues chaînes alkyles et de composés de plus hautes masses moléculaires. De plus, l'effet de matrice ne peut pas être évalué par l'étude de composés modèles. Ainsi, ces études ne procurent, *a priori*, pas suffisamment d'informations sur la réactivité en HDS des composés soufrés présents dans les fractions lourdes.

Plusieurs facteurs favorisent la tendance d'une molécule à suivre préférentiellement une voie de conversion plutôt qu'une autre. Tout d'abord, une gêne stérique importante au niveau de l'atome de soufre induit l'adsorption préférentielle de la molécule sur le catalyseur d'HDT par son système aromatique. C'est notamment le cas pour les composés dérivés du 4,6-diméthylidibenzothiophène pour lesquels la voie réactionnelle par hydrogénation/hydrogénolyse est privilégiée [8, 19-24]. En effet, dans le cas de l'HDS du 4-méthylidibenzothiophène et du 4,6-diméthylidibenzothiophène, l'adsorption des espèces soufrées sur les sites actifs du catalyseur s'effectue *via* des liaisons  $\pi$  avec le système aromatique. Ainsi, lors de l'hydrogénolyse de la liaison C-S, les molécules dibenzothiophéniques passent d'une position parallèle aux sites actifs du catalyseur à une position perpendiculaire par une rotation autour de l'atome de soufre [14]. De ce fait, la seconde étape d'hydrogénolyse est facilitée par la diminution de l'encombrement stérique et l'augmentation de la densité électronique de l'atome de soufre [25].



**Figure 4 : Schéma réactionnel de l'hydrodésulfuration de 4,6-diméthylidibenzothiophène (adapté de [26]).**

La pression partielle en hydrogène est également un facteur qui influence la voie de réaction en HDT. En effet, plus la conversion d'une molécule soufrée est dépendante de cette pression, plus le mode de conversion en deux étapes est favorisé. Choudhary *et al.* [27] ont étudié la dépendance de plusieurs composés soufrés avec la pression partielle d'hydrogène et le classement suivant a été établi (par ordre croissant de dépendance) : sulfures non aromatiques < C<sub>0</sub>/C<sub>1</sub> dibenzothiophène << C<sub>2</sub>+ dibenzothiophène < benzothiophène < benzonaphtothiophène ≈

composés thiophéniques à 5 cycles condensés  $\approx$  phénanthrothiophène < composés thiophéniques à 6 cycles  $\approx$  composés thiophéniques à 5 cycles non condensés.

La structure des molécules soufrées influe sur leur réactivité en HDS suivant plusieurs facteurs [25] :

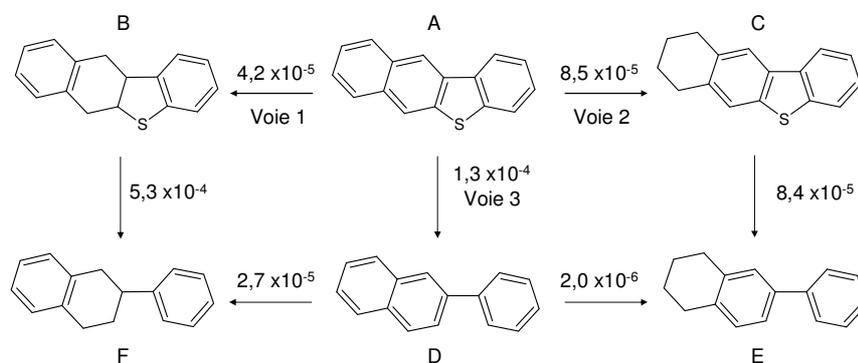
- la capacité de l'espèce à interagir avec les sites actifs du catalyseur :

Les fractions lourdes sont majoritairement constituées de composés de haute masse moléculaire fortement alkylés. De ce fait, l'encombrement stérique est un facteur à prendre en compte lors de l'étude de l'HDS des DSV car il réduit la réactivité des composés soufrés en limitant l'accès aux sites actifs du catalyseur [28]. Houalla *et al.* [19] ont étudié l'HDS des alkyl-dibenzothiophènes et établi un ordre de réactivité pour ces derniers en fonction de la position des substituants alkylés. Ainsi, les auteurs ont mis en évidence que l'occupation des positions proches du soufre par des chaînes alkyles en position 4 et 6 correspond à la configuration la plus réfractaire à l'HDS.

Par ailleurs, Nag *et al.* [29] ont établi un ordre de réactivité pour divers composés soufrés lors d'une conversion batch à 7,2 MPa et à 300 °C sur un catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon le nombre de cycles aromatiques des composés soufrés. Les auteurs ont mis en évidence une diminution de la réactivité des composés soufrés en HDS lorsque le nombre de cycles augmente du thiophène au dibenzothiophène. Néanmoins, peu de différences dans les réactivités HDS des composés tri et tétracycliques ont été observées dans les conditions de l'étude. Les auteurs proposent donc de considérer le dibenzothiophène comme un composé représentatif des coupes lourdes, réfractaire à l'HDS.

- la densité électronique de l'atome de soufre :

Plus la densité électronique de l'atome de soufre d'une molécule est importante, plus la réactivité de cette molécule est grande. Deux études ont montré que le benzonaphtothiophène est converti de manière équivalente suivant les deux voies de conversion [30, 31]. Cependant, suite à l'étape d'hydrogénation, deux composés intermédiaires sont formés (Figure 5) : un composé pour lequel le cycle saturé est situé à proximité de l'atome de soufre (composé B) et un composé pour lequel le cycle saturé est éloigné de l'atome de soufre (composé C). La densité électronique de l'atome de soufre du composé B étant supérieure, ce dernier a une réactivité supérieure à celle du composé C.



**Figure 5 : Schéma réactionnel de l'HDS du benzo[b]naphto[2,3-d]thiophène à 300 °C, 71 bar d'hydrogène sur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (constantes de vitesse  $k$  exprimées en  $m^3.kg_{cat}^{-1}.s^{-1}$  sur le schéma) [30].**

La littérature met donc en évidence deux voies de conversion pour l'HDS des composés soufrés, l'hydrogénolyse directe et l'hydrogénation suivie de l'hydrogénolyse. Ainsi, tout modèle cinétique établi doit prendre en considération ces deux voies de conversion ainsi que les différences de réactivité entre les différentes familles de composés soufrés. Pour cela, l'obtention d'informations qualitatives et quantitatives détaillées sur les composés soufrés présents dans les DSV est essentielle.

## 2.3 Réactivité des composés azotés en HDN

Les réactions d'HDN permettent de convertir les composés azotés présents dans les coupes pétrolières en hydrocarbures et en ammoniac. Les composés azotés, généralement considérés comme des poisons des catalyseurs acides utilisés dans les procédés de conversion, inhibent l'HDS et les autres réactions d'HDT. Ainsi, l'élimination de l'azote organique présent dans les coupes pétrolières est nécessaire pour limiter l'inhibition des réactions d'HDS et de craquage et être, ainsi, en mesure d'atteindre les teneurs en soufre requises par les législations actuelles sur les produits pétroliers.

Les composés azotés présents dans les DSV sont des molécules polycycliques dans lesquelles l'atome d'azote est présent soit sous forme d'amines (*i.e.* anilines et amines aliphatiques), soit incorporé dans un cycle pyrrolique (*i.e.* 4 atomes de carbone) ou pyridiniques (*i.e.* 5 atomes de carbone). Les amines aliphatiques sont facilement éliminées des produits pétroliers à l'inverse des molécules polycycliques (*i.e.* acridines et carbazoles) pour lesquelles l'HDN devient difficile et la cinétique très complexe. L'hydrodésazotation (HDN) permet de convertir les molécules organiques azotées en hydrocarbures et en ammoniac. Les réactions peuvent être de trois sortes :

- hydrogénation des cycles azotés
- hydrogénation des cycles benzéniques
- hydrogénolyse de la liaison C-N.

Dans les conditions classiques de l'HDT, les réactions d'élimination des espèces azotées sont plus difficiles à mettre en œuvre que les réactions d'HDS. En effet, contrairement à l'HDS, seule l'étape d'hydrogénation des noyaux aromatiques suivie de l'étape d'hydrogénolyse de la liaison C-N est possible, en raison des fortes énergies des liaisons C-N des noyaux aromatiques [32]. Ainsi, les espèces azotées intermédiaires qui sont formées peuvent être parfois plus résistantes à l'HDN que les molécules initiales [33].

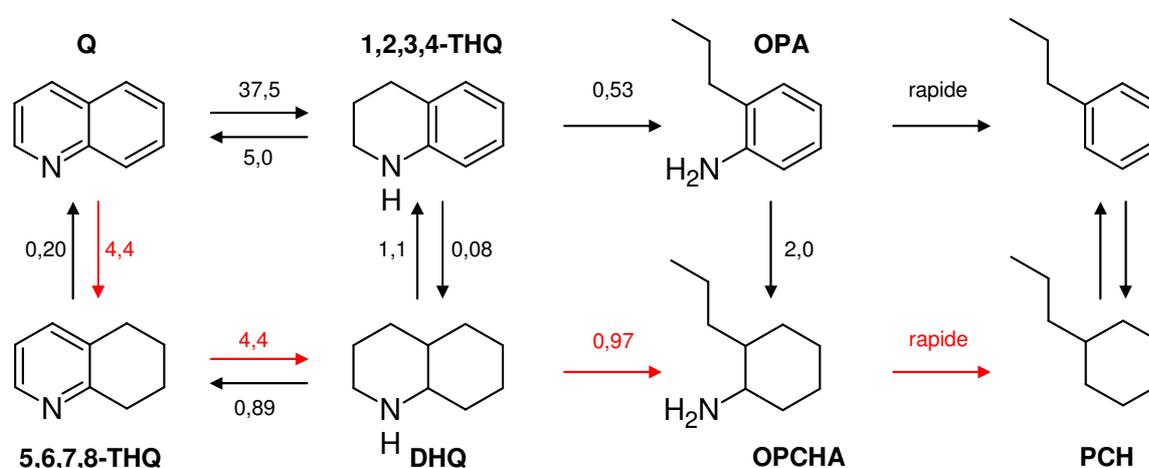
De même que pour l'HDS, de nombreux auteurs ont étudié la réactivité en HDN de molécules modèles seules ou en mélange. Dans un premier temps, les schémas réactionnels de certaines molécules modèles sont présentés car l'étude de ces molécules illustre bien la complexité de l'élimination des composés azotés basiques d'une part et neutres d'autre part. Les informations obtenues à partir de ces études ne sont pas suffisantes pour en déduire la réactivité des produits azotés présents dans les DSV au cours de l'HDN. Ainsi, on s'intéresse, dans un second temps, aux auteurs ayant étudié l'HDN des coupes pétrolières et plus particulièrement celle des DSV.

## 2.3.1 Molécules modèles

### 2.3.1.1 Molécules azotées basiques

#### a Quinoléine

Satterfield *et al.* [34] ont proposé un schéma réactionnel de l'HDN de la quinoléine et de ses intermédiaires (Figure 6). La première étape consiste à hydrogéner soit le cycle azoté, soit le cycle benzénique car la force de la liaison C-N est trop importante pour obtenir son hydrogénolyse directe. L'hydrogénation du cycle azoté est favorisée par sa grande densité électronique [15, 34]. Néanmoins, La 5,6,7,8-tétrahydroquinoléine (5,6,7,8-THQ) (*i.e.* hétérocycle riche en électrons) et la décahydroquinoléine (DHQ) (*i.e.* entièrement hydrogénée) sont plus réactives que la 1,2,3,4-tétrahydroquinoléine (1,2,3,4-THQ). Ainsi, la conversion de la quinoléine suit préférentiellement le chemin réactionnel menant à la formation de la décahydroquinoléine (DHQ) et de l'orthopropylcyclohexylamine (OPCHA) (*i.e.* voie réactionnelle en rouge sur la Figure 6) [15, 35].



**Figure 6:** Schéma réactionnel de l'HDN de la quinoléine à 367 °C, 139 bar d'hydrogène avec *Q* : quinoléine, *1,2,3,4-THQ* : 1,2,3,4-tétrahydroquinoléine, *5,6,7,8-THQ* : 5,6,7,8-tétrahydroquinoléine, *DHQ* : décahydroquinoléine, *OPA* : orthopropylaniline, *OPCHA* : orthopropylcyclohexylamine, *PB* : propylbenzène et *PCH* : polycyclohexane (constantes de vitesse exprimées en  $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{s}$  sur le schéma) [34].

Blanchin *et al.* [35] ont mis en évidence que les composés issus de la conversion de la quinoléine ont un effet inhibiteur envers l'HDN des anilines formées au cours de la réaction. Cette inhibition provient d'une compétition d'adsorption entre espèces azotées à la surface du catalyseur, la quinoléine ayant une constante d'adsorption dix fois supérieure à celle de l'orthopropylaniline (OPA). Pour les molécules azotées basiques, les électrons non appariés de l'azote ne sont pas délocalisés dans le système aromatique et les molécules interagissent avec les sites catalytiques selon la réactivité de l'atome d'azote. Ainsi, une molécule avec un fort caractère basique (*i.e.* au sens de Lewis) interagit d'autant plus facilement avec la surface du catalyseur. Les quinoléines, plus basiques que les anilines, s'adsorbent préférentiellement sur les sites hydrogénant. De façon générale, les anilines pures sont plus réactives en HDN que les quinoléines mais perdent leur réactivité lorsque les deux espèces partagent le même milieu [15].

## b Acridine

Prins *et al.* [36] ont regroupé les données de la littérature [37, 38] pour proposer un mécanisme de réaction de l'acridine. La première étape est l'hydrogénation des cycles qui permet de diminuer la force de la liaison C-N pour obtenir, dans une deuxième étape, soit l'hydrogénolyse de la liaison C-N, soit l'hydrogénation complète des cycles.

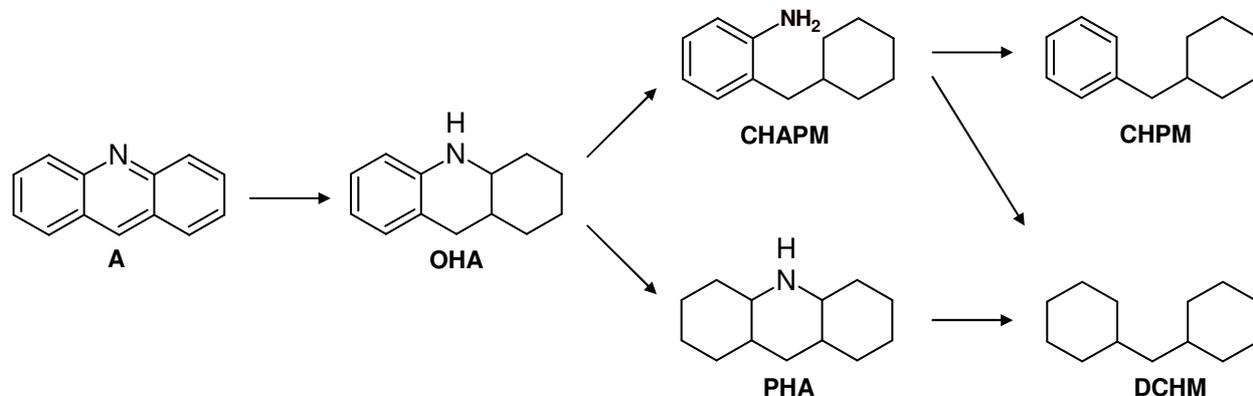


Figure 7 : Schéma réactionnel de l'HDN de l'acridine. A : Acridine, OHA : Octahydroacridine, CHAPM : Cyclohexyl-2-aminophénylméthane, PHA : Perhydroacridine, CHPM : Cyclohexylphénylméthane, DCHM : Dicyclohexylméthane [36].

### 2.3.1.2 Molécules azotées neutres

#### a Indole

Kim *et al.* [39] ont proposé un schéma réactionnel de l'HDN de l'indole et de ses intermédiaires (Figure 8). Contrairement à la quinoléine, l'hydrogénation du cycle azoté est prioritaire. Plusieurs équipes ont défini l'ouverture du cycle azoté comme étant la voie de conversion la plus rapide [37, 40, 41]. Néanmoins, lors de l'étude de l'HDN d'hexaméthyl-indoles, Kim *et al.* [39] ont montré que l'étape 1 était favorisée dans le cas d'un catalyseur CoMo tandis la voie 2 est privilégiée avec un catalyseur NiMo qui est plus hydrogénant. Par ailleurs, de même que pour la quinoléine, Callant *et al.* [42] ont montré que l'indole et l'indoline inhibent la conversion des anilines et, par conséquent, celle de l'orthoéthylaniline (OEA).

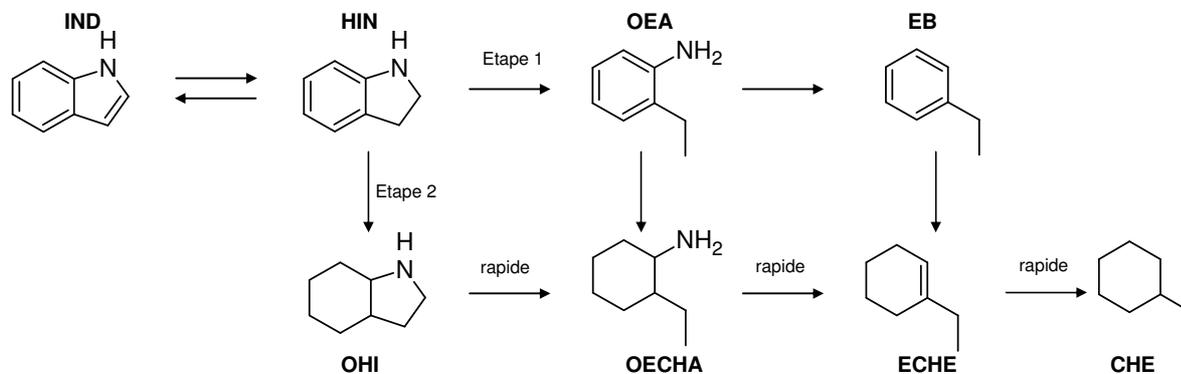
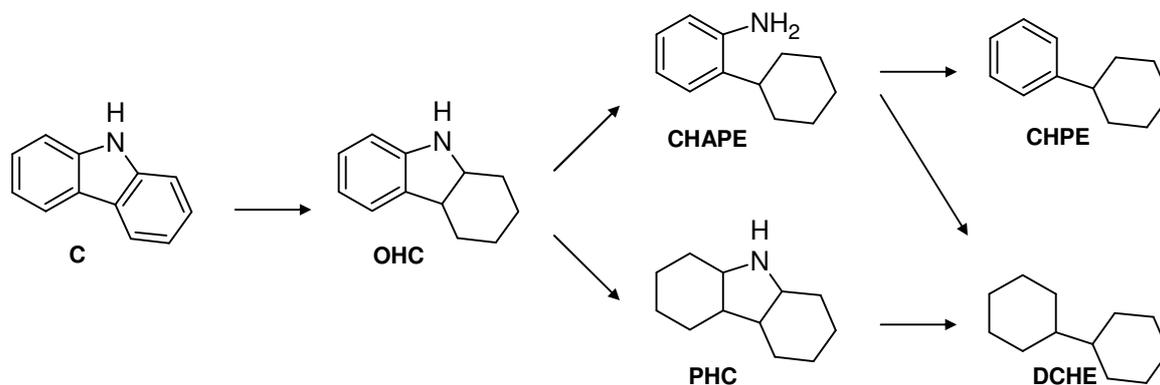


Figure 8 : Schéma réactionnel de l'HDN de l'indole à 330 °C, 35 bar d'hydrogène avec IND : indole, HIN : indoline, OEA : orthoéthylaniline, EB : éthylbenzène, OHI : octahydroindoline, OECHA : orthoéthylcyclohexylamine, ECHE : éthylcyclohexène et CHE : éthylcyclohexane [39].

## b Carbazole

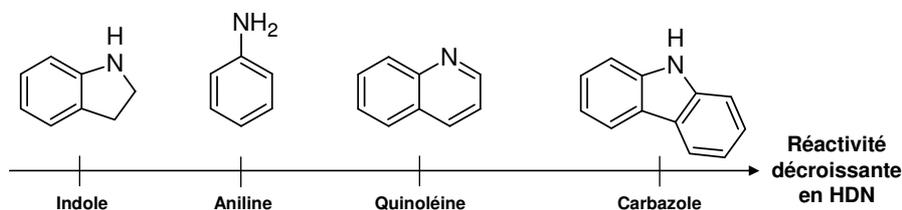
Prins *et al.* [36] ont regroupé les données de la littérature [37, 43] pour proposer un mécanisme de réaction du carbazole. De même que pour l'acridine, on observe deux voies réactionnelles : l'hydrogénation suivie de l'hydrogénolyse de la liaison C-N ou l'hydrogénation complète des cycles avant hydrogénolyse.



**Figure 9 : Schéma réactionnel de l'HDN du carbazole. C : Carbazole, OHC : Octohydrocarbazole, CHAPE : Cyclohexyl-2-aminophényléthane, PHC : Perhydrocarbazole, CHPE : Cyclohexylphényléthane, DCHE : Dicyclohexyléthane [36].**

### 2.3.2 HDN des matrices pétrolières

Deux types de composés azotés sont donc présents dans les coupes pétrolières : les composés azotés neutres (*i.e.* pyrroles, indoles, carbazoles, ...) et les composés azotés basiques (*i.e.* pyridines, quinoléines, acridines, ...). Il est important de distinguer ces espèces lors de l'étude de leur réactivité en HDN [44] car les composés azotés neutres sont moins réactifs que les composés azotés basiques en HDN, les carbazoles étant les plus difficiles à convertir [43, 45]. En effet, la structure des composés azotés est un facteur déterminant pour la réactivité de ces espèces en HDN car elle influe sur l'adsorption sur les sites actifs du catalyseur. Pour les composés azotés neutres, le doublet non liant est délocalisé sur le cycle aromatique et ne peut donc pas interagir avec les sites actifs du catalyseur. Pour les composés azotés basiques, le doublet non liant est disponible pour interagir avec les sites actifs du catalyseur. Ainsi, la charge négative sur l'atome d'azote est plus grande pour les composés azotés basiques ce qui conduit à une plus forte adsorption sur les sites actifs du catalyseur. Par ailleurs, la capacité d'adsorption des espèces azotées semble être corrélée à la basicité en phase gaz des composés plutôt qu'à la basicité en phase aqueuse [38, 46, 47]. L'ordre croissant de force d'adsorption suivant a été établi par LaVopa *et al.* [47] : ammoniac < aniline < pyridine < pipéridine < quinoléine. La Figure 10 illustre l'influence de la structure des molécules azotées sur la réactivité en HDN.



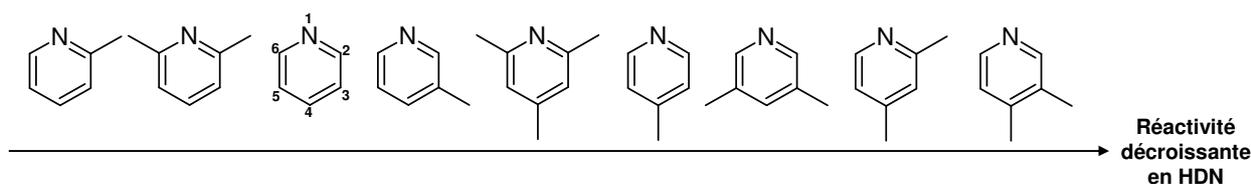
**Figure 10 : Réactivité en HDN en fonction de la nature des composés azotés (adaptée de [14]).**

L'adsorption irréversible des composés azotés sur les sites actifs du catalyseur est également reliée à la masse moléculaire du composé azoté et non à sa basicité [23, 48, 49]. De même, les alkyls-carbazoles lourds s'adsorbent très rapidement sur les sites actifs du catalyseur et leur adsorption est quasi-irréversible [50]. En conclusion, les composés azotés subsistent à la surface du catalyseur ce qui induit un faible taux de désazotation [51].

L'influence des conditions opératoires (*i.e.* pression partielle d'hydrogène, pression partielle de sulfure d'hydrogène, pression totale, température et temps de séjour) sur la réactivité des composés azotés en HDN est complexe. De même que pour l'HDS, une augmentation de la pression partielle d'hydrogène favorise la rupture de la liaison C-N et l'HDN en général [15, 32, 43]. L'influence de la pression partielle de sulfure d'hydrogène est plus complexe. En effet, Satterfield *et al.* [34] et Ho *et al.* [32] ont montré que l'hydrogène sulfuré a un effet légèrement inhibiteur sur les étapes d'hydrogénation car il se fixe sur les sites vacants hydrogénant du catalyseur bien qu'il ait un effet promoteur envers les réactions d'hydrogénolyse. L'effet de la concentration en H<sub>2</sub>S est plus marqué pour les molécules neutres car les réactions d'hydrogénation sont déterminantes lors de leur HDN [52]. Les expériences réalisées par Bonnardot [11] ont montré d'une part, l'effet promoteur de l'H<sub>2</sub>S sur l'HDN pour des pressions partielles d'H<sub>2</sub>S comprises entre 0,5 et 1 bar et d'autre part, un effet inhibiteur entre 1 et 5 bar. De même que pour les autres réactions d'HDT, l'HDN est exothermique ce qui induit une limitation au niveau des équilibres thermodynamiques du fait de la première étape d'hydrogénation. La saturation des cycles aromatiques est alors défavorisée pour les hautes températures [18].

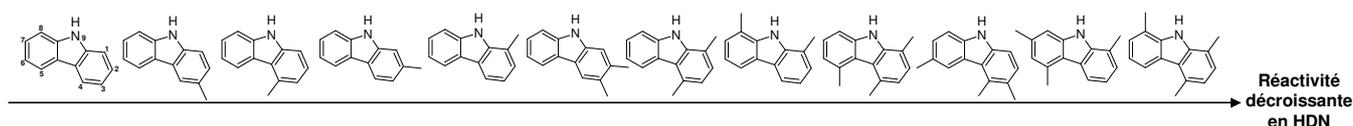
La structure et le positionnement des substituants alkylés ont également une influence sur la réactivité en HDN. Cependant, l'encombrement stérique autour de l'atome d'azote a moins d'influence sur la réactivité en HDN que l'encombrement de l'atome de soufre sur la réactivité en HDS [15, 32, 39].

Pour les composés azotés basiques, Ho *et al.* [32] ont montré que les alkyl-pyridines comportant un substituant dans une position éloignée de l'atome d'azote (position 4 notamment) apparaissent comme plus réfractaires que les composés qui possèdent un groupement méthyle en position 2 ou 6 comme le montre la Figure 11.



**Figure 11 : Réactivité en HDN en fonction de la substitution d'une pyridine (adaptée de [14]).**

Par ailleurs, plusieurs auteurs ont montré que la réactivité des composés de type carbazole décroît avec le nombre de substituants méthylés. Zeuthen *et al.* [53] ont ainsi mis en avant l'influence de la position des substituants alkylés sur la réactivité en HDN des composés azotés neutres. Les travaux de Shin *et al.* [45] ont également montré que leur réactivité est d'autant plus faible que la molécule est substituée et que les positions 1 ou 8 sont substituées (Figure 12). D'après Murti *et al.* [54], le 1,8-diméthylcarbazole et le 1,4,8-triméthylcarbazoles sont les composés les plus réfractaires à l'HDN de la famille des carbazoles. Bien que l'influence des substituants soit moins marquée en HDN qu'en HDS, cette tendance n'est pas sans rappeler le caractère réfractaire du 4,6-diméthylidibenzothiophène.



**Figure 12 : Réactivité en HDN en fonction de la substitution d'un carbazole (adaptée de [14]).**

Un modèle simplifié a été proposé par Bej *et al.* [52] suite à leur étude sur l'hydrodésazotation de composés azotés basiques et neutres contenus dans un gazole lourd issu d'un sable pétrolier (210 °C <  $T_{eb}$  < 655 °C) sur un catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré, pour des températures comprises entre 365 et 415 °C et des pressions comprises entre 65 et 88 bar.



avec :

$k_1$  : constante de vitesse apparente de la conversion des composés azotés neutres en espèces azotées basiques

$k_2$  : constante de vitesse apparente de la conversion des composés azotés basiques

$k_3$  : constante de vitesse apparente de l'élimination de l'azote total

Cette étude a montré que la vitesse de disparition des composés azotés neutres est plus lente que la vitesse de disparition des composés azotés basiques ( $k_1 < k_2$ ). Par ailleurs, la vitesse de disparition des composés azotés neutres et celle de l'azote total de la charge sont similaires ( $k_1 \sim k_3$ ). L'hydrogénation des composés azotés neutres constituerait donc l'étape déterminant la vitesse apparente d'hydrodésazotation.

En conclusion, la modélisation cinétique de l'HDN des DSV nécessite de dissocier les espèces azotées neutres des espèces azotées basiques mais, également, les différentes familles chimiques présentes dans les DSV. De ce fait, une caractérisation détaillée par famille chimique des composés azotés présents dans les DSV est essentielle.

## 2.4 Conclusions

Les modèles cinétiques des procédés de conversion des distillats sous vide sont peu décrits dans la littérature. De plus, la description des réactions d'hydrotraitement est majoritairement effectuée à partir de regroupements par famille. Cette étude bibliographique a mis en évidence que les réactions d'hydrogénation des composés polyaromatiques sont réversibles et contrôlées par l'équilibre thermodynamique, surtout à des températures élevées et des pressions d'hydrogène faibles. Dans le cas de l'hydrodésulfuration, la famille des dibenzothiophènes est considérée comme étant la plus réfractaire aux étapes de conversion. Deux voies de conversion sont possibles :

- la voie d'hydrogénolyse directe (*i.e.* rupture de la liaison carbone-soufre), privilégiée dans le cas de molécules dibenzothiophéniques dont l'atome de soufre n'est pas encombré,
- la voie d'hydrogénation d'un noyau aromatique suivie d'une hydrogénolyse, favorisée pour des composés de type 4,6-diméthylidibenzothiophène.

L'élimination des composés azotés, et plus particulièrement des composés azotés neutres, est plus difficile à réaliser que les réactions d'HDS et nécessite une première étape d'hydrogénation des cycles aromatiques et azotés avant la rupture des liaisons carbone-azote.

La majorité des études sur la réactivité des composés soufrés et azotés a été conduite sur molécules modèles. L'étude de la réactivité des ces composés dans des charges réelles est donc nécessaire. Pour cela, des techniques analytiques hautement résolutive et sensibles sont nécessaires pour parvenir à une caractérisation détaillée des composés soufrés et azotés présents dans les DSV et dans leurs effluents d'hydrotraitement. Un état de l'art des techniques analytiques utilisées dans la littérature pour la caractérisation des composés soufrés et azotés présents dans les DSV est proposé dans la partie suivante.

## 3 Techniques de caractérisation des DSV

---

Les procédés de conversion des DSV associés au respect des réglementations environnementales nécessitent une caractérisation analytique détaillée de ces coupes pétrolières. Le chapitre suivant décrit les techniques analytiques (*i.e.* analyses élémentaires, techniques chromatographiques et techniques de spectrométrie de masse) potentiellement applicables à l'étude des DSV suivant le type de composés analysés (*i.e.* composés soufrés et azotés).

### 3.1 Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires fournissent la répartition massique des éléments pour un échantillon donné. Ces techniques analytiques sont importantes pour l'industrie pétrolière car elles procurent rapidement des informations sur la coupe pétrolière.

#### 3.1.1 Carbone et hydrogène

La méthode de combustion (ASTM D5291) permet de mesurer le ratio H/C d'une coupe pétrolière. Les produits de la réaction ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) sont quantifiés par un analyseur. Par ailleurs, deux méthodes RMN (ASTM D4808 et D7171) permettent également de quantifier l'hydrogène contenu dans un échantillon.

#### 3.1.2 Azote organique

La teneur en azote organique contenu dans les coupes pétrolières peut être mesurée par combustion selon la méthode ASTM D5291 ou par combustion associée à une détection par chimiluminescence selon les méthodes NF ISO 07058 et ASTM D4629.

#### 3.1.3 Azote basique

Les teneurs en constituants basiques sont déterminées par dosage potentiométrique selon les méthodes ASTM D2896 et UOP 269-90. L'échantillon est titré par de l'acide perchlorique, après mise en solution dans de l'acide acétique ou dans un mélange toluène/acide acétique. Cette technique peut souffrir d'imprécisions car des espèces basiques non azotées peuvent également être dosées par ce titrage.

#### 3.1.4 Soufre

La teneur en soufre total est généralement obtenue par combustion puis détection par fluorescence UV selon la norme NF ISO 20846 (teneur inférieure à 10 ppm) ou par fluorescence des rayons X (FX) selon la norme ISO 20884.

#### 3.1.5 Oxygène

L'oxygène est présent en faible quantité dans les produits pétroliers. Sa teneur peut être déduite de l'analyse élémentaire des autres atomes par complément à 100. Cependant, les résultats obtenus sont alors très imprécis. Des

techniques analytiques telles que la pyrolyse ou l'activation neutronique peuvent être utilisées si une précision plus importante est recherchée [55].

## 3.2 Fractionnement des DSV

De multiples techniques de pré-séparation sont couramment utilisées en amont des techniques chromatographiques et spectrométriques haute résolution dans le but de simplifier la matrice d'étude. Le paragraphe suivant expose différents types de fractionnements rencontrés dans la littérature pour l'étude des DSV tels que le fractionnement par famille chimique, la séparation entre composés soufrés et matrice hydrocarbonée ainsi que la séparation entre composés azotés basiques et neutres.

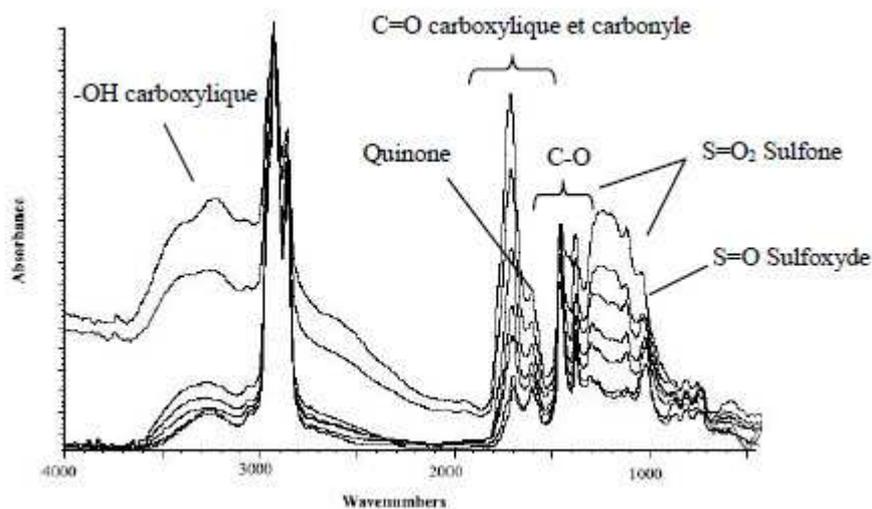
### 3.2.1 Séparation par famille chimique

Dans les produits pétroliers, quatre fractions de polarités croissantes peuvent être définies : saturée (S), aromatique (A), résine (R) et asphaltène (A). Pour les coupes lourdes telles que les résidus atmosphériques (RA), les résidus sous vide (RSV) et les pétroles bruts, une première étape de précipitation des asphaltènes dans un n-alcane ( $nC_5$  ou  $nC_7$ ) est nécessaire puis les maltènes correspondant à la partie soluble sont séparés selon leur polarité en fraction saturée, aromatique et résine (SAR). Dans ce paragraphe, seules les techniques de fractionnement SAR sont explicitées car les DSV de points de coupe conventionnels (*i.e.* 375-615 °C) ne contiennent pas d'asphaltènes.

Plusieurs techniques permettent ce type de fractionnement : la chromatographie sur couche mince (CCM) [56, 57], la chromatographie liquide haute performance (HPLC) [58-65], la chromatographie en fluide supercritique [66-70] et la chromatographie liquide préparative. Cette dernière est la méthode de référence à IFP Énergies nouvelles et présente l'avantage incontestable de récolter chacune des fractions récupérées ce qui permet leur analyse ultérieure *via* diverses techniques analytiques. Cependant, cette technique possède également des inconvénients. En effet, elle est essentiellement réservée aux produits de température d'ébullition supérieure à 300 °C afin de limiter la perte des composés les plus légers au cours de l'étape d'évaporation des solvants, ce qui peut affecter le bilan massique final. De plus, pour les échantillons les plus lourds, certains composés très polaires peuvent subir des adsorptions sur le support et engendrer des pertes. Cette information est particulièrement importante car l'objet de la thèse est de caractériser la coupe DSV 350-615 °C. Il est donc nécessaire de garder à l'esprit qu'une partie des composés les plus polaires est susceptible de s'adsorber sur la phase stationnaire lors de cette étape de fractionnement. La méthode de référence IFP Énergies nouvelles utilise une colonne de silice/alumine ainsi qu'un gradient de solvants de polarité croissante [71]. Les temps de coupure ont été définis pour récupérer des fractions selon la sélectivité désirée par IFP Énergies nouvelles. De ce fait, la fraction saturée contient les n et les i-paraffines, les alcènes et les naphthènes. Puis, la fraction aromatique comprend majoritairement des espèces possédant de 1 à 5 cycles et peut contenir certains hétéroéléments tels que le soufre. Enfin, la fraction résine comporte des espèces aromatiques de plus de cinq cycles et de nombreux composés hétéroatomiques (N, S, O). Les bilans massiques sont satisfaisants lorsqu'ils s'échelonnent entre 99 et 100 %.

Un point important peu abordé dans la littérature est la stabilité des fractions obtenues lors de la séparation SAR ainsi que leur conservation dans le temps. Ce point est essentiel principalement pour la fraction résine [72-

75]. En effet, l'oxydation des résines est relativement fréquente si les fractions sont conservées dans des conditions ambiantes non contrôlées (*i.e.* pression, température, luminosité et hygrométrie). Ce phénomène induit une augmentation de la teneur en composés polaires [76]. Boukir *et al.* [73] ont d'ailleurs mis en évidence le fait que la fraction résine est la fraction la plus oxydable et la plus instable d'une huile brute. Ces différentes études mettent donc en exergue l'importance du contrôle des conditions opératoires et des conditions de stockage pour les résines d'huile brute et de RSV à partir de résultats obtenus par des analyses infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (Figure 14).



**Figure 13 : Évolution des spectres FTIR de la fraction résine d'une huile brute exposée à la lumière pendant deux mois [73].**

Cependant, notre étude se focalise sur les coupes DSV et donc sur la fraction résine des DSV. Ces dernières sont semblables aux résines d'huile brute et de RSV bien que moins complexes. Néanmoins, leur stabilité devrait être proche de celle des RSV et ces études nous donnent des informations importantes sur leur comportement supposé.

Le paragraphe suivant décrit les techniques de pré-séparation permettant d'isoler les composés soufrés des autres composés présents dans les DSV (*i.e.* des hydrocarbures, des composés soufrés et des composés azotés) afin de réduire la complexité de la matrice d'étude.

### 3.2.2 Pré-séparation entre composés soufrés et matrice hydrocarbonée

Une étape de pré-séparation entre la matrice hydrocarbonée et les composés soufrés des produits pétroliers a été utilisée par de nombreux auteurs afin de concentrer les composés soufrés et de faciliter leur caractérisation. Seule la chromatographie liquide d'échange de ligands est présentée car elle est, à notre connaissance, la technique de séparation la plus performante pour les matrices complexes.

Le mécanisme de la chromatographie d'échange de ligands est basé sur la formation de liaisons entre les ligands (*i.e.* composés à séparer) et un cation métallique ou un métal de la phase stationnaire, qui donne lieu à la formation de complexes ou de composés de coordination. Cette coordination est à l'origine de la séparation.

Récemment, une chromatographie par échange de ligands sur PdCl<sub>2</sub> a été appliquée sur des DSV par Ma *et al.* [77]. La fraction PAH (composés hydrocarbonés aromatiques) est éluée par un mélange de dichlorométhane/cyclohexane tandis que la fraction PASH (composés hydrocarbonés aromatiques soufrés) est éluée par ajout d'isopropanol [78]. Ce type de colonne permet la rétention spécifique des composés aromatiques soufrés. L'analyse de cette fraction par GC×GC/MS simplifie l'identification des composés aromatiques soufrés du fait de la réduction de la matrice d'étude. Cependant, Rudzinsky *et al.* [79] ont montré que la sélectivité des phases Pd(II) est faible pour les composés soufrés peu aromatiques. De ce fait, pour les fractions les plus lourdes telles que les résidus sous vide [80], certains PASH comme les thiophènes sans cycle aromatique condensé sont élués avec la fraction PAH.

Nocun *et al.* [81] sont, par ailleurs, parvenus à séparer par degré d'aromaticité les composés soufrés d'une huile brute et d'un gazole à l'aide d'une chromatographie en phase liquide sur colonne argent suite à une séparation par échange de ligands. En effet, les composés insaturés forment alors un complexe avec les ions argent de la phase stationnaire et cette liaison peut être rompue en utilisant un gradient de phase mobile approprié. Afin de prévenir le ressuage (*i.e. bleeding*) de l'argent de la phase stationnaire, cette équipe a utilisé une colonne argent greffée par un groupement mercaptopropane. Les hydrocarbures peuvent également être séparés suivant la même technique par degré d'aromaticité. Cette équipe suppose, par ailleurs, qu'une séparation par degré d'aromaticité des composés azotés est également envisageable.

Le paragraphe suivant présente les différentes techniques permettant de séparer les composés azotés neutres des composés azotés basiques.

### 3.2.3 Pré-séparation entre composés azotés basiques et neutres

En raison des différences de réactivité entre composés azotés basiques et neutres en HDT, l'obtention d'un fractionnement entre ces deux familles chimiques constitue un réel enjeu pour la compréhension des mécanismes mis en jeu et l'identification des composés réfractaires à l'HDT.

Les méthodes de séparation entre composés azotés basiques et neutres sont basées sur les différences de structure entre ces composés, notamment sur la disponibilité du doublet non liant de l'azote. En effet, pour les composés azotés basiques, le doublet est libre et permet des interactions avec des acides de Brønsted ou de Lewis tandis que pour les composés neutres, le doublet est délocalisé en partie sur la structure aromatique et est, de ce fait, moins disponible pour des interactions avec un acide. Plusieurs types de séparation ont été utilisés et sont présentés dans les paragraphes suivants. La majorité des études n'a pas été conduite sur des DSV mais fournit des informations pertinentes quant à l'applicabilité de ces méthodes pour nos matrices.

#### 3.2.3.1 Extraction liquide/liquide et extraction solide/liquide

Les techniques d'extraction liquide/liquide sont peu sélectives et fournissent de faibles rendements d'extraction [82-86]. Par ailleurs, elles ne sont adaptées ni à l'étude des composés polaires, ni à celle des composés dont la température d'ébullition est supérieure à 350 °C [87]. De ce fait, leur utilisation pour séparer les composés azotés neutres et basiques présents dans les DSV ne semble pas judicieuse.

Les extractions solide/liquide reposent sur l'affinité des composés azotés basiques pour un support solide tel que la silice ou l'alumine. Les différents protocoles d'extraction solide/liquide sur support d'alumine ou de silice comportent un nombre d'étapes important qui rend leur réalisation complexe et très peu d'informations sur les rendements d'extraction sont communiquées [82, 83, 88-93].

Les extractions solide/liquide sur un support de silice modifiée ont été considérablement étudiées pour séparer les composés azotés de pétroles bruts, de gazoles, de DSV, de RSV et même de la fraction résine d'une huile brute. Ce type de protocole nécessite un grand nombre d'étapes successives qui rend la méthode laborieuse et complexe en associant parfois une séparation liquide/liquide à la séparation solide/liquide [82, 83, 89, 94, 95]. De plus, de nombreuses études mettent en évidence la faible sélectivité et les faibles rendements obtenus [96].

La séparation des espèces azotées neutres et basiques au moyen d'une résine échangeuse d'ions a fait l'objet de différents travaux [87, 92, 97, 98]. Revellin [14] a notamment utilisé cette technique sur des DSV. Des analyses élémentaires normalisées d'azote total et d'azote basique ont été effectuées sur le DSV initial ainsi que sur les fractions obtenues. Les résultats ont montré que plus de 80 % de l'azote total et de l'azote basique ont été récupérés et que la sélectivité pour les deux familles de composés est satisfaisante. von Mühlen *et al.* [99] ont récemment utilisé une résine échangeuse d'ions pour séparer les composés azotés neutres des composés azotés basiques contenus dans la fraction résine d'un gazole lourd. Bien que les rendements d'extraction ne soient pas communiqués, l'analyse des deux fractions obtenues par GC×GC-TOF/MS a permis leur identification grâce à la simplification de la matrice d'étude.

Cette méthode de séparation solide/liquide sur résine échangeuse d'ions semble donc la plus adaptée au fractionnement des composés azotés présents dans les DSV. Ainsi, la matrice d'étude pourrait être simplifiée en amont de l'analyse quantitative par des techniques chromatographiques telles que la GC×GC. Cependant, ces techniques de séparation restent longues et complexes. Des auteurs ont donc introduit des protocoles de séparation automatisés par HPLC permettant d'envisager des couplages avec diverses techniques analytiques. Ces derniers sont présentés dans les paragraphes suivants.

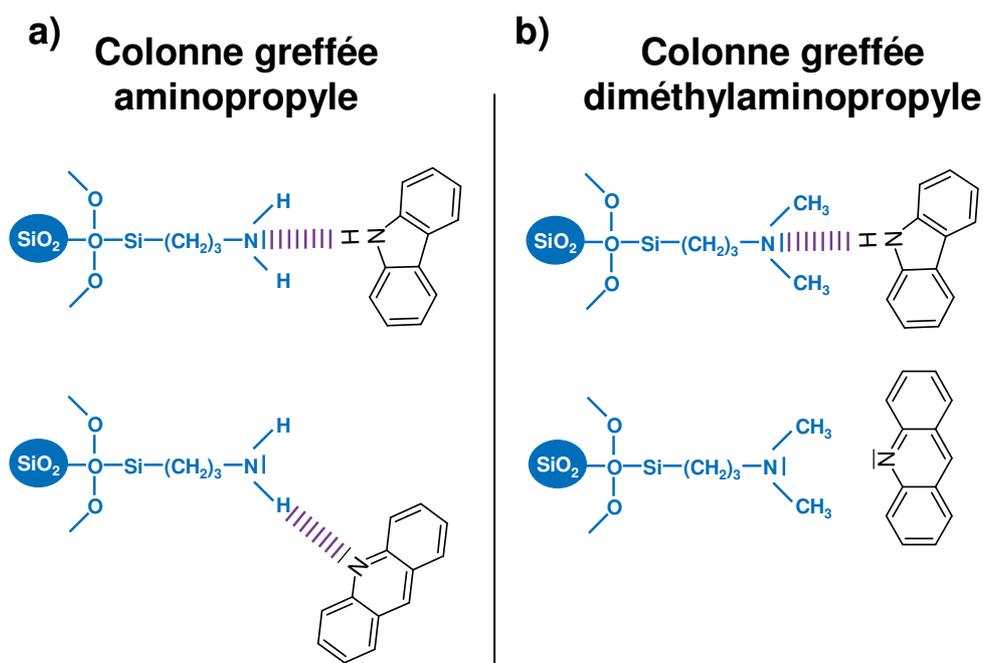
### 3.2.3.2 Séparation HPLC

Peu d'études relatent l'utilisation de l'HPLC pour des séparations entre composés azotés neutres et basiques. Les séparations de composés azotés par HPLC sont menées principalement par chromatographie liquide en phase normale (NPLC), c'est à dire *via* l'utilisation d'une phase stationnaire polaire (*e.g.* silice vierge ou greffée aminopropyle, cyano,...) combinée à une phase mobile apolaire (*e.g.* hexane). Les mécanismes de rétention mis en jeu sont alors majoritairement ceux de la chromatographie d'adsorption ou de partage normal [100]. De plus, les phases stationnaires de silice greffée (*e.g.* aminopropyle, cyano,...) sont hétérogènes car elles possèdent trois sites d'adsorption : les groupements greffés, les silanols résiduels et le résultat d'une interaction entre ces deux groupements fonctionnels [101].

L'équipe de Carlsson [102] a étudié les mécanismes de rétention des composés azotés neutres (*i.e.* de type carbazole) et basiques (*i.e.* de type acridine) en NPLC sur deux colonnes : une phase stationnaire de silice greffée aminopropyle (-NH<sub>2</sub>) et une phase stationnaire de silice greffée diméthylaminopropyle (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Les mécanismes de rétention entre les groupements -NH<sub>2</sub> et les composés azotés étudiés peuvent alors être de trois

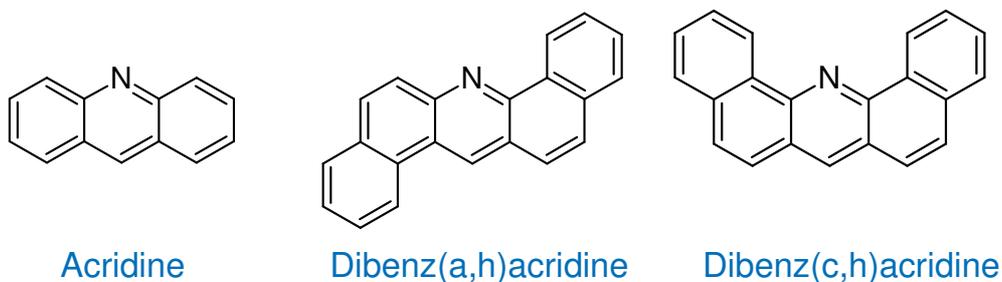
types : interactions dipôle-dipôle [103, 104], liaison hydrogène (liaison H) entre la paire d'électrons libres de l'azote des composés de type acridine et les atomes d'hydrogène du greffon [103] et liaison H entre les atomes d'hydrogène de l'azote des composés de type carbazole et l'atome d'azote du greffon [105]. De plus, des liaisons H entre les composés azotés et les silanols résiduels peuvent coexister [106].

Cette étude a montré que le mécanisme de rétention principal des composés azotés est régi par les liaisons H entre la phase stationnaire et les composés azotés pour les deux colonnes étudiées (Figure 14). Pour les composés de type acridine, les liaisons H entre la paire d'électrons libres des composés et les atomes d'hydrogène du groupement  $-NH_2$  de la phase stationnaire sont les interactions majoritaires dans le cas de la colonne de silice greffée aminopropyle (Figure 14a). Cependant, pour la colonne diméthylaminopropyle, l'absence de liaison N-H sur les greffons de la phase stationnaire ne permet pas ce type d'interaction (Figure 14b). De ce fait, le mécanisme de rétention principal des composés de type acridine sur la colonne diméthylaminopropyle est régi par des interactions dipôle-dipôle plus faibles que des interactions de type liaison H. Cette dernière est une interaction planaire [104] où le groupement aminopropyle de la phase stationnaire est considéré comme un donneur d'électron et le système aromatique des composés azotés agit tel un accepteur d'électron [107].



**Figure 14 : Représentation simplifiée des liaisons H possibles entre a) la phase de silice greffée aminopropyle et les composés azotés de types acridine et carbazole et b) la phase de silice greffée diméthylaminopropyle et les composés azotés de types acridine et carbazole.**

De plus, l'encombrement stérique dû à la présence de groupements benzéniques autour de l'atome d'azote, pour les composés de type acridine (*e.g.* dibenz(a,h)acridine, dibenz(c,h)acridine, ...) réduit la rétention par comparaison avec l'acridine (Figure 15). En effet, les liaisons H sont des interactions directionnelles qui nécessitent un alignement entre le groupement donneur d'électron et le groupement accepteur d'électron.



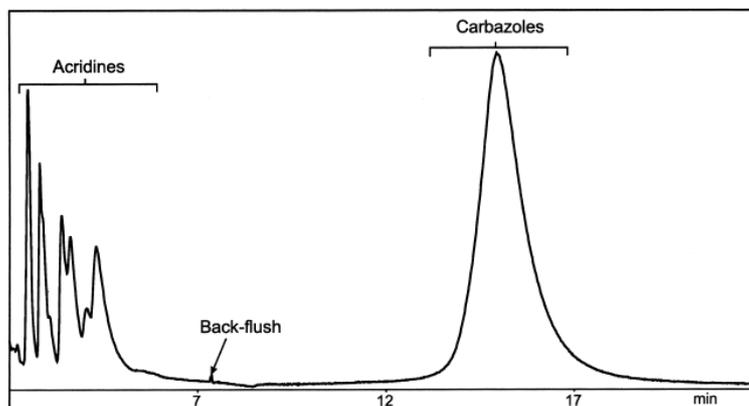
**Figure 15 : Représentation de l'acridine et de l'encombrement stérique engendré par la présence de noyaux benzéniques autour de l'atome d'azote de la dibenz(a,h)acridine et de la dibenz(c,h)acridine.**

Pour les composés de type carbazole, le mécanisme gouvernant leur rétention dépend étroitement de la présence ou non d'un groupement -NH avec un hydrogène labile. En effet, les composés de type carbazole possédant un H labile sont retenus par les colonnes possédant des greffons accepteurs de liaison H tandis que les carbazoles qui ne possèdent pas de H labiles ne forment pas de liaisons H avec les phases stationnaires greffées aminopropyle et diméthylaminopropyle (Figure 14). Ainsi, pour une phase mobile Dichlorométhane/Hexane (40:60) sur une phase stationnaire aminopropyle, le 9-méthylcarbazole possède un facteur de rétention de 5,63 contre 116 pour le carbazole. De plus, cette équipe a montré que les interactions avec les silanols résiduels sont négligeables pour les deux types de composés azotés considérés sur les deux colonnes étudiées.

Carlsson *et al.* [108] ont ensuite appliqué la méthode de séparation des composés azotés neutres (*i.e.* de type carbazole) et basiques (*i.e.* de type acridine) à la fraction lourde d'un liquéfiant de charbon issu du procédé SRC (Solvent Refined Coal) par NPLC sur ces deux types de phase stationnaire.

D'une part, pour la colonne greffée aminopropyle, la concentration de MéthylTert-ButylEther (*i.e.* MTBE), en tant que modificateur polaire, dans la phase mobile ne doit pas dépasser 10 %. En effet, l'ajout de modificateur polaire réduit la rétention des composés de type carbazole et entraîne une coélution entre les deux familles de composés. Une analyse avec une phase mobile hexane/MTBE (90:10) permet de recueillir les deux fractions en 50 minutes. L'ordre d'élution des composés azotés s'explique par la présence de MTBE dans la phase mobile. En effet, le MTBE est un solvant polaire aprotique qui possède un atome d'oxygène accepteur de proton légèrement basique. De ce fait, une liaison hydrogène entre la phase stationnaire aminopropyle et le MTBE est possible. Il y a donc compétition entre l'affinité de la phase stationnaire pour le modificateur polaire et les composés de type acridine. Ainsi, les composés de type acridine sont élués plus tôt que les composés de type carbazole.

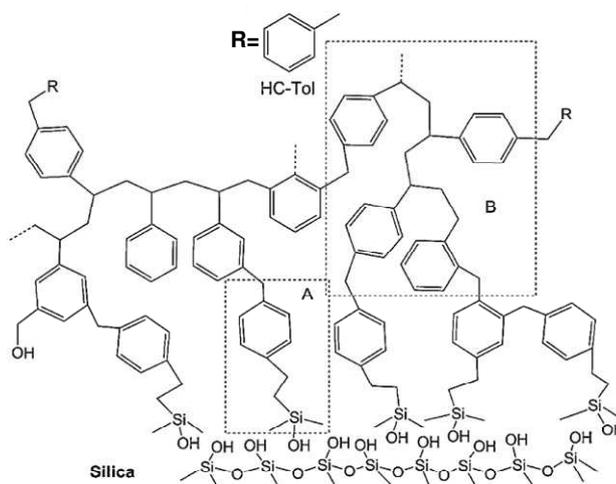
D'autre part, une phase mobile d'hexane/MTBE (1:1) utilisée en régime isocratique combinée à une phase stationnaire diméthylaminopropyle a permis l'élution des composés de type acridine. Puis, un rétrobalayage de la phase mobile entraîne l'élution des composés de type carbazole (Figure 16). La durée d'analyse est de 18 minutes et les taux de récupération, calculés sur des composés étalons, sont compris entre 85 et 98 % pour les composés de type carbazole et entre 79 et 92 % pour les composés de type acridine. La rétention des composés de type carbazole est plus importante sur la colonne diméthylaminopropyle que sur la colonne aminopropyle car les groupements méthyles augmentent la densité électronique de l'azote par effet inductif.



**Figure 16 : Chromatogramme HPLC-UV (254 nm) d'un liquéfiat de charbon issu du procédé SRC obtenu en régime isocratique d'hexane/MTBE (1:1) sur une colonne de silice greffée diméthylaminopropyle [108].**

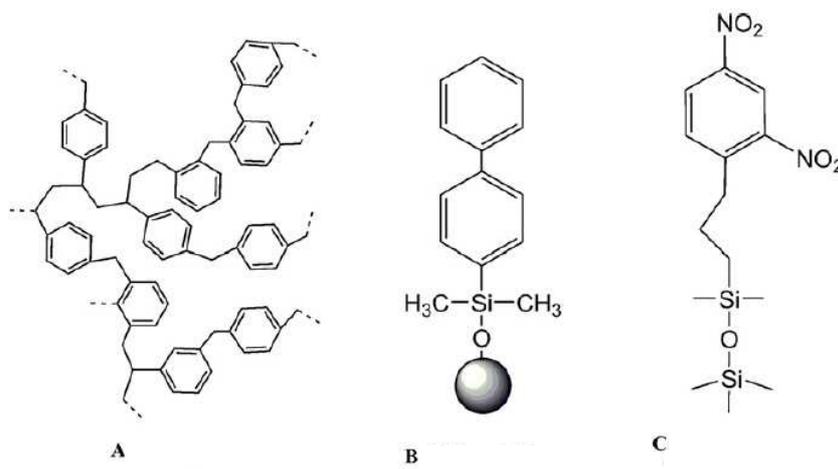
Ces mécanismes de rétention mettent donc en avant les capacités de ces deux colonnes à séparer efficacement les composés de type carbazole de ceux de type acridine en présence d'un modificateur polaire si l'azote des composés de type carbazole n'est pas méthylé [102].

L'équipe d'Oro *et al.* [109, 110] s'est également intéressée à cette problématique. Plusieurs colonnes commerciales et non commerciales ont été testées en NPLC dans le but d'isoler les composés azotés d'une matrice gazole et de séparer les composés azotés selon leur caractère basique ou neutre. Une colonne de silice dérivée avec du toluène nommée *HyperCrosslinked-Toluene* non commerciale (Figure 17) a été utilisée avec un gradient de phase mobile (dichlorométhane/hexane). Ce montage a permis de séparer en trois fractions un mélange test comprenant par ordre d'éluion croissant des composés hydrocarbonés (*i.e.* benzène, pyrène et anthracène), des composés pyrroliques (*i.e.* indole, carbazole, 1H-benzo[g]indole) et des composés pyridiniques (*i.e.* quinoléine, phénanthridine et acridine) [109].



**Figure 17 : Schéma de la phase stationnaire de la colonne *HyperCrosslinked-Toluene* [109].**

Dans l'optique de développer une méthode utilisable dans l'industrie pétrolière, cette équipe a tenté de reproduire des résultats similaires sur des colonnes commerciales : une phase stationnaire polystyrène dont les groupements benzéniques sont méthylés (Chromalite 5-HGN, Purolite, Llantrisant, Wales, UK), une phase stationnaire biphényle (Restek, Bellefonte, USA) et une colonne Chromegabond dinitroanilinopropyle (ES Industries, West Berlin, USA) [110] (Figure 18). Aucune de ces colonnes n'a permis de séparer les composés azotés neutres des composés azotés basiques. Cependant, la colonne Chromegabond dinitroanilinopropyle a permis d'isoler les composés azotés des composés hydrocarbonés, soufrés et oxygénés d'un gazole lourd.



**Figure 18 : Schéma des phases stationnaires des colonnes A) HGN, B) Biphényle et C) dinitroanilinopropyle [110].**

Une séparation entre les composés azotés basiques et neutres présents dans les DSV est donc envisageable par NPLC alliant une colonne polaire à un solvant apolaire voire peu polaire. Cependant, les couplages en ligne entre les techniques de chromatographie en phase liquide et les techniques de chromatographie en phase gazeuse sont peu aisés et sont souvent conduits en mode hors ligne. Ainsi, le paragraphe suivant introduit quelques études qui se sont intéressées à l'utilisation de colonnes polaires en SFC.

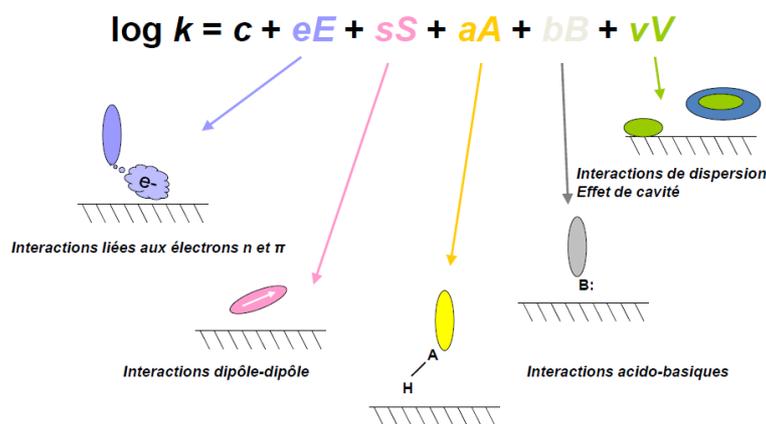
### 3.2.3.3 SFC

La chromatographie en phase supercritique est complémentaire aux autres modes de chromatographie comme la GC ou la LC. Les principes et l'utilisation de la SFC sont résumés par Rosset *et al.* [100] et dans les techniques de l'ingénieur [111]. La SFC est moins développée que la LC ou la GC du fait des difficultés de mise en œuvre rencontrées [112] et de l'implantation préalable de la LC et de la GC qui a donné lieu à l'établissement de méthodes validées et de normes. En effet, la SFC est adaptée à l'étude de composés volatils et apolaires mais est souvent en concurrence avec les méthodes de GC préexistantes. Cependant, un regain d'intérêt pour la SFC est notable pour l'étude de composés polaires car la SFC est plus économique, plus rapide, plus écologique et plus facilement adaptable à des méthodes préparatives que la NPLC conventionnelle [113].

De nombreux auteurs [114, 115] comparent la SFC sur colonne remplie polaire associée au CO<sub>2</sub> pur à la NPLC avec l'hexane pour phase mobile bien que le CO<sub>2</sub> ait un moment dipolaire induit qui lui confère des interactions avec les phases stationnaires polaires. Parcher *et al.* [116] ont d'ailleurs démontré que les phases

stationnaires en SFC adsorbent le CO<sub>2</sub> supercritique mais également les modificateurs polaires dans le cas de systèmes binaires. Cependant, l'effet de cette modification de la phase stationnaire est incertain. Taylor *et al.* [114] suggèrent que le mécanisme de rétention principal en SFC provient des interactions entre les composés et l'entité la plus polaire du système chromatographique. De ce fait, cette équipe propose de tester en priorité les colonnes de silice qui sont bien plus économiques que les phases stationnaires de silice greffée car la phase mobile a un rôle prédominant dans les mécanismes de rétention des composés.

Lesellier *et al.* [115, 117, 118] ont mis au point une classification des colonnes remplies pour une séparation SFC avec une phase mobile supercritique CO<sub>2</sub>/MeOH (90/10). Cette classification est une tâche ardue. Elle est basée sur un modèle de paramètres de solvation permettant d'évaluer l'intensité de cinq types d'interactions :  $\pi$ - $\pi$ , dipôle-dipôle, liaisons hydrogènes (accepteur ou donneur) et interactions de dispersion (Figure 19).



**Figure 19 : Représentation des interactions mesurées par Lesellier *et al.* [119].**

Ces études ont montré que les mécanismes de rétention sur une colonne de silice sont principalement régis par des interactions acide-base tandis que les interactions envers les composés basiques sont plus faibles sur une phase stationnaire aminopropyle. Par ailleurs, pour la colonne cyano, tous les types d'interactions sont représentés de manière équivalente.

Cette équipe a utilisé des modificateurs polaires qui rendent difficile l'utilisation du détecteur FID. De ce fait, cette étude est une base de réflexion pour le choix des colonnes à tester pour notre développement mais certains résultats pourraient différer du fait de l'utilisation de CO<sub>2</sub> pur. Par ailleurs, l'utilisation de CO<sub>2</sub> pur peut entraîner l'adsorption des composés les plus polaires sur les phases stationnaires.

Cet état de l'art sur les techniques de séparation entre composés azotés basiques et neutres dans des matrices pétrolières met en évidence deux techniques de séparation potentiellement applicables aux DSV : la séparation solide/liquide sur résine échangeuse d'ions et la séparation automatisée par HPLC voire SFC. En effet, d'une part, Revellin *et al.* [14] a obtenu des rendements d'extraction supérieurs à 80 % sur des DSV et d'autre part, Carlsson *et al.* [108] sont parvenus à des taux de récupération de 85 % sur mélange étalon par HPLC. Dans l'optique d'un gain de temps, une séparation par SFC à l'aide d'une colonne polaire peut être envisagée afin de pouvoir coupler en ligne cette séparation à la GC×GC. En effet, ces différentes techniques de pré-séparation sont fréquemment utilisées dans le but de simplifier la matrice en amont de techniques hautement résolutes telles que la GC×GC et la FT-

ICR/MS. Les travaux de la littérature sur l'étude des composés soufrés et azotés présents dans les produits pétroliers *via* ces deux techniques analytiques sont présentés dans les paragraphes suivants.

### 3.3 Chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle

Le principe des techniques multidimensionnelles est d'associer plusieurs dimensions de séparation différentes afin d'analyser des échantillons complexes. Dans le cas des systèmes chromatographiques multidimensionnels [120], des colonnes chromatographiques ayant des mécanismes de séparation différents sont combinées.

Deux types de systèmes chromatographiques multidimensionnels se distinguent. D'une part, il existe les systèmes *heart-cutting*, symbolisés par GC-GC, pour lesquels une ou plusieurs parties des effluents de la première dimension est sélectionnée et injectée dans la seconde dimension. D'autre part, les systèmes dits *comprehensive*, symbolisés par GCxGC, où l'ensemble des composés de la première dimension sont successivement soumis à une séparation dans la deuxième dimension. Dans ce rapport, seul le principe de la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle dite *comprehensive* sera présenté.

#### 3.3.1 Principe

Le principe fondamental des systèmes multidimensionnels *comprehensive* est régi par les deux conditions suivantes [121] : i) les phénomènes régissant la séparation dans chaque dimension doivent être basés sur des mécanismes différents ; ii) la résolution de chaque dimension doit être conservée pendant toute la durée de l'analyse. La séparation sera alors dite normale [122] et la résolution sera optimisée.

La GCxGC met en jeu deux colonnes connectées en série dans un four par l'intermédiaire d'un modulateur qui échantillonne l'effluent de la première colonne sous forme de bandes d'éluion et les transfère vers la deuxième colonne (Figure 20).

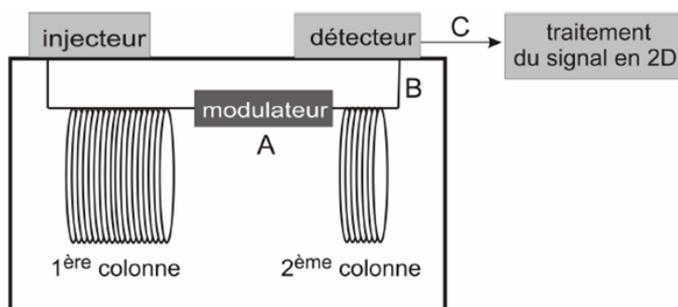


Figure 20 : Schéma de principe de la GCxGC [123].

Le pouvoir séparatif obtenu pour un système chromatographique GCxGC peut être défini théoriquement comme le produit des capacités de pics de chaque dimension. Le nombre de composés séparés est donc bien supérieur à celui des composés séparés par GC-1D. Par exemple, si les capacités de la première et de la deuxième dimension sont respectivement de 500 et 5 alors le système permet de séparer théoriquement 2500 composés [123]. Pour séparer le même nombre de composés par une chromatographie en phase gazeuse classique, 10 millions de plateaux théoriques seraient nécessaires ce qui représente 50 fois plus que le nombre maximal disponible [124].

### 3.3.1.1 Modulateurs

Le modulateur est un élément clé du dispositif de GC×GC qui sert d'interface entre la première et la seconde dimension. Ses fonctions sont les suivantes : i) piéger et focaliser les effluents de la première dimension, ii) les injecter rapidement vers la seconde dimension.

Le critère de Murphy préconise un échantillonnage d'au moins trois fractions par pic de première dimension pour obtenir une résolution optimale [125]. Ainsi, la fréquence d'échantillonnage, ou Période de Modulation ( $P_{Mod}$ ), doit être très courte en GC×GC. Par ailleurs, tous les composés de la première bande d'élution doivent être élués avant l'injection de la seconde afin d'éviter les phénomènes de chevauchement (ou *wrap-around*). La règle suivante doit donc être appliquée :

$$2t_{r,max} < P_{mod} < \frac{\omega}{3}$$

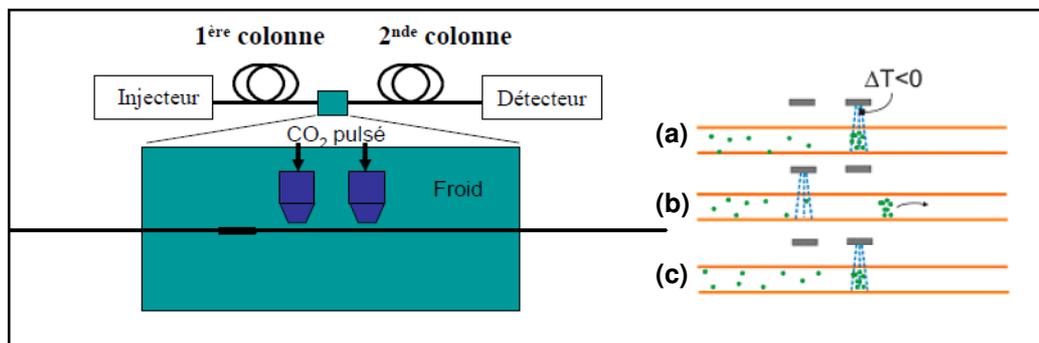
où  $2t_{r,max}$  est le temps de rétention du composé le plus retenu dans la seconde dimension

$\omega$  est la largeur du pic dans la première dimension

Il existe deux types de modulateurs :

- les modulateurs à vannes qui permettent d'arrêter ou de rediriger le flux de la première dimension en évitant la détérioration des analytes par exposition thermique.
- les modulateurs thermiques qui permettent l'augmentation de la rétention des solutés au niveau de la modulation par l'application d'une détente isenthalpique d'un fluide cryogénique pour effectuer une pseudo adsorption.

Dans le domaine pétrolier, le modulateur à deux jets cryogéniques de dioxyde de carbone [126] est couramment utilisé du fait de sa robustesse et de son fonctionnement simple (Figure 21). Il est constitué de deux électrovannes distantes l'une de l'autre de quelques centimètres qui fonctionnent en opposition de phase. Les analytes sont piégés et focalisés en début de deuxième colonne par l'application d'une détente endothermique de CO<sub>2</sub> (a), puis désorbés lors de la suppression du jet de CO<sub>2</sub> et de l'exposition à la chaleur du four (b). Le CO<sub>2</sub> permet une température de modulation comprise entre -60 °C et -30 °C en fonction du diamètre du capillaire utilisé pour la détente [127].



**Figure 21 : Schéma de principe du modulateur à double jet cryogénique de CO<sub>2</sub> avec les différentes étapes de la modulation [128].**

Une modulation mettant en jeu des jets d'azote est envisageable pour une modulation à très basse température (-160 °C) mais peut entraîner l'adsorption des produits lourds. Ainsi, le modulateur à deux jets cryogéniques d'azote est moins adapté à l'étude de matrices lourdes telles que les DSV.

L'utilisation de fluides cryogéniques entraîne des coûts de fonctionnement plus élevés. De ce fait, les recherches actuelles s'orientent vers l'utilisation de modulateurs microfluidiques ou de modulateurs cryogéniques sans fluide cryogénique, telle que la modulation à N<sub>2</sub> avec refroidissement par un réfrigérant développé par Zoex.

### 3.3.1.2 Colonnes et phases stationnaires

La première colonne a une longueur conventionnellement comprise entre 15 et 60 m, un diamètre interne compris entre 0,25 et 0,53 mm, et une épaisseur de film de 0,25 à 1 μm [129]. Ainsi, la première dimension de séparation est résolutive et les pics issus de la première colonne ont une largeur remplissant le critère de modulation énoncé par Murphy *et al.* [130] selon lequel chaque pic doit subir 3 à 4 modulations. La seconde colonne possède une longueur comprise entre 0,5 et 2 m avec un diamètre interne de 0,1 mm et une épaisseur de film de 0,1 μm afin d'obtenir une séparation très rapide et d'éviter le chevauchement des pics (*i.e. wrap around*).

Généralement, les systèmes chromatographiques GC×GC sont utilisés en configuration normale [121, 131], soit des conditions de programmation de température dans une première dimension utilisant une colonne apolaire et une pseudo-isotherme dans une deuxième dimension polaire. Une séparation par nombre d'atomes de carbone (température d'ébullition croissante) dans la première dimension et par famille chimique (*i.e.* polarité croissante) dans la seconde est alors obtenue. Théoriquement, cette configuration permet aux deux dimensions d'opérer de manière indépendante et ainsi d'optimiser l'occupation de l'espace bidimensionnel [131].

Les systèmes chromatographiques associant une première colonne polaire et une seconde colonne apolaire sont peu rapportés dans la littérature [132-134]. Ce type de séparation possède deux dimensions de séparation interdépendantes. En effet, la première colonne polaire sépare les composés par degré d'aromaticité mais sépare également par point d'ébullition du fait de la programmation de température du four GC. On obtient alors une séparation par famille chimique (*i.e.* polarité croissante) dans la première dimension et par nombre d'atomes carbone (*i.e.* température d'ébullition croissante) dans la seconde avec des axes de séparation obliques par rapport aux axes des temps de rétention.

Théoriquement, l'occupation de l'espace chromatographique obtenue devrait être inférieure à celle des montages normaux car l'orthogonalité des séparations n'est pas strictement respectée. Cependant, certaines études [132, 135, 136] montrent qu'une approche inverse, obtenue en inversant la polarité des phases stationnaires, permet une utilisation différente de l'espace chromatographique avec l'obtention d'un meilleur détail sur les composés les moins polaires.

### 3.3.1.3 Détecteurs

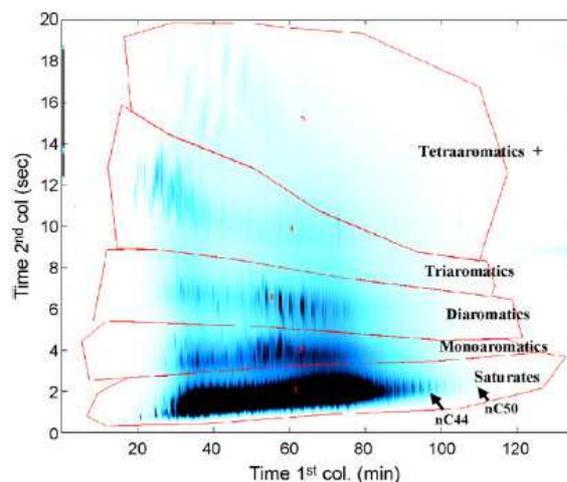
En sortie de seconde dimension, la largeur des pics est, en général, de l'ordre de quelques centaines de millisecondes. De plus, la caractérisation d'un pic nécessite au minimum une dizaine de points d'acquisitions pour obtenir une reconstruction correcte. Par conséquent, pour être capable de traiter le signal reçu, le détecteur doit avoir un faible volume interne et un temps de réponse rapide.

### 3.3.2 Analyse de produits pétroliers lourds par GC×GC-HT

Les produits pétroliers d'intérêt pour notre étude sont les DSV qui sont des coupes 350-615 °C. Ainsi, il est nécessaire d'adapter les conditions opératoires de la GC×GC conventionnelle dans le but d'éluer entièrement la matrice d'étude sans discrimination des composés lourds.

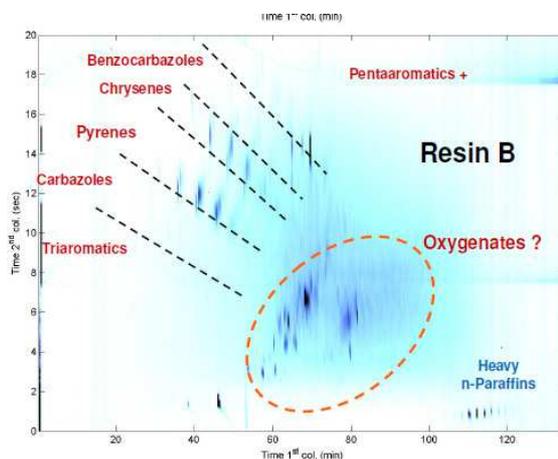
Rathbun *et al.* [137] ont analysé un DSV léger ( $T_{eb} < 540$  °C) par GC×GC-TOF/MS et GC×GC-FID. Une programmation du flux cryogénique a permis de limiter la déformation des pics chromatographiques. De plus, un palier de température a été utilisé en fin d'analyse pour permettre l'élution des composés jusqu'à la paraffine  $nC_{48}$ . Cependant, les résolutions par famille chimique et par nombre d'atomes de carbone obtenues ne sont pas suffisantes. De plus, les résultats quantitatifs n'ont pas été comparés avec des méthodes de référence. Cette technique analytique nécessite donc des développements supplémentaires afin de vérifier la cohérence des résultats obtenus. Enfin, bien que limitée à l'étude des DSV légers, cette méthodologie ouvre des possibilités quant à l'analyse de DSV plus lourds par GC×GC.

Plus récemment, T. Dutriez *et al.* [138] ont caractérisé qualitativement et quantitativement des DSV jusqu'au  $nC_{60}$  ( $T_{eb} = 615$  °C) par GC×GC Haute Température (HT) (Figure 22). Des calculs de résolution 2D et d'asymétrie 2D ont permis d'optimiser le dimensionnement et le choix des colonnes dans les deux dimensions afin de favoriser l'élution des composés lourds. Des conditions spécifiques telles qu'une augmentation du diamètre de la première colonne, une augmentation de la longueur de la seconde colonne et une augmentation de la période de modulation ont permis de repousser les limites d'élution de la GC×GC. La principale contrainte observée lors de ces travaux, est la faible disponibilité commerciale des colonnes polaires adaptées à un usage en HT. Néanmoins, les conditions opératoires les plus favorables ont pu être déterminées et la méthode a été testée sur un DSV léger (366-533 °C). La reconstruction des courbes de distillation simulée à partir des résultats de GC×GC-HT a été effectuée. Les résultats ont alors été comparés à ceux de la méthode de distillation simulée ASTM D2887. Cette comparaison a mis en évidence une élution totale du DSV étudié. Par la suite, la même équipe a appliqué la méthode développée sur un panel de douze DSV et un DAO (*i.e.* huile désasphaltée) [139]. Cette étude a mis en évidence que les DAO qui sont des coupes pétrolières plus lourdes que les DSV ne sont pas entièrement élués par cette technique.



**Figure 22 : Chromatogramme GC×GC-HT-FID d'un distillat sous vide obtenu en mode normal. Colonne de 1ère dimension : DB1-HT (10 m × 0,32 mm × 0,1 μm). Colonne de 2ème dimension : BPX-50 (0,5 m × 0,1 mm × 0,1 μm). Gaz vecteur : He. Débit = 1,2 mL/min. T = 100 °C + 2 °C/min → 370 °C [138].**

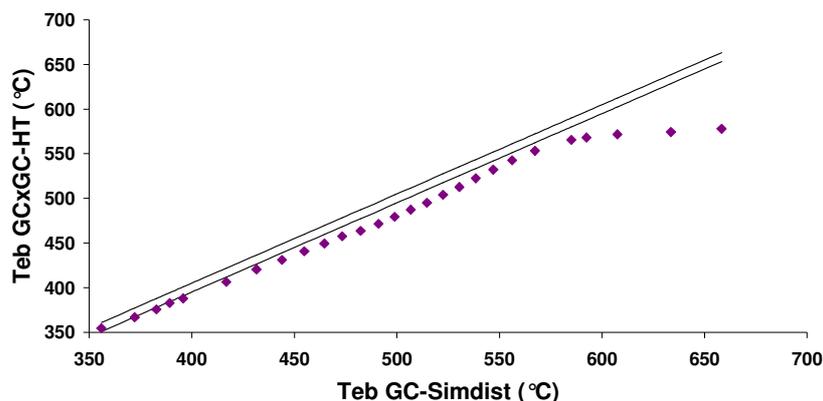
Les auteurs ont, par ailleurs, effectué une étude dans les mêmes conditions sur la fraction résine d'un DSV léger (350-550 °C), obtenue à partir d'un fractionnement SAR par LC préparative [140]. L'identification des zones d'élution a été effectuée à partir d'un mélange test représentatif des composés présents dans les fractions lourdes et par déconvolution des chromatogrammes de GC×GC-TOF/MS. Les limitations de ces techniques d'identification résident dans la faible disponibilité commerciale de produits purs représentatifs des fractions résines et dans le manque de spectres de masse de référence dans les bases de données telles que NIST. Ainsi, des doutes subsistent quant aux zones d'élution de certaines familles chimiques comme celle des composés oxygénés (Figure 23).



**Figure 23 : Chromatogramme de GC×GC-HT-FID de la fraction résine du DSV SR5. Colonne de 1ère dimension : DB1-HT (10 m × 0,32 mm × 0,1 μm). Colonne de 2ème dimension : BPX-50 (0,5 m × 0,1 mm × 0,1 μm). Gaz vecteur : He. Débit = 1,2 mL/min. T = 100 °C + 2 °C/min → 370 °C [140].**

Une comparaison de la distillation simulée (SimDist) reconstruite à partir des résultats de GC×GC-HT avec ceux de la méthode normalisée dérivée de l'ASTM D2887 GC-SimDist a mis en évidence que la fraction résine n'est pas entièrement élue contrairement à ce qui avait été démontré dans les études précédentes de Dutriez *et al.*

[138, 139] sur le DSV analogue (Figure 24). Ainsi, il semble primordial de se focaliser sur l'élution totale de la fraction résine qui contient les composés les plus polaires et les plus lourds pour statuer sur l'élution totale du DSV par GC×GC-HT.



**Figure 24 : Diagramme de parité des DS GC×GC-HT-FID et GC-SimDist de la résine SR5 [140]. Les barres d'erreur de la GC-SimDist sont représentées par les deux droites.**

Ces données, issues de la littérature, mettent en avant la pertinence de l'utilisation de montages normaux en GC×GC-HT pour l'étude des DSV. Cependant, une optimisation des conditions opératoires permettant l'élution totale de la fraction résine est essentielle pour l'étude des DSV.

### 3.3.3 Spéciation du soufre

La caractérisation des composés soufrés présents dans les DSV est nécessaire en vue de l'optimisation des procédés de conversion des DSV en base carburant valorisable. L'hétérogénéité des matrices pétrolières lourdes nécessite la mise en place de techniques de séparation entre les composés soufrés et les autres composés présents et/ou l'utilisation de détecteurs spécifiques du soufre. Le détecteur spécifique du soufre est un moyen efficace de simplifier la matrice d'étude. Dans un premier temps, une discussion sur le choix du détecteur spécifique du soufre pour l'étude des DSV est conduite à partir des données de la littérature. Puis, un état de l'art sur l'utilisation de la GC×GC pour la spéciation du soufre est exposé afin de pouvoir discuter de l'applicabilité de cette technique à l'étude des composés soufrés présents dans les DSV.

#### 3.3.3.1 Choix du détecteur

Les détecteurs spécifiques du soufre disponibles sont : le détecteur d'émission atomique (AED), le détecteur à photométrie de flamme (FPD), le détecteur à photométrie de flamme pulsée (PFPD) et le détecteur à chimiluminescence du soufre (SCD).

La conversion des hydrocarbures et des composés soufrés issus des unités de craquage catalytique a été étudiée à partir d'analyses GC×GC-AED et GC×GC/MS par van Stee *et al.* [141]. La réduction de la longueur des chaînes alkyles a alors été mise en évidence. Le recoupement des données a montré un bon accord entre les deux techniques. De plus, le principal avantage du détecteur à émission atomique réside dans le fait qu'il puisse être utilisé simultanément pour l'étude de différents éléments (*i.e.* soufre, carbone et azote). Cependant, les interactions

spectrales de l'élément considéré doivent être prises en compte pour les analyses réalisées avec un détecteur AED. Par exemple, les acides carboxyliques dont la présence dans les produits pétroliers a déjà été rapportée, sont susceptibles d'émettre dans la même région spectrale que le soufre [142]. La fréquence d'acquisition faible de ce type de détecteur (15 Hz) constitue néanmoins un frein à son utilisation à des fins quantitatives en GCxGC.

Chin *et al.* [143] ont optimisé les conditions d'utilisation du détecteur FPD afin de le rendre compatible avec des analyses de GCxGC. Les résultats obtenus sont reproductibles bien que les pics soient moins symétriques par rapport à un détecteur FID, ce qui détériore la limite de détection. Des progrès sur ce type de détecteurs sont donc attendus afin de pouvoir les utiliser en analyse de traces. De plus, la réponse du détecteur n'est pas équimolaire pour les composés soufrés ; ainsi des coefficients de réponse devront être calculés pour obtenir des résultats quantitatifs. Des biais importants sur les résultats quantitatifs sont donc à craindre lors de l'étude de matrices complexes du fait du manque de composés purs représentatifs disponibles commercialement.

En raison de leur domaine de linéarité étendu ( $10^5$ ), de leur réponse équimolaire vis-à-vis de l'ensemble des dérivés soufrés, de leur grande sélectivité (rapport S/C  $> 10^7$ ) et de leur excellente sensibilité ( $< 0,5$  pg S/s) [144-147], les détecteurs à chimiluminescence du soufre (SCD) sont très utilisés dans l'industrie pétrolière pour caractériser les composés soufrés. Blomberg *et al.* [148] ont développé le premier couplage entre la GCxGC et un détecteur SCD. Ils ont notamment démontré que la carte d'acquisition de ce type de détecteur doit être modifiée dans le but d'obtenir des pics fins en deuxième dimension. Plus récemment, Ruiz-Guerrero *et al.* [149] ont conduit une étude visant à comparer les performances de deux types de détecteurs SCD (Sievers et Antek) avec les performances d'un détecteur FID lors de leur utilisation en GCxGC. Une solution étalon de 2,3,5-triméthylthiophène (100 ppm m/m de soufre) a donc été injectée et quantifiée par GCxGC-SCD et GCxGC-FID. Les largeurs à mi-hauteur des pics de seconde dimension obtenues par GCxGC-FID, GCxGC-SCD (Sievers) et GCxGC-SCD (Antek) sont respectivement de 0,24 s, 0,60 s et 1,23 s. De plus, les deux détecteurs spécifiques du soufre induisent une asymétrie des pics qui entraîne des pics de seconde dimension plus larges et une diminution de l'efficacité. Ainsi, le détecteur SCD (Antek) n'est pas compatible avec des analyses de GCxGC tandis que le détecteur SCD (Sievers) l'est. Ce dernier semble donc plus adapté à la spéciation des composés soufrés présents dans les DSV que les détecteurs AED et FPD.

Le principe de fonctionnement du détecteur SCD est le suivant : la combustion oxydante d'espèces soufrées entraîne la formation de dioxyde de soufre qui n'est pas une espèce chimiluminescente. Une flamme réductrice, riche en hydrogène, permet de convertir le dioxyde de soufre en espèces chimiluminescentes, majoritairement du  $SO^*$  [150]. Le mécanisme de cette réaction est encore peu connu. Une dernière réaction avec l'ozone permet de former du dioxyde de soufre dans un état excité ( $SO_2^*$ ) qui se désexcite en émettant des photons détectés à l'aide d'un photomultiplicateur (Figure 25). Le rayonnement est détecté dans l'ultraviolet avec une intensité maximale à 360 nm [151].

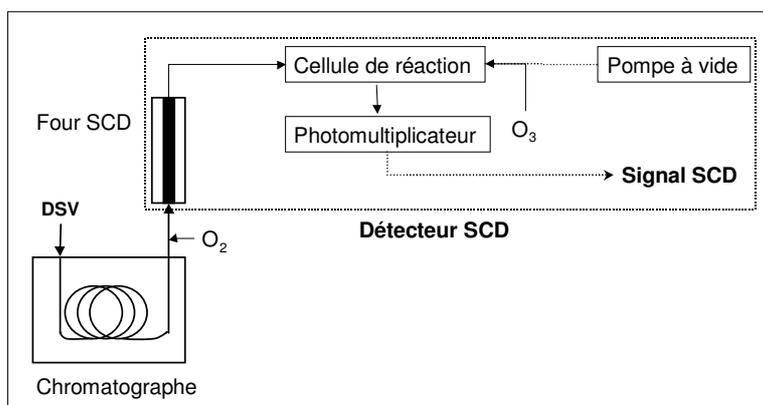


Figure 25 : Schéma de principe du détecteur SCD.

Le paragraphe suivant présente les principaux résultats de la littérature pour la spéciation du soufre présent dans les produits pétroliers par GC×GC-SCD.

### 3.3.3.2 Application à l'étude des composés soufrés dans les coupes pétrolières

Blomberg *et al.* [148] ont déterminé différentes structures présentes dans les coupes gazoles par GC×GC-SCD. Cette application sur les gazoles a notamment mis en évidence de nouvelles distributions des composés soufrés lourds, parmi lesquels des dibenzothiophènes qui sont connus pour être réfractaires aux procédés de raffinage (Figure 26).

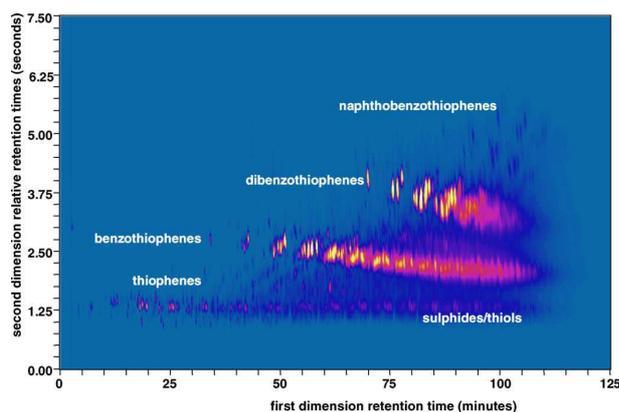
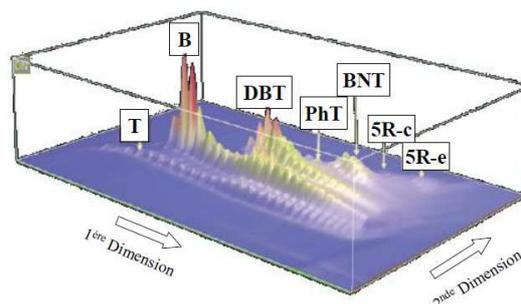


Figure 26 : Chromatogramme de GC×GC-SCD d'un gazole. Colonne de 1ère dimension : DB1 (10 m × 0,25 mm × 0,25 μm). Colonne de 2ème dimension : BPX-50 (17,5cm × 0,1 mm × 0,05 μm). Gaz vecteur : He. P = 100 kPa. T=35 °C + 2 °C/min → 300 °C [148].

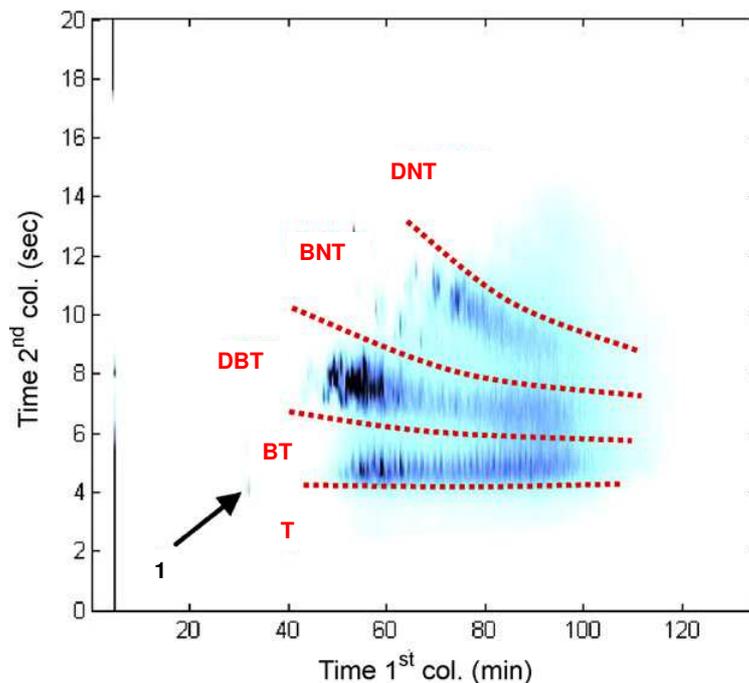
Choudhary *et al.* [152] ont injecté des composés purs en GC×GC-SCD afin de déterminer les zones d'éluion des phénanthrothiophènes, des benzonaphthothiophènes ainsi que des composés thiophéniques tétraaromatiques lors de l'analyse d'un DSV (Figure 27).



**Figure 27 : Chromatogramme GC×GC-SCD d'un distillat sous vide contenant des thiophènes (T), benzothiophènes (B), dibenzothiophènes (DBT), phénanthrothiophènes (PhT), benzonaphthothiophènes (BNT), composés thiophéniques tétraaromatiques condensés (5R-c) et des composés thiophéniques tétraaromatiques non condensés (5R-e). Conditions opératoires non disponibles [152].**

Plusieurs auteurs [149, 153] ont comparé des résultats obtenus par GC×GC-SCD à ceux des méthodes normalisées (*e.g.* évaluation des teneurs en soufre total par FX ou de la balance benzothiophène / dibenzothiophène par spectrométrie de masse). Ces études ont souligné l'aptitude du couplage GC×GC-SCD à rivaliser avec les méthodes normalisées pour la spéciation des hydrocarbures soufrés dans les coupes gazeuses et dans les pétroles bruts. Ainsi, une identification et une quantification des dérivés soufrés par famille chimique et par groupe d'isomères ont pu être obtenues [149].

Récemment, une méthode d'optimisation des conditions opératoires en GC×GC-HT a été développée par Mahé *et al.* [133] et a permis l'obtention de données moléculaires détaillées sur les composés soufrés présents dans les DSV (350-615 °C). Une pré-étude en GC-SCD a permis d'effectuer une présélection de colonnes efficaces pour la séparation des composés soufrés par degré d'alkylation et par famille chimique. Puis, une comparaison de divers jeux de colonnes en GC×GC-HT-SCD a mené à la sélection de combinaisons particulièrement adaptées à une étude quantitative des composés soufrés présents dans les DSV. Enfin, les jeux de colonnes sélectionnés ont été utilisés pour l'analyse d'échantillons réels. Ainsi, la concentration par famille chimique et par nombre d'atomes de carbone des composés soufrés a été déterminée (Figure 28). Des conditions expérimentales ont été mises en place afin de parvenir à l'éluion des composés les plus lourds. Pour cela, le diamètre de la première colonne a été augmenté afin de réduire le temps de rétention des composés au détriment de son efficacité. Les pics obtenus sont donc plus larges. De ce fait, la période de modulation a pu être augmentée tout en respectant le critère de Murphy [154]. Les composés parviennent alors dans la colonne de seconde dimension à une température plus faible. Ainsi, les composés les plus lourds sont élués en s'affranchissant des limitations d'éluion liées à la faible résistance thermique des colonnes polaires.



**Figure 28 : Chromatogramme de GC×GC–SCD d'un DSV dopé avec du  $\text{Me}_4\text{H}_6$  dibenzothiophène (1). T : thiophène, BT : benzothiophène, DBT : dibenzothiophène, BNT : benzonaphthothiophène et DNT : dinaphthothiophène. Colonne de 1ère dimension : DB5-HT (30 m × 0,32 mm × 0,1  $\mu\text{m}$ ). Colonne de 2ème dimension : BPX-50 (1,2 m × 0,1 mm × 0,1  $\mu\text{m}$ ).  $P_{\text{mod}} = 20 \text{ s}$ .  $P = 100 \text{ kPa}$ .  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C} + 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 370 \text{ }^\circ\text{C}$  [133].**

### 3.3.4 Spéciation de l'azote

La caractérisation des composés azotés est nécessaire pour la modélisation cinétique des procédés tels que l'HDT et l'HCK des DSV. Ces composés sont considérés comme les principaux inhibiteurs des réactions d'HCK. Les seules analyses d'azote normalisées disponibles pour les DSV sont la teneur en azote organique et la teneur en azote basique. La caractérisation fine de ces composés nécessite donc la mise en place de nouvelles techniques d'analyse telles que les techniques de chromatographie bidimensionnelle. La chromatographie en phase gazeuse a montré ses limites quant à l'analyse des composés azotés présents dans les produits pétroliers. En effet, des essais préliminaires en GC×GC-NCD effectués sur des gazoles ont mis en évidence une forte coélution entre les composés azotés neutres et basiques [155]. Une étape préalable de séparation entre les composés azotés neutres et basiques a donc été proposée par de nombreux auteurs en amont des analyses chromatographiques (*cf.* 3.2.3). Ce type de pré-séparation est particulièrement intéressant car il permet de simplifier la matrice d'étude mais également de distinguer les espèces azotées basiques et neutres qui possèdent des réactivités différentes en hydrodésazotation (*i.e.* HDN). Cette simplification n'est cependant pas suffisante car les composés azotés sont coélus avec les composés hydrocarbonés, soufrés et oxygénés et ne peuvent être distingués lors de l'utilisation d'un détecteur FID. Ainsi, l'utilisation de détecteurs spécifiques de l'azote permet une nouvelle simplification de la matrice d'étude. Dans un premier temps, une discussion sur le choix du détecteur spécifique de l'azote pour l'étude des DSV est conduite à partir des données de la littérature. Puis, un état de l'art sur l'utilisation de la GC×GC pour la spéciation de l'azote est exposé afin de pouvoir discuter de l'applicabilité de cette technique pour l'étude des composés azotés présents dans les DSV.

### 3.3.4.1 Choix du détecteur

Wang *et al.* [155] ont été les premiers à utiliser un détecteur à chimiluminescence de l'azote en GC×GC sur des gazoles. Aucune asymétrie de pics n'est visible sur les chromatogrammes publiés. Ainsi, ce type de détecteurs semble adapté à des analyses de GC×GC.

Plus récemment, Adam *et al.* [84] ont conduit une étude visant à comparer les performances de deux types de détecteurs NCD, l'un de marque Sievers et l'autre de marque Antek, avec celles d'un détecteur FID lors de leur utilisation en GC×GC. Une solution étalon d'aniline (20 ppm m/m d'azote) a donc été injectée et quantifiée par GC×GC-NCD et GC×GC-FID. D'une part, les pics obtenus avec les détecteurs NCD de marque Sievers et le détecteur FID sont assez fins (0,6 s) et une bonne asymétrie est observée ( $0,99 < A_s < 1,06$ ). De ce fait, le détecteur NCD de marque Sievers est tout à fait adapté à des analyses de GC×GC. En revanche, comme les pics obtenus avec détecteur NCD de marque Antek sont larges (9,6 s) et fortement asymétriques ( $A_s = 0,42$ ), il ne peut pas être utilisé pour des analyses de GC×GC.

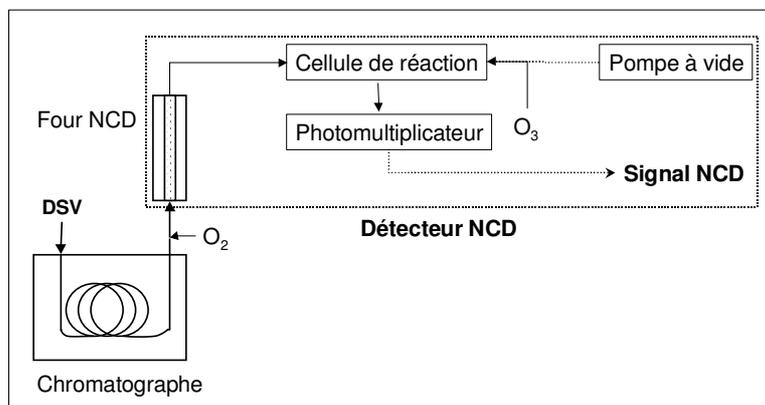
Le détecteur thermoïonique NPD (Nitrogen Phosphorus Detector) est une alternative aux détecteurs NCD pour la caractérisation des composés azotés. En effet, sa fréquence d'acquisition (100 Hz) permet d'envisager son utilisation en GC×GC. Ainsi, Ryan *et al.* [156] ont été les premiers à proposer ce couplage. Leur étude a permis d'évaluer l'impact des débits de gaz réactants (*i.e.* air et hydrogène) sur les performances analytiques du détecteur (*i.e.* limites de détection et de quantification et linéarité). Les auteurs ont montré que lorsqu'il est utilisé dans des conditions de débit optimisées, le détecteur peut être opéré sur un domaine de linéarité important (*i.e.* 4 à 5 ordres de grandeur selon les composés azotés considérés) et être jusqu'à 20 fois plus sensible qu'un détecteur à ionisation de flamme. von Mühlen *et al.* [157] ont également montré que l'utilisation d'une buse plus longue favorise le contact des analytes avec le collecteur, et par suite, la sensibilité du détecteur.

Ces deux détecteurs sont donc applicables à la GC×GC. Cependant, le détecteur NPD n'est pas équimolaire pour les composés azotés, ce qui reste un inconvénient majeur pour l'analyse de matrices complexes telles que les DSV. Ainsi, le détecteur NCD reste la solution privilégiée pour la quantification des composés azotés présents dans des produits pétroliers lourds.

Le détecteur à chimiluminescence de l'azote (NCD) fonctionne selon le principe suivant (Figure 29) : l'effluent gazeux sortant de la colonne est mélangé à de l'oxygène et est envoyé dans un tube à pyrolyse en nickel chauffé à 1050 °C. L'azote contenu dans les molécules organiques est alors converti en NO. Avant la mise en contact avec l'ozone, l'effluent passe sur un desséchant afin d'éliminer les molécules d'eau qui interfèrent avec la détection. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



La lumière émise varie du rouge à l'infrarouge. Les longueurs d'ondes correspondantes vont de 600 nm à 3000 nm avec un maximum à 1200 nm.

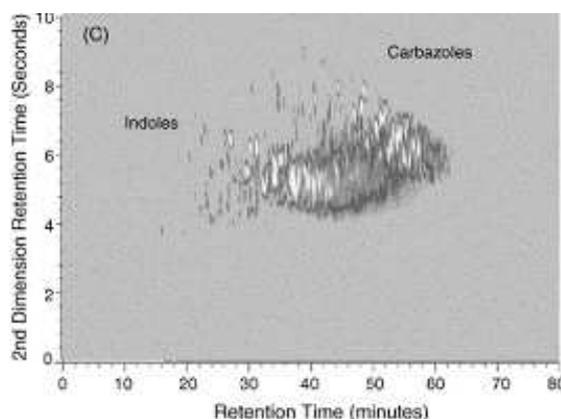


**Figure 29 : Schéma de principe d'un détecteur NCD.**

Le paragraphe suivant présente les principaux résultats de la littérature pour la spéciation de l'azote présent dans les produits pétroliers.

### 3.3.4.2 Application à l'étude des composés azotés dans les coupes pétrolières

Suite aux essais préliminaires réalisés par le groupe de Wang [155], qui a démontré que l'analyse d'une coupe gazole en GC×GC-NCD ne permet pas de discriminer les composés azotés basiques des composés azotés neutres (Figure 30), plusieurs auteurs ont utilisé les méthodes de pré-séparation entre composés basiques et neutres introduites dans le paragraphe 3.2.3.



**Figure 30 : Chromatogramme GC×GC-NCD d'une coupe gazole contenant des dérivés azotés de l'indole et du carbazole. Colonne de 1ère dimension : SPB-5 (30 m × 0,25 mm × 1,0 μm). Colonne de 2ème dimension : BPX-50 (3,0 m × 0,25 mm × 0,25 μm). Gaz vecteur : He. P = 310 kPa. T = 60 °C + 3 °C/min → 300 °C [155].**

Avec un détecteur NCD, Adam *et al.* [84] ont pu quantifier les familles azotées basiques (*i.e.* anilines, quinoléines, acridines) et neutres (*i.e.* indoles, carbazoles) dans des coupes gazoles après une optimisation des jeux de colonnes utilisés (Figure 31). L'identification des familles de composés azotés a été facilitée par le fractionnement entre composés azotés neutres et basiques réalisé par une extraction liquide/liquide. Une meilleure résolution entre les familles chimiques a alors permis d'obtenir une précision inégalée comparativement aux méthodes de GC conventionnelles.

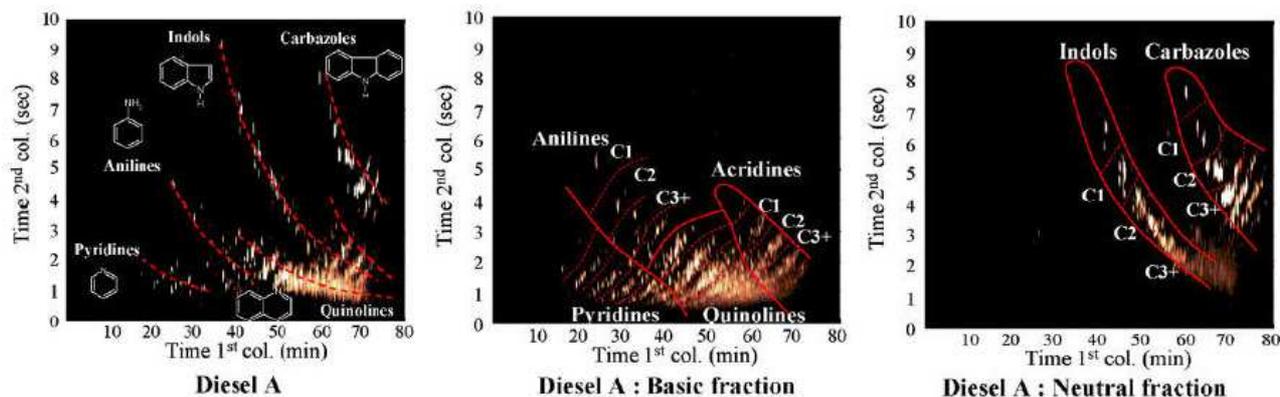


Figure 31 : Chromatogrammes GCxGC-NCD d'un gazole, de sa fraction basique et de sa fraction neutre [84].

Plus récemment, Dutriez *et al.* [158] ont utilisé une pré-séparation sur résine échangeuse d'ions similaire à celle développée par Revellin [14] afin d'obtenir une caractérisation détaillée des composés azotés basiques et neutres présents dans les DSV. Ainsi, ils ont comparé plusieurs jeux de colonnes et évalué leurs performances à l'aide de critères de séparation tels que la résolution 2D, l'asymétrie 2D, l'occupation de l'espace 2D et la capacité de production de pics 2D. Un critère de décision global a été défini et a permis de désigner la combinaison de colonnes la plus adaptée à l'étude des composés azotés dans les DSV. La méthode mise au point a montré des résultats satisfaisants sur la fraction neutre avec l'obtention d'une quantification par famille chimique et par nombre d'atomes de carbone. Cependant, les résultats sur l'analyse de la fraction basique sont moins probants (Figure 32).

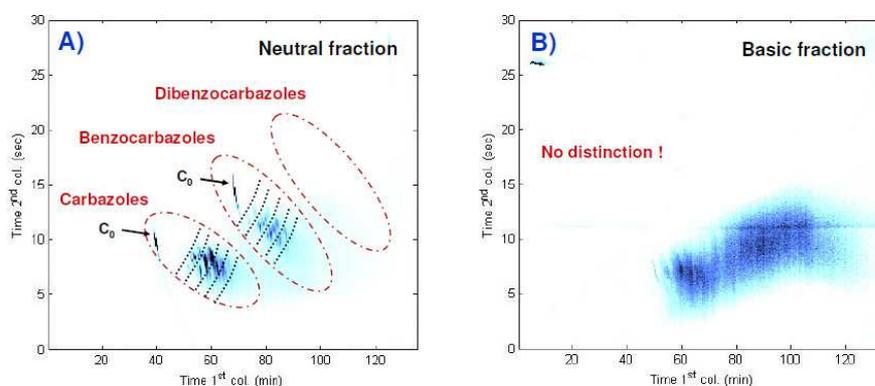
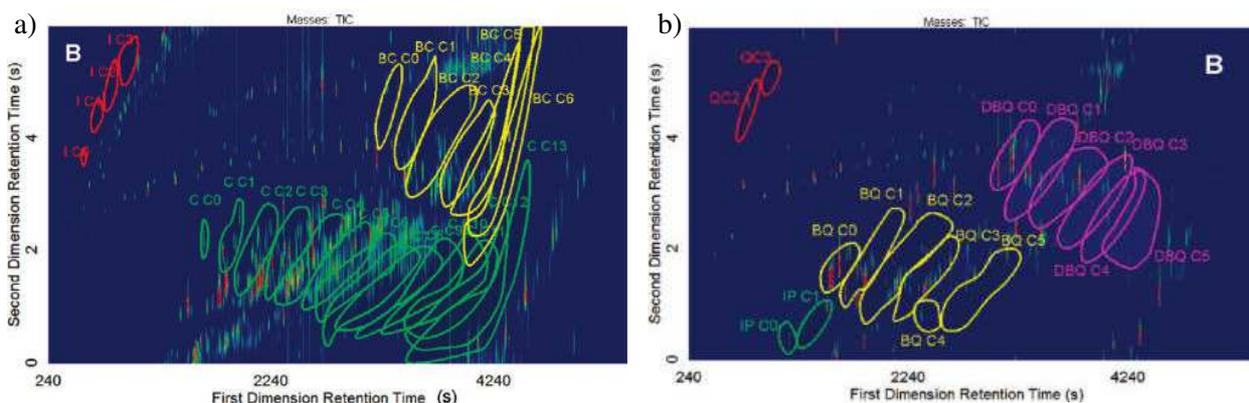


Figure 32 : Chromatogrammes GCxGC-NCD A) de la fraction neutre et B) de la fraction basique d'un DSV de distillation directe. Colonne de 1ère dimension : DB5-HT (30 m × 0,32 mm × 0,1 μm). Colonne de 2ème dimension : BPX-50 (1,5 m × 0,1 mm × 0,1 μm). Gaz vecteur : He. P = 220 kPa. T=90 °C + 3 °C/min → 360 °C [158].

Enfin, von Mühlen *et al.* [99] ont séparé les composés azotés neutres et basiques de la fraction résine d'un gazole lourd obtenue par LC préparative sur résine échangeuse d'ions. Les deux fractions ont ensuite été analysées par GCxGC-TOF/MS. Une identification précise des zones d'éluion a été effectuée par déconvolutions des chromatogrammes. Cette identification a pu être réalisée car la matrice a été réduite à la fraction résine qui est riche en hétéroéléments. Ainsi, la matrice hydrocarbonée est restreinte et les coélutions avec les composés azotés sont réduites. On peut donc déduire de cette étude que l'identification des composés azotés est plus aisée lors de l'étude de la fraction résine que lors de l'étude du DSV total. La concentration en composés azotés dans cette dernière sera,

en effet, près de 10 fois supérieure à celle du DSV initial, ce qui facilite leur caractérisation en GC×GC-TOF/MS. Cette étude a permis l'identification de 228 composés azotés dans la fraction résine d'un gazole lourd.



**Figure 33 : Chromatogrammes GC×GC-TOF/MS a) de la fraction neutre et b) de la fraction basique de la résine d'un gazole lourd. IC : alkyle-indole, CC : alkyle-carbazole, BCC : alkyle-benzocarbazole, QC : alkyle-quinoléine, IP : indène-pyridine, BQC : alkyle-benzoquinoléine et DBQC : alkyl-dibenzoquinoléine [99].**

Les différents résultats de la littérature mettent en avant l'intérêt de la GC×GC-HT pour l'étude d'échantillons complexes tels que les DSV. L'étude des composés hétéroatomiques nécessite l'utilisation de la GC×GC-HT associée à des détecteurs spécifiques des hétéroéléments et/ou à des techniques de pré-fractionnement. Cette technique analytique devrait nous permettre d'obtenir des résultats quantitatifs détaillés. Néanmoins, le recours à la spectrométrie de masse semble incontournable dans le but d'obtenir des identifications en l'absence de composés étalons disponibles. Le paragraphe suivant présente une technique de spectrométrie de masse hautement résolutive permettant une identification par formule brute pour les matrices complexes telles que les DSV.

### 3.4 FT-ICR/MS

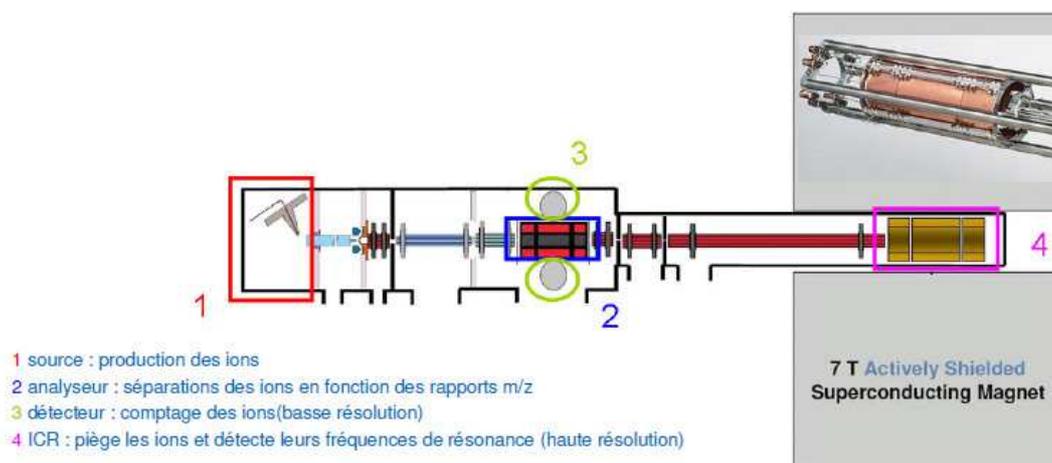
La spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FT-ICR/MS) s'impose depuis quelques années comme une technique incontournable pour l'analyse des coupes pétrolières complexes. Ainsi, une étude a déjà permis une identification CHONS (*i.e.* carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre) de plus de 20000 constituants organiques du pétrole [159]. Diverses informations sont déductibles des formules chimiques obtenues à partir des analyses FT-ICR/MS : le nombre d'hétéroéléments, le nombre d'insaturations et le degré d'alkylation.

Pour l'étude de matrices complexes, cette technique ne permet pas de fournir directement des données quantitatives [160]. En effet, l'abondance relative n'est pas uniquement liée à la concentration mais aussi à l'efficacité de l'ionisation du produit. Ainsi, une quantification fiable ne peut être obtenue qu'à partir d'un étalonnage interne réalisé avec un étalon deutéré pour chaque molécule ce qui complique l'étude quantitative des produits pétroliers tels que les DSV. Cependant, cette technique est complémentaire de la GC×GC et la combinaison des résultats obtenus à partir de ces deux techniques permettrait d'obtenir une caractérisation détaillée des composés soufrés et azotés présents dans les DSV [161, 162].

Dans un premier temps, le principe de cette technique est présenté. Puis, les principaux travaux de la littérature pour l'étude des composés soufrés et azotés présents dans les produits pétroliers par FT-ICR/MS sont exposés.

### 3.4.1 Principe

Le principe de la spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FT-ICR/MS) est basé sur la mesure des fréquences de résonance des ions dans un piège ionique au sein d'un fort champ magnétique [163]. La FT-ICR/MS fournit une mesure des masses exactes avec une erreur inférieure au ppm ce qui permet d'accéder à la formule brute et donc aux nombres d'insaturations des composés. Les appareillages hybrides sont constitués d'une source d'ionisation, d'un premier analyseur en masse de type piège à ion linéaire (LIT) et d'une ligne de transfert conduisant les ions du premier analyseur jusqu'à la cellule à résonance cyclotronique ionique (ICR) qui se trouve au centre d'un aimant supraconducteur (Figure 34).



*Figure 34 : Schéma du spectromètre de masse ThermoScientific LTQ-FT-Ultra.*

Dans un spectromètre de masse, la source d'ionisation est la partie de l'appareil où sont créés les ions avant d'être envoyés dans l'analyseur dans lequel ils seront séparés en fonction de leurs rapports  $m/z$ . Les sources d'ionisation utilisées sur ce type de spectromètre de masse fonctionnent à pression atmosphérique et permettent une ionisation douce. En fonction de la nature des composés pétroliers à analyser, différentes techniques peuvent être employées. Parmi les modes d'ionisation existants, il est possible de citer :

- l'Electrospray (ESI) pour l'analyse des composés polaires.
- l'Atmospheric Pressure Chemical Ionisation (APCI) pour les molécules moins polaires et non thermolabiles.
- l'Atmospheric Pressure PhotoIonisation (APPI) pour l'analyse des hydrocarbures aromatiques et hétéroatomiques.
- l'Atmospheric Solids Analysis Probe (ASAP) pour l'analyse des solides volatilisables.

La source d'ionisation Electrospray est une technique très performante pour l'étude des hétéroéléments présents dans les produits pétroliers grâce à son incapacité à ioniser les hydrocarbures [164-178]. En effet, cette technique a permis l'identification de milliers de composés polaires à partir d'un unique spectre de masse. De plus, les produits pétroliers peuvent être analysés en s'affranchissant des étapes de pré-concentration et/ou pré-fractionnement nécessaires lors de l'utilisation de techniques chromatographiques. Ainsi, nous verrons comment

cette source d'ionisation a été utilisée au cours de la thèse dans le but d'étudier les composés soufrés et azotés d'intérêt pour notre étude. De ce fait, nous ne présentons ici que le principe de cette source (Figure 35).

L'ionisation se déroule en phase liquide à pression atmosphérique. Il s'agit donc d'un mode d'ionisation doux qui permet d'éviter la fragmentation des ions formés. Elle est adaptée à l'analyse de molécules fragiles ou de très hautes masses grâce à la formation d'ions multichargés. Cette technique est donc l'une des plus utilisées pour l'analyse des composés polaires protonables ou déprotonables. La solution passe dans un capillaire à un débit de l'ordre du  $\mu\text{L}/\text{min}$ . A sa sortie, l'action combinée d'un gaz de nébulisation et d'un champ électrique forme un fin brouillard (ou *spray*) de gouttelettes constituées des molécules de l'échantillon et du solvant. Un gaz de désolvatation évapore le solvant et diminue alors la taille des gouttelettes. Lorsque la force engendrée par les répulsions coulombiennes, dues aux nombreuses charges, surpasse la tension de surface de la gouttelette, celle-ci éclate en cascade jusqu'à ce qu'il n'y ait plus qu'une seule molécule mono ou multichargée dans la nanogoutte. Enfin, le gaz de désolvatation permet l'élimination des dernières molécules de solvant. En fonction de l'affinité protonique et du nombre de sites pouvant les accepter, les ions obtenus seront mono ou multichargés [179].

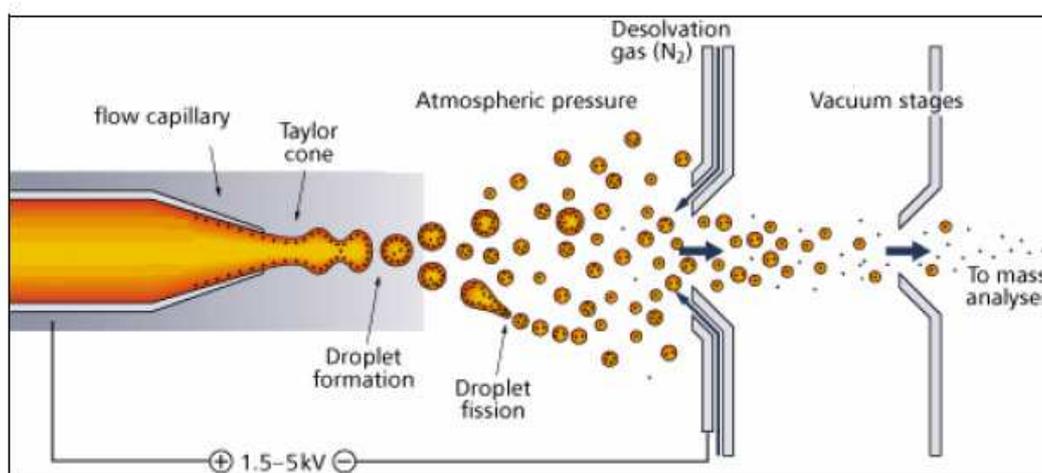


Figure 35 : Schéma de fonctionnement de la source electrospray (d'après la Royal Society of Chemistry).

Un appareillage de FT-ICR/MS hybride comporte deux analyseurs indépendants : le LIT (piège à ion linéaire) et la cellule ICR qui se trouve au sein de l'aimant supraconducteur.

Le piège à ion linéaire est un quadripôle linéaire qui peut fonctionner indépendamment de la cellule ICR et offre des capacités de fragmentations successives donnant accès à des informations structurales (*i.e.*  $\text{MS}^n$ ). Il a aussi pour rôle fondamental la préparation, la régulation du nombre et l'injection des ions à analyser dans la cellule ICR.

En mode FT, le piège à ion linéaire permet l'injection de paquets d'ions qui sont alors conduits jusqu'à la cellule ICR par un système de lentilles et de multipôles. Comme dans le LIT, il est nécessaire de piéger les ions. Pour cela, la cellule ICR comporte également une lentille à son entrée dont le potentiel est variable afin de laisser entrer les ions dans un premier temps, puis de les confiner dans un second temps. L'optimisation des paramètres expérimentaux est donc importante pour observer les ions.

En entrant dans la cellule ICR, les ions sont soumis au champ magnétique de l'aimant supraconducteur où ils subissent une force de Lorentz qui entraîne un mouvement circulaire autour de l'axe parallèle au champ magnétique dont la vitesse angulaire de rotation est indépendante de la vitesse initiale. Ce mouvement est appelé mouvement cyclotronique et sa fréquence dépend du champ magnétique et du rapport masse sur charge de l'ion. La mesure de cette fréquence permet donc la détermination du rapport m/z. Avant d'effectuer la mesure, il est nécessaire d'obtenir une population d'ions avec un mouvement d'ensemble cohérent, c'est à dire, avec la même orbite et la même phase. Pour cela, l'application d'une tension sur les plaques d'excitation de la cellule crée un champ électrique qui excite les ions de façon à ce qu'ils soient dans un état cohérent. La rotation cohérente des ions sur une orbite large crée alors un courant induit sur les plaques de détection. Un interférogramme des fréquences de rotation/résonance des espèces présentes dans la cellule est alors obtenu et permet, grâce à la transformée de Fourier, d'avoir un spectre de magnitude des fréquences et, comme celles-ci sont dépendantes du rapport m/z, d'obtenir un spectre de masse.

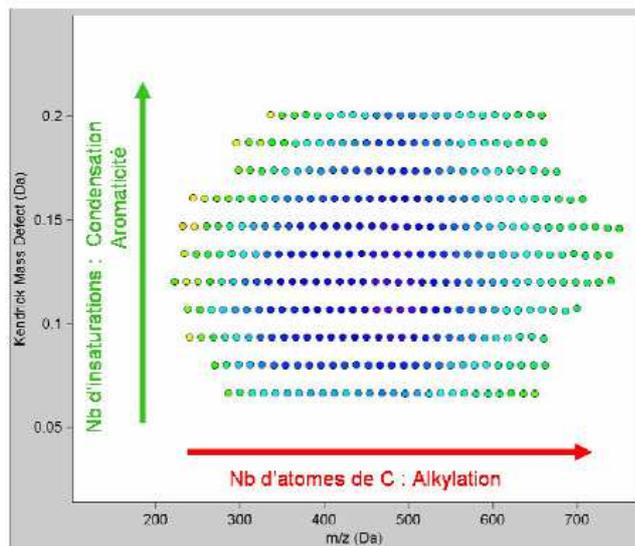
Les mélanges étudiés étant complexes, le spectre de masse est riche en informations et fait apparaître une dizaine de milliers d'ions. Il est donc indispensable de structurer cette information pour en extraire des données synthétiques sur les types de composés. Ainsi, les composés sont classés par nombre d'atomes de carbone, fonctionnalités chimiques ou composition hétéroatomique. Le concept proposé par Kendrick [180, 181], qui utilise la répétition du groupement -CH<sub>2</sub> (masse 14,01565 u) dans les produits pétroliers (*i.e.* variation du degré d'alkylation) pour définir la masse de Kendrick, permet de structurer les informations obtenues (Équation 1):

$$KendrickMass = (MasseMesurée) \times \frac{14}{14,01565} \quad \text{Eq. 1}$$

La normalisation de la masse du groupement -CH<sub>2</sub> à un nombre entier permet de calculer le défaut de masse (*i.e.* partie décimale de la masse mesurée) de Kendrick (*Kendrick Mass Defect* (KMD)) comme étant la différence de l'entier le plus proche de la valeur de la masse de Kendrick et la valeur de cette dernière (Équation 2) :

$$KMD = \text{INT}(Kendrick Mass) - Kendrick Mass \quad \text{Eq. 2}$$

Ce traitement permet d'isoler les composés par famille chimique et d'obtenir alors un diagramme de Kendrick sur lequel chaque point correspond à un composé qui est classé en fonction de son rapport m/z et de son défaut de masse de Kendrick. Cela permet donc de classer les ions observés en fonction d'informations moléculaires associées à la formule brute que sont le degré d'alkylation et le nombre d'insaturation (ou l'aromaticité). Des composés ayant le même nombre d'insaturations, d'hétéroéléments, de noyaux aromatiques, de doubles liaisons, mais ayant un nombre différent de groupements -CH<sub>2</sub> auront alors le même défaut de masse (KMD). Ce traitement est effectué automatiquement à l'aide du logiciel "Kendrick Inside" développé à IFP Énergies nouvelles (Figure 36) [182].



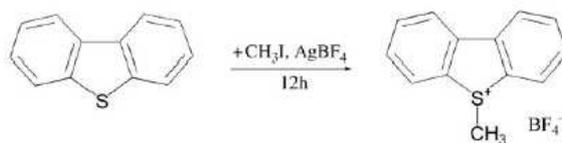
**Figure 36 : Diagramme de Kendrick type obtenu à partir du traitement des données par le logiciel Kendrick Inside.**

Les données issues du logiciel peuvent également être traitées afin d'obtenir une représentation par nombre d'atomes de carbone et par nombre d'insaturations (*i.e.* Double Bond Equivalent DBE). Le DBE est calculé à partir des formules chimiques de type  $C_cH_hO_oN_nS_s$  à partir de l'équation :  $DBE = c - h/2 + n/2 + 1$  [183]. Ces informations permettent de tracer des diagrammes qui relient l'abondance relative des composés du spectre de masse à leur nombre d'insaturations et à leur nombre d'atomes de carbone. Néanmoins, ces informations ne permettent pas de définir précisément la structure moléculaire des composés. En effet, on peut attribuer plusieurs structures moléculaires à partir d'une même formule chimique.

Les paragraphes suivants introduisent les études de la littérature sur la spéciation du soufre et de l'azote présents dans les produits pétroliers par FT-ICR/MS.

### 3.4.2 Spéciation du soufre

De nombreuses équipes ont étudié les composés soufrés par ESI FT-ICR/MS et ont constaté que la méthylation des composés soufrés est nécessaire en ESI(+) FT-ICR/MS [80, 184-187]. En effet, les composés soufrés étant peu polaires, une étape de dérivation est indispensable pour obtenir une détection optimale en Electrospray (ESI). Muller *et al.* [80] ont méthylyé des composés soufrés relativement peu polaires tels que les composés thiophéniques (Figure 37). L'analyse ESI(+) FT-ICR/MS a mis en évidence une présence majoritaire des composés monosoufrés [78, 80]. Les composés multisoufrés sont quant eux détectés avec une faible abondance [80]. Cette faible abondance sur le spectre de masse ne permet toutefois pas de conclure sur la teneur de ces composés dans l'échantillon pétrolier analysé. Les hypothèses d'une moins bonne réactivité à l'ionisation ou d'un coefficient de réponse plus faible des molécules ne peuvent donc pas être exclues sans l'étude de composés modèles.



**Figure 37 : Méthylation du dibenzothiophène [80].**

En 2007, Purcell *et al.* [186] ont démontré que la sélectivité de la méthylation envers les composés soufrés fortement aromatiques (*i.e.* nombre d'insaturation > 10) est faible. Cependant, en 2009, Panda *et al.* [184] ont étudié la méthylation et la phénylation des composés soufrés, puis ont analysé ces composés *via* l'utilisation de diverses sources d'ionisation. Leurs résultats ont mis en évidence que l'étape de dérivation est fiable et que les différences d'abondance relative entre les familles chimiques sont dues au mode d'ionisation utilisé.

### 3.4.3 Spéciation de l'azote

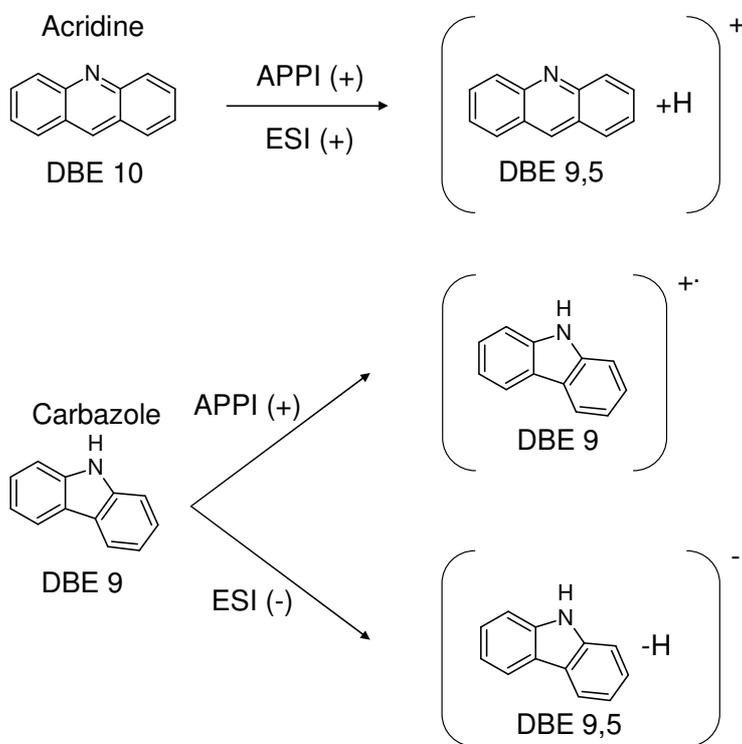
La FT-ICR/MS permet l'identification des composés azotés présents dans un mélange complexe. La différenciation entre les composés azotés neutres et basiques est possible par cette technique. Les propriétés physiques de ces deux types de composés étant différentes, ils peuvent être discriminés par un choix adéquat de la source d'ionisation et de ses paramètres de fonctionnement. Dans un premier temps, une discussion sur les sources d'ionisation adaptées à l'étude des composés azotés présents dans les DSV est menée à partir des données de la littérature. Puis, un état de l'art sur l'utilisation de la FT-ICR/MS pour la spéciation de l'azote dans les coupes pétrolières est exposé afin de pouvoir discuter de l'applicabilité de cette technique pour l'étude des composés azotés présents dans les DSV.

#### 3.4.3.1 Sources d'ionisation permettant l'analyse des composés azotés

L'avantage principal de la spectrométrie de masse haute résolution réside dans sa capacité à analyser un échantillon complexe sans nécessiter de séparation préalable. Selon Purcell *et al.* [188], la source d'ionisation ESI permet de distinguer les composés azotés basiques et neutres suivant leur réponse dans le mode positif ou dans le mode négatif. Plusieurs études ont montré que les composés azotés neutres peuvent se déprotoner et répondent, de ce fait, en ESI négatif tandis que les composés azotés basiques se protonent et répondent en ESI positif (Figure 38). Ensuite, la source d'ionisation APPI peut distinguer les composés azotés neutres des composés azotés basiques suivant le nombre d'électrons des ions produits par les deux familles en mode positif. Plusieurs études ont mis en avant le fait que les composés azotés neutres forment des ions radicalaires en perdant un électron ce qui leur prodigue une valeur de DBE entier tandis que les composés azotés basiques forment des ions protonés qui répondent avec une valeur de DBE demi-entier (Figure 38). Purcell *et al.* [188] ont comparé ces deux modes d'ionisation pour l'analyse des composés azotés. Tout d'abord, la température d'utilisation est la principale différence entre ces deux sources d'ionisation. En effet, l'ESI est opérée à température ambiante tandis que l'APPI s'effectue à des températures supérieures à 300 °C, ce qui peut conduire à la fragmentation de composés thermolabiles. En outre, le toluène est couramment utilisé comme solvant dopant en APPI ce qui peut conduire à la production de cations radicaux et entraîner des réactions en phase gazeuse. De part ces informations, l'ESI semble être une méthode d'ionisation plus douce qui produit uniquement des ions moléculaires, ce qui est plus adapté à

notre étude. Cependant, un choix judicieux des conditions d'analyses en APPI permet de s'affranchir des fragmentations indésirables [188].

La spéciation des composés azotés peut être effectuée à partir d'un seul spectre de masse obtenu en APPI(+) ou à partir de deux spectres de masses obtenus respectivement en ESI(+) (azotés basiques) et en ESI(-) (azotés neutres) [188].



**Figure 38: Mécanismes d'ionisation en ESI et APPI pour l'acridine (composé azoté basique) et le carbazole (composé azoté neutre) [188].**

Cependant, Rey *et al.* [189] se sont également appliqués à comparer les différents modes d'ionisation permettant d'identifier indépendamment les composés azotés basiques et neutres. Ainsi, ils ont noté que les composés azotés neutres sont visibles en ESI(+) mais avec un signal équivalent à celui du bruit. De ce fait, les composés azotés basiques sont détectés sélectivement en ESI(+) avec une sensibilité comprise entre 0,1 et 10 nmol/L. Par ailleurs, les résultats obtenus en APPI ont montré que les deux types de composés forment des ions  $\text{MH}^+$  et  $\text{M}^+$  et qu'ils sont, de ce fait, difficilement différenciables. Cependant, en APPI(-), cette tendance est moins marquée et permet de détecter sélectivement les composés azotés neutres avec une sensibilité comprise entre 0,05 et 1  $\mu\text{mol/L}$  ce qui est bien moins sensible que les analyses en ESI.

Ainsi, plusieurs méthodes d'ionisation semblent adaptées à l'étude sélective des composés azotés neutres et basiques présents dans les matrices pétrolières. Le Tableau 2 regroupe les résultats obtenus à partir de la littérature.

**Tableau 2 : Tableau récapitulatif des réponses des composés azotés avec les deux sources d'ionisation [189].**

	Composés azotés basiques	Composés azotés neutres
ESI(+)	++	+
ESI(-)	-	++
APPI(+)	++	++
APPI(-)	+	++

### 3.4.3.2 Analyse de produits pétroliers et de leurs effluents d'hydrotraitement par FT-ICR/MS

La FT-ICR/MS a été utilisée par de nombreux auteurs dans le but de recueillir principalement des données qualitatives telles que le degré d'alkylation et le degré d'aromaticité des molécules présentes dans les produits pétroliers [165, 181]. Plusieurs équipes ont, d'ailleurs, utilisé ces informations afin de comparer les composés azotés présents dans les charges et les effluents d'hydrotraitement pour identifier les composés inhibiteurs et réfractaires dans le but d'améliorer la compréhension de ce procédé de conversion [169, 190-194].

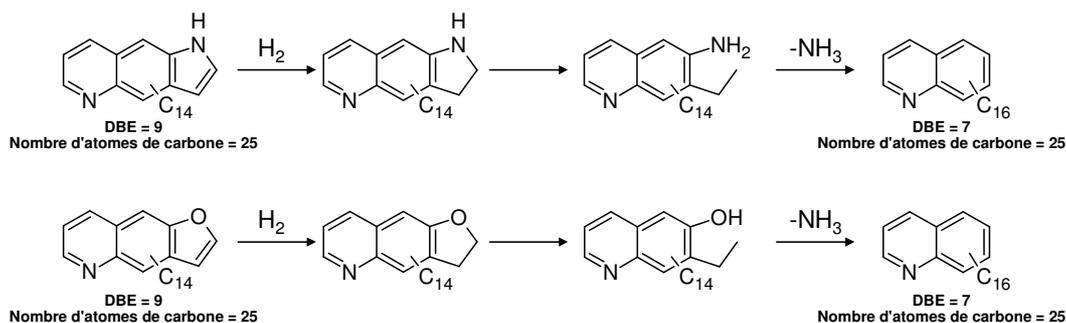
Klein *et al.* [169] ont analysé une huile brute qu'ils ont distillée en sept coupes étroites. La coupe étroite analysée, qui correspond à l'intervalle de distillation 483-504 °C, a ensuite été hydrotraitée à 385 °C. Ces deux échantillons (*i.e.* charge et effluent) ont été, par la suite, analysés par ESI(+) et ESI(-) FT-ICR/MS. Leur étude a mis en évidence que les composés les plus réfractaires à l'hydrotraitement sont ceux contenant un seul atome d'azote qu'il soit de type pyrrolique ou pyridinique. De plus, cette équipe a mis en évidence que les composés contenant un atome de soufre et un atome d'oxygène étaient présents dans la charge mais pas dans l'effluent hydrotraité. Par ailleurs, les composés contenant plus d'un hétéroélément sont quasiment tous éliminés au cours de l'hydrotraitement. Ces observations sont en accord avec les travaux de Qian *et al.* [195] qui supposaient que les composés contenant plus d'un hétéroélément possèdent des cycles hétéroatomiques externes qui sont moins encombrés ce qui facilite l'adsorption sur les sites actifs des catalyseurs et ainsi, leur hydrogénolyse en comparaison avec les composés mono azotés. De même, les composés de faible aromaticité ou alkylation sont éliminés préférentiellement lors de l'hydrotraitement.

Fu *et al.* [191] ont analysé une coupe étroite (483-504 °C) d'une huile brute de sable bitumineux et son effluent hydrotraité en utilisant différentes sources d'ionisation (*i.e.* ionisation électronique, désorption par effet de champ et Electrospray) dans le but d'analyser les composés contenant de l'azote, du soufre et de l'oxygène et de déterminer ainsi les espèces les plus réfractaires à l'hydrotraitement. Leurs conclusions rejoignent celles de Klein *et al.* [169].

Kekäläinen *et al.* [192] ont mené une étude similaire par ESI(+) et ESI(-) sur des gazoles afin d'étudier l'efficacité de l'hydrotraitement et ainsi de déterminer les composés réfractaires, éliminés et créés par ce procédé de conversion. Pour les composés basiques, la famille chimique majoritaire est la famille N<sub>1</sub> que ce soit dans le gazole initial ou dans le gazole hydrotraité. Cette observation met en évidence le caractère réfractaire des composés azotés basiques. Par ailleurs, les espèces basiques à l'exception de la famille O<sub>1</sub>S<sub>1</sub> présentes dans le gazole contenant plus d'un hétéroélément ont été éliminées par l'étape d'hydrotraitement. De même, la famille chimique

majoritaire identifiée en ESI(-) est la famille  $N_1$  pour les deux échantillons. Par ailleurs, les composés contenant plus d'un hétéroélément n'ont pas été entièrement éliminés par l'HDT mais les intensités obtenues sont très faibles.

Récemment, Chen *et al.* [193] ont effectué une comparaison entre les composés azotés présents avant et après hydrotraitement sur une huile de schiste par ESI(+) et ESI(-) FT-ICR/MS. Leur principale observation est que les composés mono azotés présents dans l'huile de schiste hydrotraitée s'étendent sur une plus large plage en terme d'aromaticité et d'alkylation que pour l'huile de schiste non-hydrotraitée. Ils suggèrent que les composés mono-azotés présents dans l'huile de schiste hydrotraitée qui ne sont pas présents dans l'huile initiale proviennent de l'hydrogénation de composés contenant un ou plusieurs hétéroéléments (Figure 39).



**Figure 39 : Mécanismes d'hydrogénation des composés de type  $N_2$  et  $N_1O_1$  en composés de type  $N_1$  [193].**

Par ailleurs, Oro *et al.* [194] ont comparé les composés azotés présents dans un gazole lourd et trois de ses effluents d'hydrotraitement utilisant des catalyseurs différents. Leur étude n'a pas montré de différences significatives sur l'efficacité des différents catalyseurs du fait de l'aspect uniquement qualitatif de l'étude.

Enfin, Zhang *et al.* ont étudié des huiles désasphaltées et leurs effluents d'hydrotraitement par ESI FT-ICR/MS [196]. Cette étude leur a permis de classer les composés monoazotés suivant leur réactivité en HDN. Ainsi, les composés polyaromatiques possédant des chaînes alkyles courtes sont plus aisément convertis que des composés azotés contenant de longues chaînes alkyles.

Ces différentes études montrent la pertinence de l'ESI(+) et l'ESI(-) FT-ICR/MS pour l'étude des composés azotés dans les produits pétroliers et leurs effluents d'hydrotraitement.

### 3.5 Conclusions et démarche méthodologique

Plusieurs verrous scientifiques et techniques liés à l'étude des composés soufrés et azotés présents dans les DSV ont été identifiés grâce à cet état de l'art et une démarche méthodologique a été proposée afin de lever ces verrous :

- **Caractérisation des fractions résines de DSV par GC×GC-HT**

L'utilisation de techniques hautement résolutive telles que la GC×GC-HT est essentielle pour obtenir une caractérisation des DSV. Les travaux de la littérature montrent que l'élution totale de la fraction résine de deux DSV n'est pas obtenue par GC×GC-HT. Une optimisation des conditions opératoires est donc nécessaire pour

adapter cette technique analytique à l'étude des DSV. L'utilisation de colonnes chromatographiques de ratio de phases élevé et d'un injecteur *on-column* sont des voies d'amélioration. Cette première étape est un pré-requis essentiel avant d'envisager l'utilisation de cette technique analytique pour caractériser les composés soufrés et azotés présents dans les DSV.

Cette étude nécessite un pré-fractionnement des DSV étudiés afin de pouvoir se focaliser sur l'élution totale de la fraction résine qui est la fraction la plus polaire du DSV. La technique utilisée est la LC préparative qui reste la méthode de référence IFP Énergies nouvelles. Néanmoins, la littérature montre que les fractions résines sont sensibles à l'air et à la lumière : l'évaluation de la durée de conservation et du mode de stockage de ces dernières est donc primordiale. Une étude dans le temps sur deux fractions résines d'origine différente sera donc effectuée par chimiluminescence et par ATR-IR afin d'évaluer cette durée de conservation.

- **Caractérisation des composés soufrés présents dans les DSV**

Plusieurs techniques analytiques sont disponibles pour parvenir à la caractérisation des composés soufrés présents dans les DSV. La GC×GC-HT-SCD permet l'obtention de résultats quantitatifs détaillés. Néanmoins, les conditions opératoires sont à optimiser afin de s'assurer de l'élution des composés les plus lourds et les plus polaires. Ces résultats pourront être combinés à ceux obtenus par ESI(+) FT-ICR/MS après méthylation des composés soufrés. En effet, cette technique a montré sa pertinence pour l'obtention de données qualitatives par famille chimique et par nombre d'atomes de carbone sur des matrices complexes.

- **Caractérisation des composés azotés présents dans les DSV**

La littérature met en avant la pertinence des méthodes de pré séparation entre composés azotés neutres et basiques en amont des analyses GC×GC pour simplifier la matrice d'étude. Les techniques de séparation solide/liquide sont des méthodes longues qui ne permettent pas de couplages en ligne avec la GC×GC. Notre étude s'oriente donc vers des techniques séparatives par chromatographie et, en particulier, par SFC qui permettraient un couplage en ligne avec la GC×GC. Pour cela, un *screening* de colonnes chromatographiques polaires remplies est nécessaire pour mettre en place une méthode de séparation entre les composés azotés neutres et basiques. De même, de nombreux auteurs recommandent l'utilisation d'un détecteur spécifique de l'azote pour améliorer la sélectivité de la GC×GC, tout particulièrement le détecteur NCD qui est équimolaire pour tous les composés azotés. Ainsi, le but de notre étude est de développer un couplage SFC-GC×GC-NCD. Par ailleurs, l'ESI FT-ICR/MS permet d'obtenir des résultats qualitatifs détaillés pour l'étude des composés azotés de matrices pétrolières lourdes en s'affranchissant d'une étape de pré-séparation entre composés azotés neutres et basiques. Des résultats semi quantitatifs pourraient même être obtenus en mettant en place un dopage des échantillons à l'aide d'un étalon interne. La combinaison des résultats obtenus *via* ces deux techniques analytiques devrait nous permettre d'identifier les composés azotés réfractaires des étapes d'HDT.

L'objectif de la thèse est de parvenir à identifier les composés azotés et soufrés qui sont réfractaires aux réactions d'HDT. Ainsi, les différentes techniques analytiques mises en place pendant la thèse seront utilisées pour étudier différents couples charge/effluents d'HDT. Les résultats seront alors exploités dans le but de comparer différents catalyseurs et de fournir des données d'entrée aux procédés pour améliorer ce procédé de conversion des

DSV. La partie suivante détaille les dispositifs expérimentaux utilisés et/ou développés au cours de la thèse ainsi que les mélanges tests et les couples charge/effluents étudiés.

## **Partie B : Matériels et Méthodes**



## 4 Dispositifs expérimentaux

---

L'objectif de cette partie est d'introduire les différentes techniques analytiques qui ont été développées et/ou utilisées au cours de cette thèse.

### 4.1 SAR par chromatographie en phase liquide préparative

Cette technique a été appliquée dans le but de recueillir les fractions résines des DSV. Ces fractions ont été utilisées dans les premiers travaux de thèse afin de s'assurer que les techniques de GC×GC sont applicables à l'étude des DSV.

La méthode de référence IFP Énergies nouvelles utilise une colonne (1 m, 3/8", 7,75 mm) de silice/alumine (granulométrie silice : 75 - 150  $\mu\text{m}$ , granulométrie alumine : 60 - 260  $\mu\text{m}$ ) ainsi qu'un gradient de solvants de polarité croissante pour récupérer trois fractions : saturée, aromatique et résine. 1,8 g de DSV sont dilués dans 10 mL d'heptane puis 4,6 mL de cette solution sont injectés. Une pompe Waters 515 HPLC (Guyancourt, France) permet de contrôler le débit (2 mL/min) et le gradient de solvants pour l'élution successive des trois fractions. La fraction saturée est éluée en 37 minutes à l'aide de n-heptane. Puis, un mélange n-heptane/toluène (2/3:1/3 v:v) permet d'éluer la fraction aromatique en 3 heures. Enfin, un mélange toluène/méthanol/dichlorométhane (1/3:1/3:1/3 v:v) permet l'élution de la fraction résine en 1 heure. Les temps de coupure sont fixes dans la méthode utilisée par IFP Énergies nouvelles. Les quantités de fractions récupérées n'excèdent pas quelques centaines de milligrammes. La répétabilité de la méthode est de +/- 1,5 % m/m sur chacune des fractions.

### 4.2 Spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée

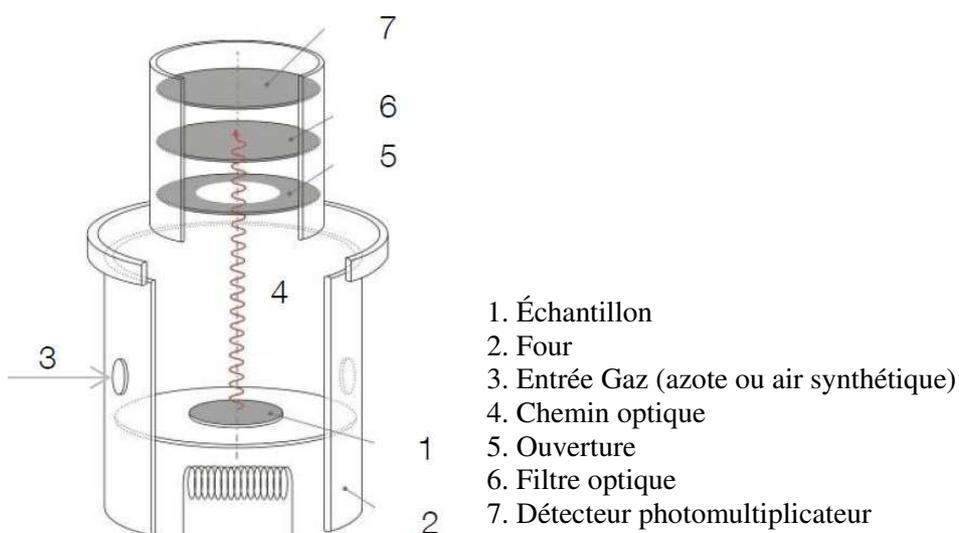
Cette technique a été utilisée afin de vérifier la stabilité des fractions résines recueillies par SAR et de déterminer le mode et la durée de conservation de ces échantillons.

Les analyses de spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-IR) ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre ThermoOptek (Nicollet FT-IR Nexus, Montigny-le-Bretonneux, France) équipé d'un détecteur de type Deuterated Triglycine Sulfate (DTGS). L'accessoire de réflexion utilisé est le Golden-Gate chauffant (30°C) pointe diamant type IIa. L'onde IR évanescente sonde les échantillons sur une épaisseur de 2  $\mu\text{m}$ . La technique IR en ATR monoréflexion permet d'analyser de faibles quantités d'échantillon (quelques milligrammes) sans préparation préalable. Cette méthode peut être mise en œuvre sur des échantillons solides, liquides ou se présentant sous la forme de films de polymères. La pénétration du rayonnement IR étant faible dans les échantillons, cette technique permet de caractériser des objets à forts coefficients d'extinction. Le cristal utilisé dans l'accessoire Golden Gate étant le diamant, il n'est pas possible d'obtenir d'informations pour des nombres d'onde inférieurs à 600  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.3 Chimiluminescence

Ces analyses ont été sous traitées auprès d'ACL Instruments (Kerzers, Suisse) afin de vérifier la stabilité des fractions résines recueillies par SAR et de déterminer le mode et la durée de conservation de ces échantillons.

L'appareillage développé par ACL Instruments (Single channel 110 instrument configuration, Instrument nr. 199) permet de suivre l'oxydation des échantillons. Un schéma simplifié de l'appareillage est représenté sur la Figure 40. Un premier test sur cet appareil permet d'obtenir des informations sur la stabilité de l'échantillon en présence d'une atmosphère oxydante (*i.e.* oxygène) et de chaleur. Il est effectué sous atmosphère oxydante (30 mL/min). La programmation du four est initiée par un palier de 10 minutes à 25 °C, puis une rampe de température de 1 °C/min est suivie jusqu'à 200 °C. Enfin, le palier final est maintenu 10 minutes. Un second test permet de suivre la décomposition des hydroperoxydes présents dans les échantillons. Il s'effectue sous atmosphère inerte (60 mL/min, azote). La programmation du four est initiée par un palier de 10 minutes à 25 °C, puis une rampe de température de 1,94 °C/min est appliquée jusqu'à 200 °C. Enfin, le palier final est maintenu 10 minutes.



**Figure 40 : Schéma simplifié des constituants de l'appareillage de chimiluminescence (ACL instruments).**

## 4.4 Distillation simulée par chromatographie en phase gazeuse

Cette technique a été utilisée dans le but d'évaluer les capacités de la GC×GC à éluer tous les composés présents dans les résines de DSV.

La distillation simulée obtenue par chromatographie en phase gazeuse (GC-SimDist) a été développée à IFP Énergies nouvelles à partir de la méthode ASTM D2887. Le chromatographe utilisé pour ces analyses est un Agilent HP 6890 GC (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) muni d'un injecteur *on-column* (volume d'injection : 1 µL) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). La température initiale de l'injecteur *on-column* est de 80 °C puis une rampe de température de 50 °C/min est suivie jusqu'à 390 °C. Le four chromatographique est programmé de 35 °C à 390 °C avec une rampe de 10 °C/min suivie d'un palier final de 14 minutes. La température du détecteur FID est fixée à 400 °C et les débits d'hydrogène, d'air et d'hélium sont respectivement de 35 mL/min, 400 mL/min et 35 mL/min. Cette analyse utilise une colonne apolaire métallique CP-SimDist UltiMetal 10 m × 0,53 mm × 0,53 µm (Varian, Agilent Technologies, Santa Clara, USA). Un débit constant de 10 mL/min est fixé pour le gaz vecteur (Hélium). La courbe de distillation est calculée par le logiciel ChromDis (Gecil Process, Saint-Cyr-au-Mont-d'or, France). La reproductibilité de la méthode est de +/- 5 °C.

## 4.5 Chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle

Ces méthodes ont été développées au cours de la thèse dans le but de parvenir à une caractérisation détaillée des composés hétéroatomiques présents dans les DSV.

Le chromatographe utilisé pour les analyses GC×GC est un GC 6890 (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) adapté en interne à la GC×GC avec un modulateur cryogénique à double jets de CO<sub>2</sub>. Il est constitué d'un injecteur *on-column* (volume d'injection : 1 µL) programmable en température (90 °C à 400 °C avec une rampe de 100 °C/min), d'un four avec programmation de température (90 °C à 370 °C avec une rampe de 2 °C/min). Le chromatographe a été adapté pour effectuer une modulation cryogénique. La modulation est assurée par un automate développé à IFP Énergies nouvelles et contrôlée par ordinateur. Le logiciel HP Chem (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) permet le pilotage de l'appareillage et l'acquisition du signal du détecteur. Le traitement des données GC×GC est effectué à l'aide du logiciel 2DChrom.

Ce montage a été utilisé pour l'analyse des composés hydrocarbonés, soufrés et azotés présents dans les DSV. Les conditions opératoires sont présentées dans le Tableau 3.

**Tableau 3 : Conditions opératoires de la GC×GC.**

	Jeu de colonnes	Débit He (mL/min)	P <sub>mod</sub> (s)	Détecteur
<b>Hydrocarbures</b>	<sup>1</sup> D : DB1-HT <sup>a</sup> 10 m × 0,53 mm × 0,15 µm	3,0	20	FID
	<sup>2</sup> D : BPX-50 <sup>b</sup> 0,5 m × 0,2 mm × 0,05 µm			Température : 400 °C Hydrogène : 35 mL/min Air : 400 mL/min Hélium : 35 mL/min
<b>Soufre</b>	<sup>1</sup> D : DB1-HT <sup>a</sup> 10 m × 0,53 mm × 0,15 µm	2,3	20	SCD
	<sup>2</sup> D BPX-50 <sup>b</sup> 1 m × 0,2 mm × 0,05 µm			Température : 800 °C Hydrogène : 60 mL/min Air : 65 mL/min Ozone : 60 mL/min
<b>Azote</b>	<sup>1</sup> D : DB5-HT <sup>c</sup> 30 m × 0,32 mm × 0,1 µm	1,4	30	NCD
	<sup>2</sup> D : BPX-50 <sup>b</sup> 1,5 m × 0,1 mm × 0,1 µm			Température : 900 °C Hydrogène : 8 mL/min Oxygène : 10 mL/min Ozone : 30 mL/min

<sup>a</sup> Diméthylpolysiloxane, Agilent Technologies, Santa Clara, USA

<sup>b</sup> 50 % Phényl Polysilphénylène-siloxane, SGE, Milton Keynes, United Kingdom

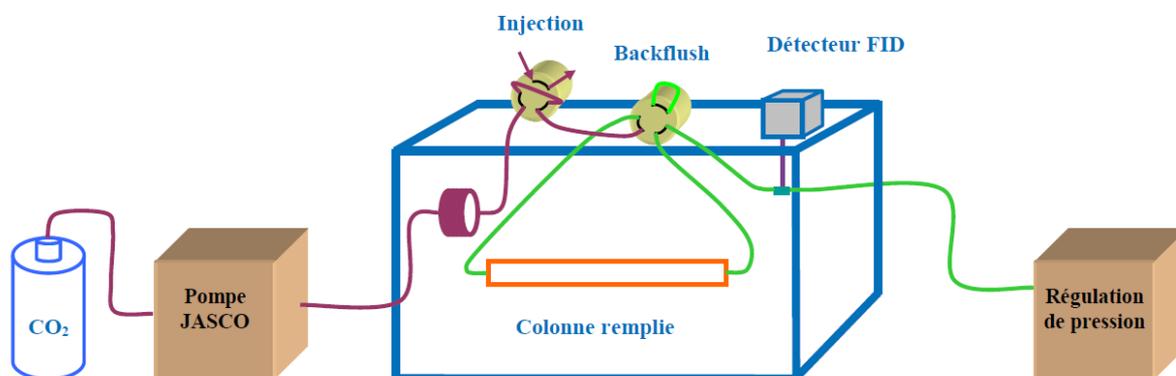
<sup>c</sup> (5% phényl)-méthylpolysiloxane, Agilent Technologies, Santa Clara, USA

## 4.6 Chromatographie en phase supercritique

Cette méthode a été développée au cours de la thèse dans le but de parvenir à une séparation des composés azotés suivant leur caractère neutre ou basique.

Le montage est composé d'une pompe PU-2080-CO<sub>2</sub> (JASCO, Bouguenais, France) réglée à 2 mL/min. Un contrôleur de pression BP-2080-81 (JASCO, Bouguenais, France) garantit une pression constante de 250 bar en sortie du montage SFC et le CO<sub>2</sub> est refroidi à l'état liquide (-5 °C) avant pompage par un module à effet Peltier. Du CO<sub>2</sub> N48 (Air Liquide, Feyzin, France) est utilisé comme fluide supercritique. Le four d'un GC HP 5890 (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) est utilisé pour réguler la température (T = 65 °C) de la colonne SFC et de la phase mobile. Deux vannes pneumatiques HPLC 6 voies (VICI), résistant à une pression maximale de 350 bar et à

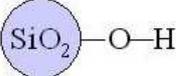
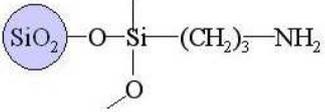
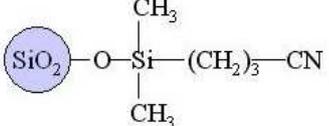
une température de 75 °C sont utilisées : la première permet l'injection des échantillons (boucle d'un volume calibré de 20  $\mu$ L) et la seconde d'inverser le flux (*backflush*) de phase mobile dans la colonne SFC. La détection en sortie de colonne SFC est réalisée soit à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) dont la température a été fixée à 350 °C (débits d'hydrogène, d'air et d'hélium respectivement de 35 mL/min, 400 mL/min et 35 mL/min) soit à l'aide d'un détecteur à chimiluminescence de l'azote (NCD) dont la température a été fixée à 900 °C et les débits d'hydrogène, d'oxygène et d'azote sont respectivement de 8 mL/min, 10 mL/min et 30 mL/min. La détente du CO<sub>2</sub> est réalisée à l'aide d'un restricteur intégral après division de flux (environ 1:100) en amont du détecteur [197]. Le restricteur intégral, dont le rôle est de maintenir le CO<sub>2</sub> à l'état supercritique jusqu'au détecteur et de transférer quantitativement les solutés en assurant la transition de l'état supercritique à l'état gazeux, est préparé à l'aide d'un capillaire de silice fondu de 0,05 mm de diamètre interne et son débit est préférentiellement ajusté entre 10 et 20 mL/min. La sortie du restricteur est placée directement dans le détecteur afin d'éviter la précipitation des solutés lors de la détente. Le logiciel HP Chem (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) permet le pilotage de l'appareillage et l'acquisition du signal du détecteur. Le système chromatographique utilisé est représenté Figure 41.



**Figure 41 : Système chromatographique SFC-FID [4].**

Les colonnes remplies utilisées pour nos travaux sont décrites dans le Tableau 4.

**Tableau 4 : Propriétés des colonnes remplies utilisées pour les analyses de SFC.**

Phases stationnaires <sup>a</sup>	Propriétés	Dimensions (L x D, d <sub>particules</sub> )
<p><b>Silice</b></p> 	Silice Activée	250 mm x 4,6 mm, 5 µm
<p><b>Aminopropyle</b></p> 	Groupements -OH non protégés	250 mm x 4,6 mm, 5 µm
<p><b>Cyanopropyle</b></p> 	Protection des groupements -OH	250 mm x 4,6 mm, 5 µm

<sup>a</sup> Fabricant : Sepax Technologies, Newark, Delaware, USA

## 4.7 Couplage multidimensionnel : SFC-GC×GC-NCD

Ce couplage a été mis en place au cours de la thèse afin d'obtenir une caractérisation détaillée des fractions azotées neutre et basique recueillies suite à un préfractionnement en ligne.

Le montage SFC-GC×GC-NCD a été adapté à partir des travaux de thèse de T. Dutriez [4]. La partie SFC est utilisée dans les conditions opératoires décrites dans le paragraphe 4.6. Une interface permet de stocker jusqu'à six fractions issues de la SFC dans une enceinte thermostatée ( $T = 65\text{ °C}$ ) avant de les diriger vers la GC×GC couplée soit avec un détecteur FID soit avec un détecteur NCD. Un restricteur intégral est placé à l'interface entre la SFC et la GC×GC et permet d'injecter les fractions dans l'injecteur splitless du GC×GC. Un liner à simple gorge est utilisé pour limiter la discrimination des composés lourds et le restricteur plonge à une profondeur de 4 cm dans l'injecteur chauffé à  $250\text{ °C}$  afin d'éviter la précipitation des analytes. Le débit du restricteur est fixé entre 10 et 20 mL/min afin de favoriser la refocalisation des composés en tête de colonne. Les solutés sont, en effet, piégés en tête de la colonne capillaire de première dimension de la GC×GC par refroidissement du four de la GC×GC avec de l'azote cryogénique ( $T = -30\text{ °C}$ ). Après refocalisation, la vanne de purge de l'injecteur est ouverte pour chasser le  $\text{CO}_2$  résiduel et éviter la présence de  $\text{CO}_2$  lors de l'analyse de GC×GC et la température du four est augmentée jusqu'à la température de l'analyse de GC×GC ( $T_{\text{initiale}} = 90\text{ °C}$ ) avec une rampe de  $10\text{ °C/min}$ . Les conditions opératoires décrites dans le paragraphe 4.5 sont alors utilisées pour l'analyse des fractions issues de SFC. Un schéma simplifié du montage est représenté Figure 42.

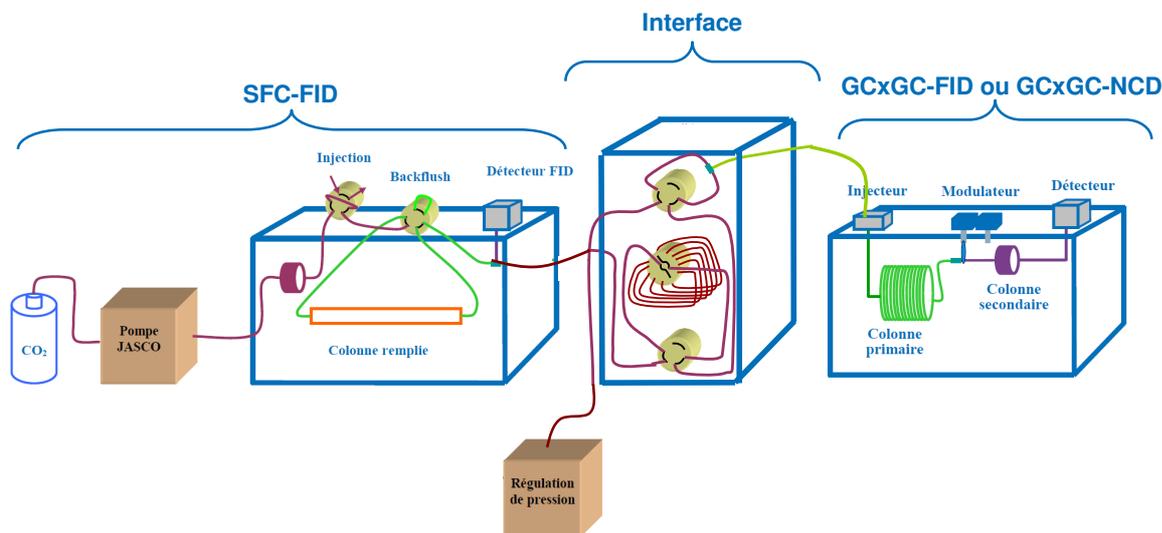


Figure 42 : Schéma simplifié du montage SFC-GC×GC (adaptée à partir de [4]).

## 4.8 FT-ICR/MS

Ces méthodes ont été développées au cours de la thèse afin d'obtenir des informations qualitatives mais également semi-quantitatives sur les composés soufrés et azotés présents dans les DSV.

Les analyses ont été conduites sur le LTQ-FT de Thermo Fisher Scientific (Bremen, Allemagne) équipé d'un aimant supraconducteur de 7 Tesla et d'une source ESI (IonMax Thermo Fisher Scientific, Bremen, Allemagne). Les solutions sont injectées à l'aide d'un pousse-seringue à un débit de 5  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Une calibration externe est effectuée afin de vérifier que la marge d'erreur n'excède pas 1 ppm à l'aide d'une solution de CalMix Proteomass for LTQ-Hybrid fournie par Supelco (Bellefonte, USA).

### 4.8.1 Analyse de composés soufrés

Comme le montre la littérature (cf. 3.4.2), les composés soufrés doivent être méthylés en amont des analyses ESI(+) FT-ICR/MS. Le protocole expérimental de dérivation est décrit dans le paragraphe suivant. Puis, les conditions opératoires de l'acquisition ESI(+) FT-ICR/MS sont exposées.

#### 4.8.1.1 Protocole de dérivation des composés soufrés

20 mg d'échantillon contenant entre 1 et 3 % m/m de soufre sont pesés dans un flacon de 20 mL. Dans le cas d'un échantillon contenant moins de 1 % m/m de soufre, la quantité prélevée est ajustée afin d'obtenir une concentration massique similaire. Puis, 0,2 g d'une solution de dibenzothiophène diluée dans du méthanol à 180 ppm m/m de soufre sont ajoutés. La quantité de dibenzothiophène dopé a été adaptée pour être dans le même ordre de grandeur que les composés soufrés présents dans l'échantillon. Enfin, 0,2 g de tétrafluoroborate d'argent ( $\text{AgBF}_4$ ), 6 mL de dichloroéthane et 62  $\mu\text{L}$  d'iodométhane sont additionnés à la préparation. La solution est agitée pendant 48 heures à température ambiante. Puis, cette solution est filtrée et rincée 2 à 3 fois avec 3 mL de dichloroéthane. Cette solution est évaporée sous vide à 50 °C et 50 mbar jusqu'à obtenir une huile. Cette huile, qui contient les espèces soufrées méthylées de l'échantillon, est reprise dans 10 mL d'un mélange éthanol/toluène

(60/40 v/v). Enfin, 25 µL de ce mélange est prélevé puis dilué dans 1000 µL de méthanol. Cette solution est ensuite analysée par ESI(+) FT-ICR/MS.

#### 4.8.1.2 Analyse ESI(+) des composés soufrés dérivés

Les réglages du FT-ICR/MS sont optimisés afin que la distribution des composés soufrés pour nos matrices soit optimale (*i.e.* profil, gamme de masse, intensité). L'acquisition a été effectuée pour des rapports masse sur charge ( $m/z$ ) compris entre 100 et 800 à une résolution de 100 000 pour 128 microscans.

Les paramètres suivants ont été retenus et utilisés pour chacune de nos analyses :

- Débit du gaz de nébulisation : 6 (unité arbitraire)
- Débit du gaz de nébulisation auxiliaire : 0 (unité arbitraire)
- Débit du gaz à contre-courant : 0 (unité arbitraire)
- Tension du spray : 3,70 kV
- Température du capillaire de transfert : 275 °C
- Tension du capillaire de transfert : 45 V
- *Tube lens* : 110 V

#### 4.8.2 Analyse de composés azotés

##### 4.8.2.1 Analyse ESI(+) des composés azotés basiques

150 mg d'échantillon sont dilués dans 10 mL d'un mélange toluène/méthanol (50/50 v/v). Chacun des composés dopés (*i.e.* 2,6-diméthylquinoléine, acridine, benz(c)acridine, dibenz(a,c)acridine) est ajouté à environ 10 % de la quantité d'azote total de l'échantillon de manière à être dans le même ordre de grandeur que les composés azotés basiques présents dans l'échantillon.

Les réglages du FT-ICR/MS sont optimisés afin que la distribution des composés azotés basiques pour nos matrices soit optimale. L'acquisition a été effectuée pour des rapports masse sur charge ( $m/z$ ) compris entre 100 et 800 à une résolution de 100 000 pour 128 microscans.

Les paramètres suivants ont été retenus et utilisés pour chacune de nos analyses :

- Débit du gaz de nébulisation : 4 (unité arbitraire)
- Débit du gaz de nébulisation auxiliaire : 2 (unité arbitraire)
- Débit du gaz à contre-courant : 0 (unité arbitraire)
- Tension du spray : 4,30 kV
- Température du capillaire de transfert : 275 °C
- Tension du capillaire de transfert : 45 V
- *Tube lens* : 140 V

##### 4.8.2.2 Analyse ESI(-) des composés azotés neutres

150 mg d'échantillon et 0,1 g d'ammoniac sont dilués dans 10 mL d'un mélange toluène/méthanol (50/50 v/v). Chacun des composés dopés (*i.e.* carbazole et 7H-dibenzo(c,g)carbazole) sont ajoutés à environ 10 % de la

quantité d'azote total de l'échantillon de manière à être dans le même ordre de grandeur que les composés azotés neutres présents dans l'échantillon.

Les réglages du FT-ICR/MS ont été optimisés afin que la distribution des composés azotés neutres pour nos matrices soit optimale. L'acquisition a été effectuée pour des rapports masse sur charge ( $m/z$ ) compris entre 100 et 800 à une résolution de 100 000 pour 128 microscans.

Les paramètres suivants ont été retenus et utilisés pour chacune de nos analyses :

- Débit du gaz de nébulisation : 8 (unité arbitraire)
- Débit du gaz de nébulisation auxiliaire : 2 (unité arbitraire)
- Débit du gaz à contre-courant : 0 (unité arbitraire)
- Tension du spray : 4,20 kV
- Température du capillaire de transfert : 275°C
- Tension du capillaire de transfert : - 35 V
- *Tube lens* : - 200 V

# 5 Échantillons analysés

## 5.1 Mélanges tests

Plusieurs mélanges tests ont été utilisés au cours de la thèse afin de mettre au point les techniques d'analyses développées. Ces derniers sont détaillés dans les paragraphes suivants.

### 5.1.1 Mélange test 1 (MT 1)

Un mélange test (MT 1) comprenant des composés hydrocarbonés, soufrés et azotés représentatifs de la composition des DSV et des résines de DSV a été préparé afin d'optimiser les conditions opératoires de la GC×GC-FID (Tableau 5). Ces composés ont été commandés auprès de Chiron (Trondheim, Norway), Sigma-Aldrich (Saint Louis, USA) et du Pr. J. Andersson (University of Munster, Germany). Les composés ont été dilués dans le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) à cinq concentrations différentes comprises entre 5 et 120 ppm m/m par composé.

*Tableau 5 : Composition du mélange test MT 1.*

	Composés	Températures d'ébullition (°C)
1	Hexacosane (nC <sub>26</sub> )	412
2	Dotriacontane (nC <sub>32</sub> )	466
3	Octatriacontane (nC <sub>38</sub> )	509
4	Tétratétracontane (nC <sub>44</sub> )	545
5	Pentacontane (nC <sub>50</sub> )	575
6	Tétrapentacontane (nC <sub>54</sub> )	592
7	Hexacontane (nC <sub>60</sub> )	615
8	Eicosylbenzène	429
9	1,4-didodécylbenzène	502
10	4n-octylbiphényl	382
11	4n-décylbiphényl	410
12	Anthracène	340
13	2-tert-butylanthracène	376
14	Pyrène	404
15	Pérylène	468
16	Coronène	525
17	1,4,5,8,9-pentaméthylcarbazole	401
18	Dibenzo(c,g)carbazole	544
19	9-méthylacridine	362
20	Benzo(a)acridine	446
21	Dibenzo(a,c)acridine	534
22	3-hexadécylthiophène	394
23	3n-octadécylthiophène	423
24	4,6-diméthylthiophène	365

### 5.1.2 Mélange test soufré (MT S)

Un mélange test soufré MT S comprenant des composés soufrés représentatifs de la composition des DSV et des résines de DSV a été préparé et dilué dans le toluène. Le détail de ce mélange est présenté dans le Tableau 6.

*Tableau 6 : Composition du mélange test soufré MT S.*

Familles chimiques	Composés	Formules brutes
Thiophènes (T)	3-hexadécylthiophène (C <sub>16</sub> -T)	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> S
	3n-octadécylthiophène (C <sub>18</sub> -T)	C <sub>22</sub> H <sub>40</sub> S
Benzothiophènes (BT)	2-décylbenzothiophène (C <sub>10</sub> -BT)	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> S
	2-eicosylbenzothiophène (C <sub>20</sub> -BT)	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> S
Dibenzothiophènes (DBT)	4,6-diméthyl dibenzothiophène (4,6-DBT)	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> S
	4n-butyl dibenzothiophène (C <sub>4</sub> -DBT)	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> S
	4n-pentyl dibenzothiophène (C <sub>5</sub> -DBT)	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> S
	4-décyl dibenzothiophène (C <sub>10</sub> -DBT)	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> S
Benzonaphtothiophène hydrogéné (THBNT)	7,8,9,10-tétrahydrobenzo[b]naphto[2,3-d]thiophène (C <sub>0</sub> -THBNT)	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> S
Benzonaphtothiophènes (BNT)	Benzo[b]naphto[1,2-d]thiophène (C <sub>0</sub> -BNT)	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> S
	7-méthylbenzo[b]naphto[1,2-d]thiophène (C <sub>1</sub> -BNT)	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> S
Dinaphtothiophène (DNT)	Dinaphto[2,1-b,1',2'-d]thiophène (C <sub>0</sub> -DNT)	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> S

### 5.1.3 Mélange test azoté (MT N)

Plusieurs composés azotés représentatifs de la composition des DSV et des résines de DSV ont été analysés individuellement et en mélange afin d'identifier leur temps de rétention en SFC-FID (Tableau 7). Ces composés ont été commandés auprès de LGC Standards (Molsheim, France) et Sigma-Aldrich (Saint Louis, USA). Les composés ont été dilués dans le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>).

Tableau 7 : Composés azotés du mélange test MT N.

Azotés basiques			Azotés neutres		
N <sub>b3</sub>	2-sec-butylaniline		N <sub>n2</sub>	9-éthylcarbazole	
N <sub>b4</sub>	Aniline		N <sub>n3</sub>	1,2,5-triméthylpyrrole	
N <sub>b5</sub>	3-éthylaniline		N <sub>n4</sub>	1,4,5,8,9-pentaméthylcarbazole	
N <sub>b6</sub>	Dibenz(a,c)acridine		N <sub>n5</sub>	2,3,7-triméthylindole	
N <sub>b8</sub>	Benzo(h)quinoléine		N <sub>n6</sub>	6-méthylindole	
N <sub>b9</sub>	Quinoléine				
N <sub>b10</sub>	4-éthylpyridine				
N <sub>b11</sub>	6-méthylquinoléine				
N <sub>b12</sub>	Acridine				
N <sub>b13</sub>	9-méthylacridine				
N <sub>b14</sub>	Benz(a)acridine				

## 5.2 Échantillons de type DSV

Différents couples charge/effluents d'HDT ont été étudiés au cours de la thèse. Leurs propriétés et les conditions opératoires des tests d'hydrotraitement correspondants sont décrites dans les paragraphes suivants.

### 5.2.1 Charges

Les charges DSV analysées dans le cadre de cette thèse ont été fournies par IFP Énergies nouvelles (Lyon, France). Leurs propriétés physiques et leurs analyses élémentaires sont présentées dans le Tableau 8.

**Tableau 8 : Propriétés physiques et analyses élémentaires des DSV étudiés.**

DSV	Origine géographique	Masse volumique à 15 °C (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	Soufre (% S) <sup>b</sup>	Azote (ppm N) <sup>c</sup>	Azote basique (ppm N) <sup>d</sup>	Intervalle de distillation (°C) <sup>e</sup>
SR1	Straight-Run Moyen-Orient	0,9439	2,975	1255	322	408-580
SR2	Straight-Run	0,9355	2,2375	1755	501	375-555
SR3	Straight-Run Iranian Light	0,9282	2,0304	1527	1071	376-554
SR4	Straight-Run Moyen-Orient	0,9237	2,41	835,5	235	366-533
SR5	Straight-Run Afrique	0,9429	0,417	1655	701	358-550
HCO	Heavy Cycle Oil	1,0224	0,2908	2908	29,42	360-440
HCGO	Heavy Coker Gas Oil	0,9551	2,8217	4190	1335	301-547
SR2+HCGO	75 % SR2 + 25 % HCGO	0,9393	2,33	2315	695	347-546
HCGO2	Heavy Cycle Oil	0,9395	2,1885	3652	1228	313-606
SR1+HCGO2	70 % SR1 + 30 % HCGO2	0,9437	2,6805	2200	118,9	348-625
A	Coupe aromatique	1,0138	3,4204	2442	612	386-511
Mix DSV	Mélange de DSV	0,9337	2,29	1018	342	405-600

<sup>a</sup> déterminé suivant la norme NF ISO12185

<sup>b</sup> déterminé suivant la norme NF ISO 20846 ou ISO20884

<sup>c</sup> déterminé suivant la norme NF 07058 ou ASTM D4629

<sup>d</sup> déterminé suivant la norme ASTM D2896

<sup>e</sup> déterminé suivant la norme ASTM D2887

Certains de ces DSV ont été fractionnés par SAR (*cf.* 4.1). Les rendements SAR ainsi que les analyses élémentaires de chacune des fractions sont disponibles dans le Tableau 9.

**Tableau 9 : Rendements SAR et analyses élémentaires des fractions obtenues.**

	SAR	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	O <sup>b</sup>	N <sup>c</sup>	S <sup>d</sup>	
<b>SR1</b>	<b>DSV</b>	<b>/</b>	<b>84,9 ± 0,4</b>	<b>11,7 ± 0,2</b>	<b>0,4 ± 0,1</b>	<b>0,1 ± 0,2</b>	<b>3,00 ± 0,1</b>
	<b>S</b>	<b>37,1</b>	85,9 ± 0,4	14,2 ± 0,2	< 0,2	< 0,0011	< 0,1
	<b>A</b>	<b>49,7</b>	81,8 ± 0,4	10,6 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,0269 ± 0,0020	4,16 ± 0,04
	<b>R</b>	<b>12,3</b>	81,0 ± 0,4	9,0 ± 0,2	2,5 ± 0,2	0,7972 ± 0,0638	3,96 ± 0,13
<b>SR3</b>	<b>DSV</b>	<b>/</b>	<b>85,8 ± 0,4</b>	<b>12,1 ± 0,2</b>	<b>0,2 ± 0,1</b>	<b>0,2 ± 0,2</b>	<b>2,0 ± 0,1</b>
	<b>S</b>	<b>48,5</b>	85,9 ± 0,4	14,3 ± 0,2	< 0,2	< 0,0007	< 0,1
	<b>A</b>	<b>43,4</b>	85,1 ± 0,4	10,7 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,0340 ± 0,0025	3,73 ± 0,03
	<b>R</b>	<b>7,7</b>	82,8 ± 0,4	8,4 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,552 ± 0,124	2,56 ± 0,08
<b>SR4</b>	<b>DSV</b>	<b>/</b>	<b>85,4 ± 0,4</b>	<b>12,2 ± 0,2</b>	<b>0,2 ± 0,1</b>	<b>0,08 ± 0,06</b>	<b>2,4 ± 0,1</b>
	<b>S</b>	<b>47,3</b>	85,8 ± 0,4	14,5 ± 0,2	< 0,2	< 0,05	< 0,1
	<b>A</b>	<b>45,3</b>	84,8 ± 0,4	10,5 ± 0,2	< 0,2	< 0,05	4,58 ± 0,05
	<b>R</b>	<b>5,9</b>	78,6 ± 0,4	8,1 ± 0,2	3,6 ± 0,2	1,2 ± 0,2	4,98 ± 0,04
<b>SR5</b>	<b>DSV</b>	<b>/</b>	<b>86,5 ± 0,4</b>	<b>11,9 ± 0,2</b>	<b>0,5 ± 0,1</b>	<b>0,2 ± 0,2</b>	<b>0,4 ± 0,1</b>
	<b>S</b>	<b>49</b>	86,2 ± 0,4	13,8 ± 0,2	< 0,2	< 0,05	< 0,1
	<b>A</b>	<b>39</b>	88,2 ± 0,4	10,7 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,08 ± 0,06	0,74 ± 0,05
	<b>R</b>	<b>10,4</b>	84,6 ± 0,4	9,3 ± 0,2	2,7 ± 0,2	1,4 ± 0,2	0,99 ± 0,05

<sup>a</sup> déterminé suivant méthode interne IFPEN (répétabilité: +/- 1,5%)

<sup>a</sup> déterminé suivant la norme ASTM D5291

<sup>b</sup> déterminé suivant la norme MO 0099 LA (méthode interne société SGS)

<sup>c</sup> déterminé suivant la norme NF 07058 ou ASTM D4629

<sup>d</sup> déterminé suivant la norme NF ISO 20884 ou ISO 20846

## 5.2.2 Effluents

### 5.2.2.1 Effluents issus de la charge SR1

Cette charge a subi un test d'HDT sur un enchaînement de deux catalyseurs : NiMo sur alumine nommé HDT<sub>A</sub> (réacteur 1) puis catalyseur amorphe de type NiW sur silice/alumine nommé HDT<sub>B</sub> (réacteur 2). Le catalyseur HDT<sub>A</sub> a pour spécificité d'être très hydrogénant, ce qui favorise les réactions d'HDN et d'HDA. Le catalyseur HDT<sub>B</sub> a pour rôle de réaliser une désazotation et une hydrogénation profonde des carbones aromatiques. Ce catalyseur est moins acide et *a priori* beaucoup moins sensible aux espèces azotées basiques présentes dans la charge qu'un catalyseur zéolithique. Les six bilans présentés ci-dessous ont été obtenus dans différentes conditions opératoires : les températures des réacteurs 1 et 2 sont modifiées pour chaque bilan, avec la particularité de ne pas avoir les deux réacteurs à la même température. Les temps de séjour sont également modifiés entre les différents bilans, en ajustant le débit de charge par volume de catalyseur (VVH) qui correspond à l'inverse du temps de séjour. La pression totale dans chacun des réacteurs est fixée à 140 bar tout au long de l'essai. Dans le Tableau 10 sont résumées les teneurs en soufre et en azote des effluents de ce test d'HDT. Seuls les effluents 370 °C+ obtenus en sortie du réacteur 2 ont été analysés au cours de la thèse. Pour des raisons de confidentialité, les températures des deux réacteurs ainsi que les VVH ne sont pas indiquées.

**Tableau 10 : Teneurs en soufre et en azote des effluents de l'essai sur l'enchaînement HDT<sub>A</sub>+HDT<sub>B</sub> (charge SR1).**

N° de bilan	N <sup>a</sup> sortie R2 (ppm m/m)	N <sub>bas</sub> <sup>b</sup> sortie R2 (ppm m/m)	S <sup>c</sup> sortie R2 (ppm m/m)
SR1-H1	479	114	6081
SR1-H2	140	18,2	1758
SR1-H3	63,4	< 10	610
SR1-H4	40,6	< 10	402
SR1-H5	20,9	< 10	214
SR1-H6	7,95	< 10	110

<sup>a</sup> teneur en azote déterminée suivant la norme NF 07058 ou ASTM D4629

<sup>b</sup> teneur en azote basique déterminée suivant la norme ASTM D2886

<sup>c</sup> teneur en soufre déterminée suivant la norme NF ISO 20884 ou ISO 20846

### 5.2.2.2 Effluents issus de la charge SR2

Cette charge a subi un test d'hydrotraitement sur le catalyseur HDT<sub>A</sub> décrit dans le paragraphe précédent. L'objectif de cet essai est d'évaluer la réactivité de la charge SR2 dans différentes conditions opératoires. Les trois bilans présentés correspondent à 3 températures différentes, toutes choses égales par ailleurs (Tableau 11). La pression totale dans chacun des réacteurs est constante tout au long de l'essai.

**Tableau 11 : Conditions opératoires de l'essai sur le catalyseur HDT<sub>A</sub> sur la charge SR2.**

N° de bilan	P totale (bar)	T R1 (°C)	N <sup>a</sup> (ppm m/m)	N <sub>bas</sub> <sup>b</sup> (ppm m/m)	S <sup>c</sup> (ppm m/m)
SR2-H1	140	T <sub>base</sub>	312	nd	793
SR2-H2	140	T <sub>base</sub> + 10°C	146	23	299
SR2-H3	140	T <sub>base</sub> + 20°C	43,1	< 10	125

<sup>a</sup> teneur en azote déterminée suivant la norme NF 07058 ou ASTM D4629

<sup>b</sup> teneur en azote basique déterminée suivant la norme ASTM D2886

<sup>c</sup> teneur en soufre déterminée suivant la norme NF ISO 20884 ou ISO 20846

nd : non déterminé

Cette charge a également subi deux tests correspondant à deux catalyseurs différents, HDT<sub>A</sub> et HDT<sub>C</sub>. Ce dernier est un catalyseur NiMo sur alumine plus actif de 10 °C que le catalyseur HDT<sub>A</sub> en raison d'une meilleure

dispersion de la phase active. Ce catalyseur n'est pas décrit plus en détail pour des raisons de confidentialité. L'objectif de cet essai est de comparer les performances catalytiques des deux catalyseurs sur la charge SR2 par l'étude de deux effluents possédant des taux d'HDN similaires. Les deux tests sont présentés dans le Tableau 12. La pression totale dans chacun des réacteurs est constante tout au long de l'essai.

**Tableau 12 : Conditions opératoires de l'essai sur les catalyseurs  $HDT_A$  et  $HDT_C$  sur la charge SR2.**

<b>N° de bilan</b>	<b>P totale (bar)</b>	<b>T<sub>HDTA</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>HDTC</sub> (°C)</b>	<b>N<sup>a</sup> (ppm m/m)</b>	<b>S<sup>b</sup> (ppm m/m)</b>
<b>SR2-HA</b>	140	T	/	87,5	147,4
<b>SR2-HB</b>	140	/	T – 10°C	96,3	502,6

<sup>a</sup> teneur en azote déterminée suivant la norme NF 07058 ou ASTM D4629

<sup>b</sup> teneur en soufre déterminée suivant la norme NF ISO 20884 ou ISO 20846

### 5.2.2.3 Effluents de la charge SR2+HCGO

Cette charge a subi deux tests correspondant aux deux catalyseurs utilisés dans l'essai précédent (*i.e.*  $HDT_A$  et  $HDT_C$ ). L'objectif de cet essai est de comparer les performances catalytiques des deux catalyseurs sur la charge SR2+HCGO dans différentes conditions opératoires. Les douze bilans présentés ci-dessous font l'objet de différentes conditions opératoires où la température du réacteur et la VVH sont modifiées. La pression totale dans chacun des réacteurs est constante tout au long de l'essai. Les conditions opératoires du test sont résumées dans le Tableau 13 .

**Tableau 13 : Conditions opératoires des essais sur les catalyseurs  $HDT_A$  et  $HDT_C$  sur la charge SR2+HCGO.**

N° de bilan	VVH (L/L/h)	P totale (bar)	$T_{HDTA}$ (°C)	$T_{HDTC}$ (°C)	N <sup>a</sup> (ppm m/m)	S <sup>b</sup> (ppm m/m)
<b>SR2+HCGO-H1</b>	VVH1	140	T1	/	310	486,4
<b>SR2+HCGO-H2</b>	VVH2	140	T2	/	157	215,9
<b>SR2+HCGO-H3</b>	VVH3	140	T3	/	43,3	65,5
<b>SR2+HCGO-H4</b>	VVH4	140	T4	/	47,1	58,2
<b>SR2+HCGO-H5</b>	VVH5	140	T5	/	5,57	11,8
<b>SR2+HCGO-H6</b>	VVH6	140	T6	/	2,92	7,81
<b>SR2+HCGO-HB1</b>	VVH1	140	/	T1 – 10°C	383	1125,6
<b>SR2+HCGO-HB2</b>	VVH2	140	/	T2 – 10°C	158	535,0
<b>SR2+HCGO-HB3</b>	VVH3	140	/	T3 – 10°C	36,2	151,4
<b>SR2+HCGO-HB4</b>	VVH4	140	/	T4 – 10°C	24,2	101,0
<b>SR2+HCGO-HB5</b>	VVH5	140	/	T5 – 10°C	1,28	10,0
<b>SR2+HCGO-HB6</b>	VVH6	140	/	T6 – 10°C	0,91	10,0

<sup>a</sup> teneur en azote déterminée suivant la norme NF 07058 ou ASTM D4629

<sup>b</sup> teneur en soufre déterminée suivant la norme NF ISO 20884 ou ISO 20846

Ces différents couples charge/effluents seront analysés *via* les analyses développées au cours de la thèse afin d'identifier les composés hétéroatomiques réfractaires des réactions d'HDT et de comparer l'efficacité de certains catalyseurs.

## **Partie C : Résultats et discussion**



# 6 Éluion totale par GC×GC-HT

---

La première étape de ce travail de thèse est de parvenir à l'éluion totale de la fraction résine par GC×GC-HT, de manière à s'assurer que l'ensemble des composés présents dans les résines de DSV et donc dans les DSV sont analysés. Cependant, l'étude bibliographique a mis en exergue la faible stabilité des fractions résines d'huiles brutes et de RSV face à l'oxydation. Ainsi, une étude sur la stabilité des fractions résines de DSV a été conduite par chimiluminescence et ATR-IR afin de déterminer la durée de stockage acceptable de nos fractions pour leur étude au cours de la thèse. Les résultats de ces analyses sont détaillés dans la première partie. Dans une seconde partie, la démarche analytique mise en place pour parvenir à l'éluion totale des fractions résines par GC×GC-HT est décrite. La validation analytique de la méthode développée et l'analyse de diverses fractions résines sont également présentées.

## 6.1 Stabilité des fractions résines de DSV

Deux fractions résines obtenues par fractionnement SAR des DSV SR1 et SR5 ont été analysées par chimiluminescence et par ATR-IR afin de suivre leur stabilité dans le temps face à l'oxydation. En effet, il est important pour notre travail de connaître la durée de conservation et les conditions de stockage des résines nécessaires pour garantir la pertinence des résultats. Les principaux résultats sont exposés dans cette partie.

### 6.1.1 Chimiluminescence

Les fractions résines "fraîches" (*i.e.* les fractions résines dont le fractionnement vient d'être effectué) ont été analysées par ACL Instruments.

La luminescence est le phénomène par lequel certaines molécules portées à un état excité retournent à l'état fondamental en restituant une partie de l'énergie sous forme d'émission de lumière. Lorsque l'énergie qui permet aux molécules d'atteindre l'état excité provient d'une réaction chimique, il s'agit du phénomène de chimiluminescence.

L'oxydation des échantillons, en présence d'oxygène, peut être suivie par contrôle de la lumière émise et donc par chimiluminescence. La première étape de l'oxydation réside dans la formation de radicaux alkyles qui réagissent avec l'oxygène de l'air pour former des radicaux peroxydes. Deux radicaux peroxydes réagissent pour former une espèce de type carbonyle dans un état triplet excité ( ${}^3\text{R}=\text{O}^*$ ). Le retour à l'état fondamental permet l'émission de photons. Sous atmosphère inerte, l'oxydation des échantillons est directement reliée à la concentration en hydroperoxydes (Figure 43).

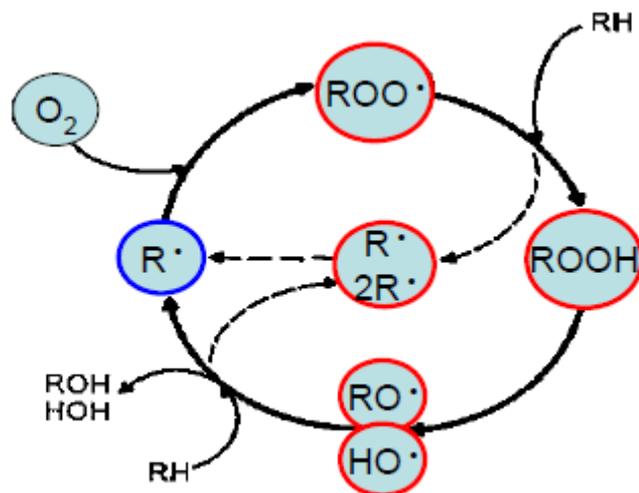


Figure 43 : Schéma simplifié du cycle d'oxydation des composés organiques (ACL instruments).

La première analyse a été effectuée sous atmosphère inerte ce qui permet d'estimer la concentration en hydroperoxydes dans les deux fractions résines. En effet, l'intégrale de l'aire sous la courbe est directement proportionnelle à la concentration en hydroperoxydes de l'échantillon. La Figure 44a montre que la résine issue du DSV SR5 contient deux fois plus d'hydroperoxydes que la résine issue du DSV SR1.

La seconde analyse a été conduite sous air synthétique pour suivre la stabilité des fractions résines au sein d'une atmosphère oxydante. La Figure 44b montre que comme supposé avec l'analyse sous atmosphère inerte, l'oxydation de la fraction résine issue du DSV SR5 est plus rapide et plus importante que pour la fraction résine issue du DSV SR1. Ainsi, cette étude montre que la résine issue du DSV SR5 est moins stable que la fraction résine issue du DSV SR1 bien que chacune de ces deux résines subisse les effets de l'oxydation.

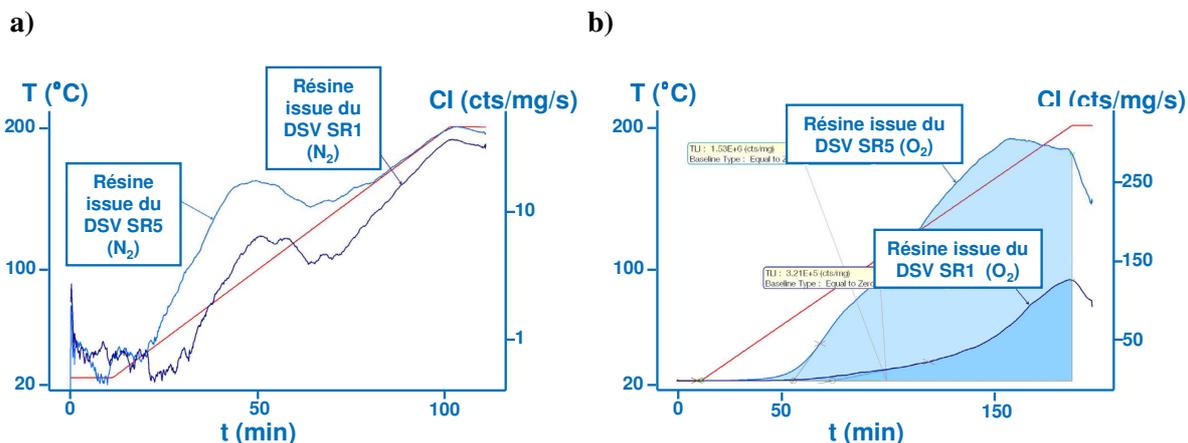


Figure 44 : Analyses par chimiluminescence sur les fractions résines "fraîches" issues des DSV SR1 et SR5 a) sous atmosphère inerte, b) sous atmosphère oxydante (air synthétique). La courbe rouge représente le gradient de température de l'analyse (voir conditions opératoires 4.3).

Les analyses de chimiluminescence montrent donc que les fractions résines de DSV sont sensibles à l'oxydation. Afin d'évaluer une durée de stockage, des analyses ATR-IR ont été effectuées sur ces fractions résines de DSV. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

### 6.1.2 Spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée

Un échantillon d'esters méthyliques de colza a été fourni par IFP Énergies nouvelles (Lyon, France). Cet échantillon supposé stable sert de référence pour le suivi dans le temps des résines de DSV par ATR-IR.

Les deux fractions résines "fraîches" ont été analysées par ATR-IR. Ces dernières ont alors été conservées pendant trois mois sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière dans un réfrigérateur. Des analyses ont été conduites sur ces fractions résines "vieillies". Ces dernières ont ensuite été placées sur une plaque chauffante à 60 °C pendant trois heures à l'air libre puis ont été analysées une seconde fois.

La Figure 45 montre que le CS<sub>2</sub> est présent sur le spectre des résines "fraîches". En effet, les fractions résines en sortie de fractionnement SAR sont resolubilisées dans du CS<sub>2</sub> qui est ensuite évaporé *via* un chauffage modéré. Au cours de nos analyses, nous ne sommes pas parvenus à éliminer les traces de CS<sub>2</sub> présentes dans les échantillons analysés. Après trois mois de conservation, pour les deux fractions résines, les bandes d'absorption du squelette hydrocarboné se sont intensifiées. Cette tendance est surprenante car les chaînes aliphatiques ne sont pas censées évoluer lors de l'oxydation. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'échantillon est difficile à prélever et à étaler ce qui rend le contact et donc l'analyse peu reproductible. Une normalisation des spectres au niveau des bandes d'absorption des chaînes aliphatiques a donc été effectuée. Par comparaison avec les résultats de la littérature (*cf.* 3.2.1), l'évolution de l'intensité des bandes d'absorption des liaisons C=O et C-O ne semble pas significative (Figure 45). De plus, pour la résine issue du DSV SR1, les bandes d'absorption des liaisons C=O et C-O sont plus intenses pour la résine "fraîche" que pour la résine "vieille". Les variations observées pourraient donc être dues à la reproductibilité de la méthode et non à la présence d'oxydation.

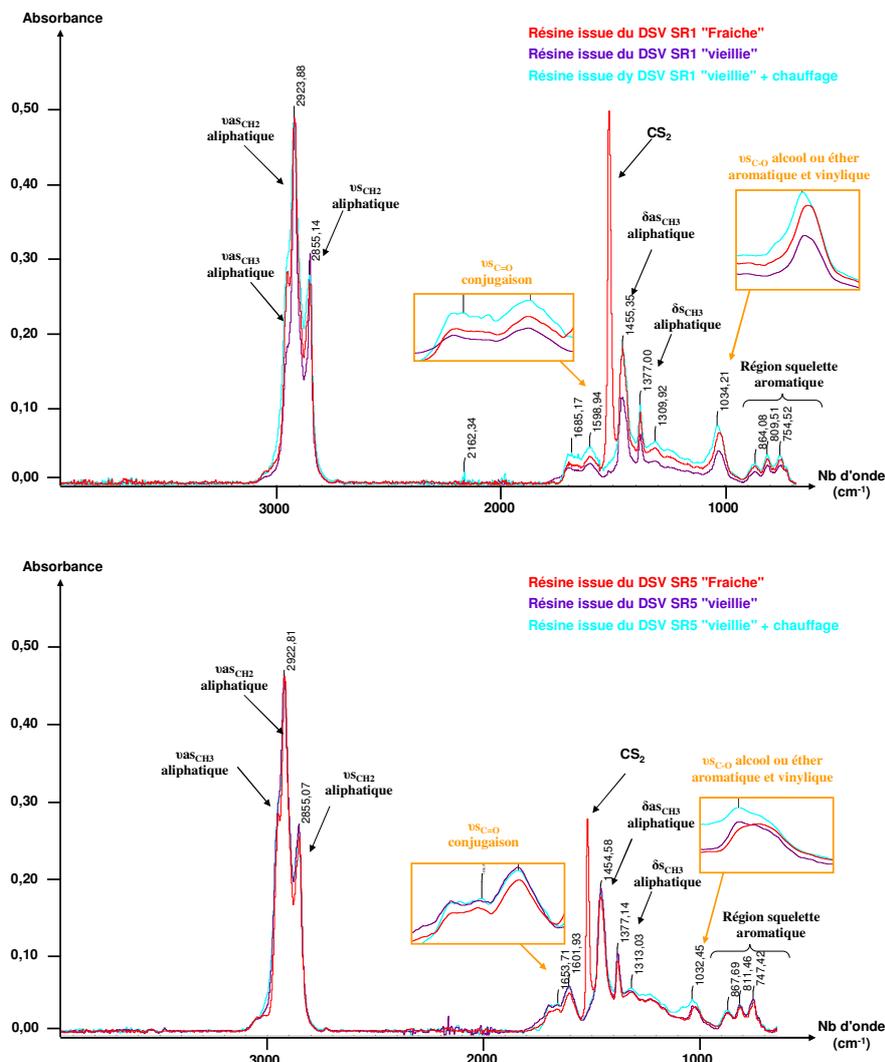


Figure 45 : Spectres ATR-IR issus du suivi dans le temps de la stabilité des résines issues du DSV SR1 et du DSV SR5.

### 6.1.3 Conclusions

Les analyses de chimiluminescence ont montré que les fractions résines de DSV sont sensibles à l'oxydation. Cependant, les analyses ATR-IR n'ont pas montré d'oxydation significative des fractions résines de DSV conservées dans des conditions contrôlées sur une période de 3 mois. Pour notre étude, les fractions résines obtenues suite à un fractionnement SAR seront donc conservées jusqu'à 3 mois sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière dans un réfrigérateur.

## 6.2 Développement de la GC×GC-HT

L'analyse de composés lourds tels que ceux présents dans les DSV nécessite la mise en place de techniques de chromatographie en phase gazeuse haute température (GC ou GC×GC). Une analyse par GC est considérée comme étant une analyse haute température dans la mesure où la programmation du four atteint des températures supérieures à 340 °C [198]. Le développement de ce type de méthode nécessite d'adapter chacun des éléments du chromatographe à l'analyse haute-température. De même, les conditions opératoires doivent être adaptées tout en

sachant qu'il est nécessaire de conserver une résolution analytique suffisante [138]. Les résultats présentés dans cette partie ont permis la rédaction de deux publications [199, 200].

### 6.2.1 Choix du jeu de colonnes

La première étape de notre développement réside dans le choix du jeu de colonnes le plus approprié à l'étude des composés lourds et le plus stable thermiquement afin de pouvoir utiliser une température de four finale la plus élevée possible. La colonne DB1-HT (phase stationnaire diméthylpolysiloxane) est une colonne apolaire stable jusqu'à 400 °C qui a montré de bons résultats pour l'étude de DSV [138, 201]. De ce fait, cette colonne a été sélectionnée en tant que première colonne pour notre montage. Peu de colonnes polaires stables à haute température sont disponibles commercialement. Seule la colonne semi-polaire BPX-50 (phase stationnaire 50 % Phényl Polysilphénylène-siloxane) possède une température maximale d'utilisation de 370 °C contrairement à la majorité des colonnes polaires qui n'est pas stable au dessus de 300 °C. Ce jeu de colonnes (DB1-HT/BPX-50) permet donc de fixer la température finale de notre rampe de température à 370 °C.

### 6.2.2 Choix de la géométrie des colonnes

En GC×GC, la température d'élution des composés dans la première colonne correspond également à la température d'analyse des composés dans la deuxième colonne. En effet, la séparation dans la seconde dimension est considérée comme isotherme du fait des courtes périodes de modulation utilisées en GC×GC au regard des rampes de température du four GC. La deuxième étape de notre étude consiste donc à adapter la géométrie de la colonne de première dimension afin d'éluer les composés rapidement de la première colonne pour favoriser leur analyse dans la seconde dimension à des températures plus faibles.

Notre démarche pour le choix de la géométrie du jeu de colonne consiste à s'inspirer des concepts mis en œuvre pour la distillation simulée haute température HT-GC SimDist (ASTM D6352 ou D7169) qui permet d'éluer des composés par ordre croissant de température d'ébullition jusqu'à 700 °C (*i.e.* température d'ébullition de la paraffine nC<sub>90</sub>). Afin d'éluer des composés de points d'ébullition supérieurs à ceux de la GC SimDist classique, une colonne métallique de large diamètre (DB-HT SimDist, 0,53 mm) munie d'une faible épaisseur de film (0,05-0,15µm), c'est à dire un rapport de phase élevé ( $\beta$ ), est nécessaire. En effet, le facteur de rétention d'une colonne chromatographique est relié au rapport de phase par la relation suivante (Équation 3).

$$k = \frac{KV_s}{V_m} = \frac{K}{\beta} \quad \text{avec } \beta \approx \frac{ID}{4e} \quad \text{Eq. 3}$$

où  $k$  est le facteur de rétention qui représente les interactions entre le soluté et le système chromatographique

$K$  est la constante de distribution du soluté entre la phase mobile et la phase stationnaire

$V_s$  est le volume de la phase stationnaire

$V_m$  est le volume de la phase mobile

$ID$  est le diamètre interne de la colonne

$e$  est l'épaisseur de film de la colonne

$\beta$  est le rapport de phase

Lorsque  $\beta$  augmente, le facteur de rétention diminue et les composés sont alors élués plus rapidement de la colonne (*i.e.* à une température de four plus faible). Pour les analyses HT-GC SimDist, des rapports de phase compris entre 880 et 2650 sont choisis. De plus, le ressuage (*i.e. bleeding*) de la colonne est réduit lorsque de faibles épaisseurs de film sont utilisées. Des colonnes plus courtes permettent également d'éluier les composés les moins volatils. Ces conditions opératoires sont décrites plus en détail dans le Tableau 14.

**Tableau 14 : Conditions opératoires issues de la littérature et développées dans nos travaux.**

	Conditions opératoires		
	HT-GC-SimDist	Dutriez <i>et al.</i> [138]	Méthode développée
<b>1<sup>ère</sup> colonne</b>	<b>DB-HT SimDist</b>	<b>DB1-HT</b>	<b>DB1-HT</b>
Longueur	10 m	10 m	10 m
Diamètre	0,53 mm	0,32 mm	0,53 mm
Épaisseur de film	0,05-0,15 $\mu$ m	0,1 $\mu$ m	0,15 $\mu$ m
Rapport de phase	2650-880	800	880
<b>2<sup>ème</sup> colonne</b>		<b>BPX-50</b>	<b>BPX-50</b>
Longueur		0,5 m	0,5 m
Diamètre	/	0,1 mm	0,2 mm
Épaisseur de film		0,1 $\mu$ m	0,05 $\mu$ m
Rapport de phase		250	1000
<b>Injecteur</b>	<i>On-column</i>	<i>Split</i>	<i>On-column</i>
<b>Modulateur</b>	/	CO <sub>2</sub> cryogénique	CO <sub>2</sub> cryogénique

Le rapport de phase de la colonne de première dimension utilisé par Dutriez *et al.* [138] a permis l'éluion de la paraffine nC<sub>60</sub>. Dans notre étude, le rapport de phase de la colonne de première dimension a été augmenté de 10 % par l'utilisation d'une colonne de diamètre plus grand combiné à une faible épaisseur de film dans l'optique d'éluier des paraffines plus lourdes. Cependant, ces colonnes, faites à façon, sont extrêmement compliquées à produire et la plus faible épaisseur de film commercialement disponible pour une colonne de diamètre large (0,53 mm) est 0,15  $\mu$ m. Le rapport de phase maximal est alors approximativement de 880. Pour repousser encore plus loin les limites d'éluions de la GC×GC-HT, une plus grande diversité de géométrie de colonnes capillaires est nécessaire.

De la même manière, un rapport de phase élevé est nécessaire pour la colonne de seconde dimension afin que des composés contenant plus de 4 cycles aromatiques soient élués en une seule période de modulation et, ainsi, éviter le phénomène de *wrap-around* (*i.e.* chevauchement de pics) observé dans les travaux de Dutriez *et al.* [138]. De ce fait, un rapport de phase élevé ( $^2\beta = 1000$ ) a été choisi du fait d'une plus grande rétention de la seconde dimension. Des essais ont été menés afin d'optimiser l'occupation de l'espace chromatographique et de respecter le critère de Murphy qui préconise 3 à 4 modulations par pic [125]. Les tests ont montré qu'une courte colonne de seconde dimension (0,5 m) et une longue période de modulation (20 s) sont alors nécessaires.

### 6.2.3 Choix du type de modulateur et du type d'injecteur

Au regard des recommandations de la littérature, un injecteur *on-column* et un modulateur à CO<sub>2</sub> cryogénique ont été utilisés afin d'éviter respectivement la discrimination et l'adsorption des composés lourds. Les conditions opératoires de la technique GC×GC-HT mise au point sont disponibles dans le Tableau 14.

## 6.3 Validation de la méthode GC×GC-HT développée

### 6.3.1 Éluion des composés lourds

Une cire Fischer Tropsch a été fournie par IFP Énergies nouvelles (Lyon, France) afin de vérifier la cohérence du choix du jeu de colonnes et des conditions opératoires pour éluer les composés lourds. Le procédé Fischer Tropsch permet la synthèse d'hydrocarbures à partir du charbon et du gaz naturel. Les paraffines normales (n-paraffines) sont le produit principal de ce procédé. D'autres produits tels que les isoparaffines (i-paraffines), les alcools et les oléfines sont également formés. Cette cire a été diluée dans du CS<sub>2</sub> (environ 100 ppm m/m) et dopée avec la paraffine nC<sub>46</sub> afin de permettre l'identification des paraffines sur le chromatogramme.

La Figure 46a met en évidence que la méthode développée permet d'éluer la paraffine nC<sub>68</sub> (641 °C). Des iso-paraffines et des alcools ont également été identifiés. Ces résultats montrent que l'augmentation des rapports de phase des colonnes a permis d'éluer des paraffines plus lourdes que la paraffine nC<sub>60</sub>.

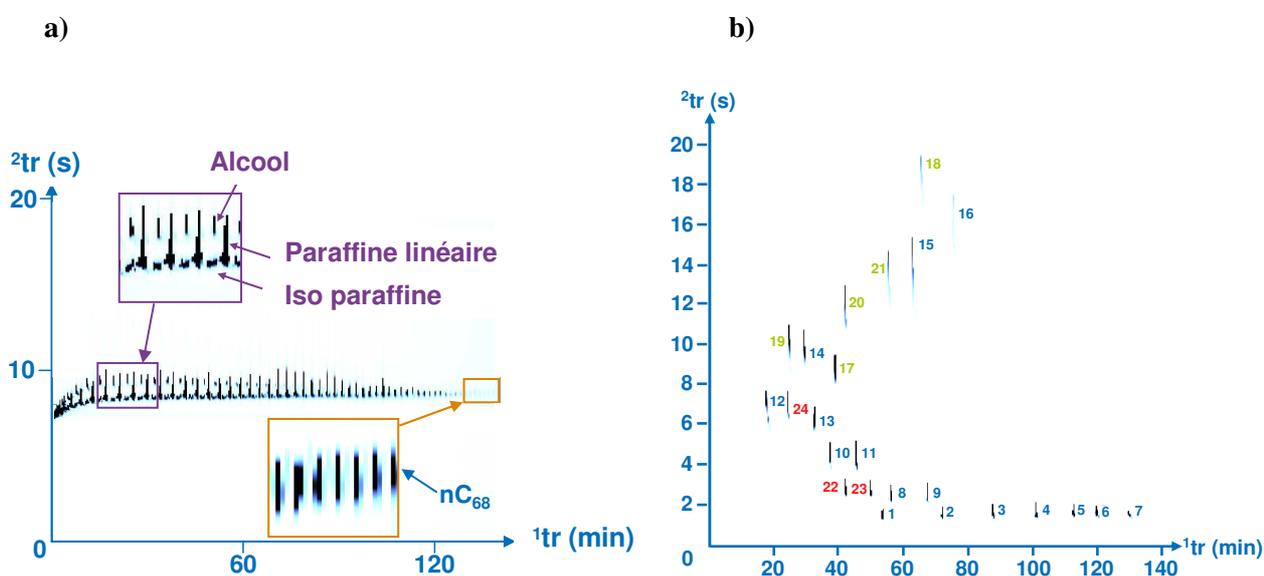


Figure 46 : a) Chromatogramme GC×GC-HT de la cire Fischer Tropsch et b) du mélange test MT 1 (cf. 5.1.1).

Un mélange test dont les composés possèdent jusqu'à 7 cycles aromatiques a également été analysé (Figure 46b). Le chromatogramme obtenu est structuré par température d'ébullition croissante en première dimension et par polarité croissante en seconde dimension. De plus, il montre qu'aucun des composés analysés ne subit de *wrap-around*. Par rapport aux résultats de Dutriez *et al.* [138], l'augmentation du rapport de phase de la deuxième dimension a permis d'éluer des composés très aromatiques tels que le coronène (*i.e.* composé n°16) en une seule période de modulation. Cependant, la Figure 46b montre que les pics des composés possédant plus de 4 cycles aromatiques (*i.e.* composés n°14 à 21) sont très larges dans la seconde dimension ce qui induit une faible résolution inter famille.

Ces nouvelles conditions opératoires ouvrent des possibilités intéressantes pour l'étude des DSV du pétrole. Nous avons donc cherché à valider la méthode par l'étude de sa fidélité et de sa linéarité. De plus, la discrimination éventuelle des composés lourds a été étudiée par le calcul des facteurs de réponse des composés. Ces résultats sont exposés dans les paragraphes suivants.

### 6.3.2 Fidélité

Le mélange test MT 1 a été préparé à une concentration comprise entre 75 et 120 ppm m/m pour chacun des composés. Il a ensuite été injecté 6 fois sur le montage GC×GC-HT avec un passeur automatique. La fidélité a été calculée à partir de l'aire des pics des composés du mélange test.

La fidélité peut s'exprimer quantitativement à l'aide des caractéristiques de dispersion des résultats et est acceptable si le coefficient de variation (CV) est inférieur à 20 % (Équation 4).

$$CV(\%) = \frac{\sigma}{\mu} \times 100 \quad \text{Eq. 4}$$

où  $\sigma$  est l'écart type de la population  
 $\mu$  est la moyenne de la population

Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau 15. Les coefficients de variation sont globalement inférieurs à 2 % sauf pour les paraffines lourdes et les composés très aromatiques tels que le coronène pour lesquels les CV sont inférieurs à 5 %. Cette différence s'explique par la largeur des pics dans la seconde dimension. La fidélité de la méthode est donc acceptable.

**Tableau 15 : Fidélité et linéarité de la méthode GC×GC-HT évaluées sur le mélange test MT 1 à 80 ppm m/m.**

Composés	Moyenne % m/m	CV (%)	a <sup>a</sup>	R <sup>2</sup>
Hexacosane (nC <sub>26</sub> )	4,59 ± 0,02	0,44	29,9	0,9995
Dotriacontane (nC <sub>32</sub> )	3,43 ± 0,02	0,69	30,5	0,9993
Octatriacontane (nC <sub>38</sub> )	3,51 ± 0,03	0,94	29,7	0,9995
Tétratétracontane (nC <sub>44</sub> )	4,73 ± 0,04	0,92	28,5	0,9994
Pentacantane (nC <sub>50</sub> )	4,00 ± 0,07	1,83	28,8	0,9979
Tétrapentacantane (nC <sub>54</sub> )	3,40 ± 0,10	3,18	24,7	0,9979
Hexacantane (nC <sub>60</sub> )	3,93 ± 0,20	5,26	28,0	0,9866
Eicosylbenzène	4,54 ± 0,02	0,44	29,6	0,9996
1,4-didodécylbenzène	4,01 ± 0,02	0,47	30,2	0,9995
4n-octylbiphényl	4,11 ± 0,08	1,92	31,1	0,9994
4n-décylbiphényl	5,04 ± 0,03	0,58	31,2	0,9993
Anthracène	5,13 ± 0,18	3,60	31,2	0,9962
2-tert-butylanthracene	3,85 ± 0,22	5,90	30,8	0,9949
Pyrène	4,11 ± 0,03	0,79	32,6	0,9989
Pérylène	4,24 ± 0,04	0,90	33,9	0,9995
Coronène	4,38 ± 0,18	4,32	33,1	0,9977
1,4,5,8,9-pentaméthylcarbazole	3,63 ± 0,05	1,30	28,5	0,9860
Dibenzo(c,g)carbazole	4,54 ± 0,06	1,30	31,5	0,9671
9-méthylacridine	4,48 ± 0,02	0,55	28,3	0,9951
Benz(a)acridine	4,36 ± 0,05	1,23	30,2	0,9992
Dibenzo(a,c)acridine	5,03 ± 0,04	0,73	31,5	0,9994
3-hexadécylthiophène	4,12 ± 0,02	0,44	28,8	0,9995
3n-octadécylthiophène	3,24 ± 0,02	0,63	28,1	0,9993
4,6-diméthylthiophène	3,62 ± 0,04	1,03	28,9	0,9954

<sup>a</sup> Droite de linéarité : aire = a \* % m/m, R<sup>2</sup> : coefficient de détermination

### 6.3.3 Linéarité

L'objectif de cette étude est d'effectuer l'étalonnage du système chromatographique à partir du mélange étalon MT 1. La linéarité de la méthode GC×GC-HT a été étudiée entre 5 et 140 ppm m/m pour chacun des composés du MT 1. Les résultats obtenus sont détaillés dans le Tableau 15. On considère que l'approximation linéaire est acceptable à partir d'un coefficient de détermination de 0,9980. Dans l'ensemble, les coefficients de détermination de chacun des composés du mélange test sont compris entre 0,9980 et 1 sauf pour les paraffines les plus lourdes, les composés aromatiques les plus condensés et certains composés hétéroatomiques. Dans le domaine de concentration variant de 5 à 140 ppm m/m, on considère néanmoins que la linéarité est respectée au vu de la complexité des composés analysés.

### 6.3.4 Facteurs de réponse

L'étude de la discrimination des composés lourds est une étape indispensable de la validation de méthode pour l'étude des DSV. Il est donc nécessaire de calculer les facteurs de réponse de ces composés pour vérifier que l'utilisation d'un injecteur *on-column* minimise la discrimination des composés lourds. Les facteurs de réponse ont été calculés à partir de la pente des droites de linéarité obtenues pour chacun des composés du mélange test. Le domaine de validité de ces facteurs de réponse est donc compris entre 5 et 140 ppm m/m.

Pour les paraffines, les facteurs de réponse obtenus ont été comparés à ceux reportés par T. Dutriez [4]. La principale différence entre les deux montages analytiques réside dans l'utilisation d'un injecteur *on-column* à la place d'un injecteur *split*, connu pour engendrer des discriminations au niveau des composés les plus lourds. La Figure 47 met en évidence une discrimination des paraffines à partir de la paraffine nC<sub>32</sub> avec un injecteur *split* tandis que la discrimination des paraffines n'apparaît qu'à partir de la paraffine nC<sub>54</sub> avec notre montage analytique. Il est important de noter qu'une partie des composés issus du *bleeding* des phases stationnaires est intégrée lors de la quantification de la paraffine nC<sub>60</sub> ce qui peut expliquer qu'aucune discrimination n'est notable pour cette paraffine (*i.e.* effet de compensation). Comme attendu, cette étude montre que la discrimination des paraffines lourdes est considérablement réduite par l'utilisation d'un injecteur *on-column*.

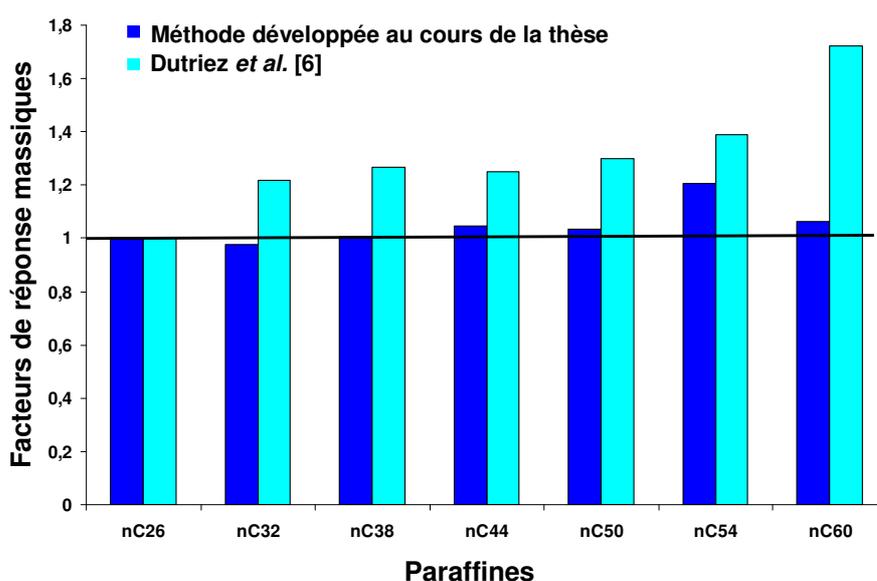


Figure 47 : Facteurs de réponse massiques obtenus au cours de la thèse et dans les travaux de Dutriez et al. [4].

Les facteurs de réponse ont également été calculés pour les composés aromatiques ainsi que pour les composés azotés et soufrés (Tableau 16). Pour ces composés, tous les facteurs de réponse sont compris entre 0,88 et 1,11. De plus, les composés aromatiques les plus condensés possèdent les facteurs de réponse les plus faibles ce qui est sans doute dû à leur faible ratio C/H.

**Tableau 16 : Facteurs de réponse massiques des composés du mélange test MT 1.**

Composés	Facteurs de réponse massiques
Hexacosane (nC <sub>26</sub> )	1,00
Dotriacontane (nC <sub>32</sub> )	0,98
Octatriacontane (nC <sub>38</sub> )	1,00
Tétratétracontane (nC <sub>44</sub> )	1,05
Pentacontane (nC <sub>50</sub> )	1,04
Tétrapentacontane (nC <sub>54</sub> )	1,21
Hexacontane (nC <sub>60</sub> )	1,06
Eicosylbenzène	1,01
1,4-didodécylbenzène	0,99
4n-octylbiphényl	0,96
4n-décylbiphényl	0,96
Anthracène	0,96
2-tert-butylanthracène	0,97
Pyrène	0,92
Pérylène	0,88
Coronène	0,90
1,4,5,8,9-pentaméthylcarbazole	1,05
Dibenzo(c,g)carbazole	0,95
9-méthylacridine	1,06
Benzo(a)acridine	0,99
Dibenzo(a,c)acridine	0,95
3-hexadécylthiophène	1,11
3n-octadécylthiophène	1,06
4,6-diméthylthiophène	1,03

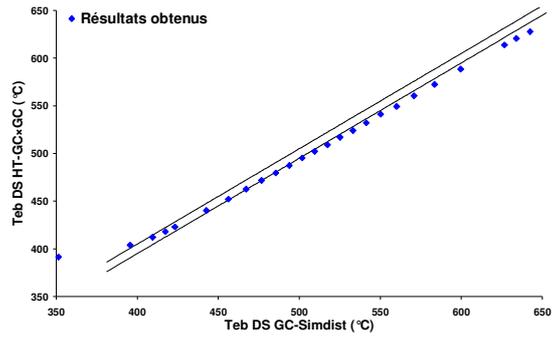
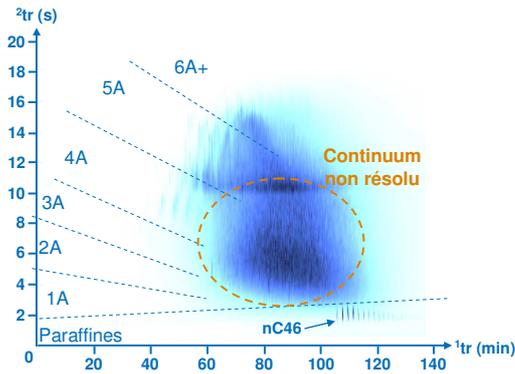
L'introduction d'un facteur correctif de la discrimination pour une meilleure quantification des DSV à l'aide de notre montage analytique ne semble donc pas nécessaire. En effet, les facteurs de réponse varient également pour les composés d'une même famille chimique. Pour notre étude, il a donc été considéré que le détecteur FID donne une réponse équimassique pour l'ensemble des composés présents dans les DSV.

La méthode analytique développée pour l'étude de composés lourds tels que les DSV est donc fidèle, linéaire et permet d'éviter la discrimination des composés les plus lourds grâce à l'emploi de l'injecteur *on-column*. De ce fait, la méthode a été appliquée à plusieurs résines de DSV pour vérifier leur élution totale et étudier leur composition.

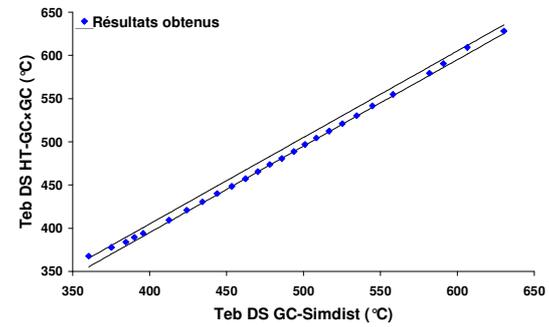
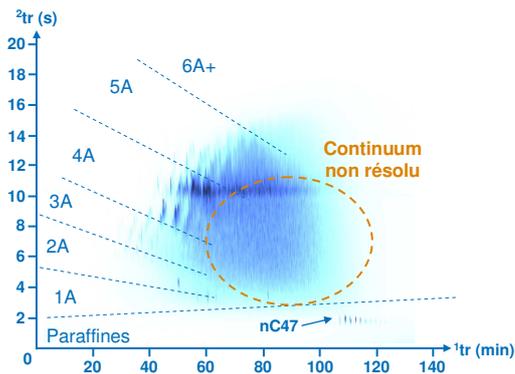
## 6.4 Applications à l'étude des résines de DSV

Quatre résines de DSV obtenues par fractionnement SAR (*cf.* 5.2.1) ont été analysées par la technique analytique développée dans le but de vérifier leur élution totale. Cet objectif est un pré-requis essentiel de la thèse car une élution totale est indispensable pour pouvoir utiliser la GC×GC-HT lors de l'étude des composés soufrés et azotés présents dans les DSV.

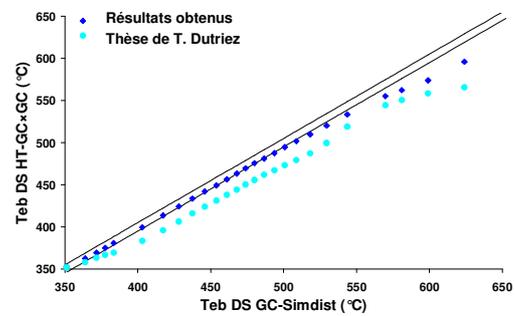
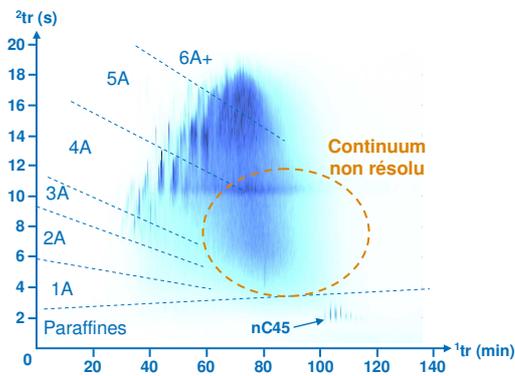
**a) Résine issue du DSV SR1**



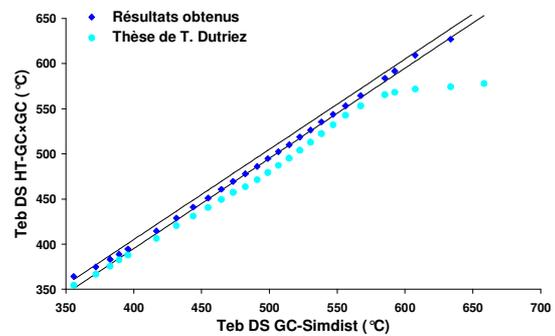
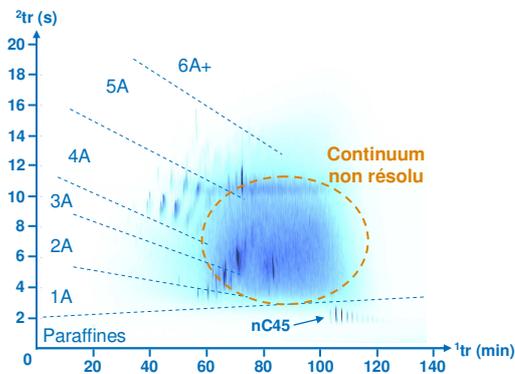
**b) Résine issue du DSV SR3**



**c) Résine issue du DSV SR4**



**d) Résine issue du DSV SR5**



**Figure 48 : Chromatogrammes des résines étudiées par GC×GC-HT et comparaison entre les courbes de distillation simulées issues de la GC×GC-HT et de la GC-SimDist.**

Les zones d'élution ont été identifiées à partir de celles déterminées à l'aide du mélange test MT 1. Dans la Figure 48, une bonne séparation par degré d'aromaticité jusqu'à six noyaux aromatiques est obtenue sur la partie gauche du chromatogramme tandis qu'un fond chromatographique non résolu est visible sur la partie droite. Une coélution entre les différentes familles chimiques présentes (*i.e.* les hydrocarbures ainsi que les composés soufrés, azotés et oxygénés) serait à l'origine de ce manque de résolution [161]. Cette faible sélectivité entre les familles chimiques nécessite donc la mise en place de méthodes de pré-séparation préalables ou l'utilisation de détecteurs spécifiques des hétéroéléments. Par ailleurs, des disparités entre les échantillons analysés sont notables et résultent sans doute de leurs différences tant sur leurs caractéristiques physiques que sur leur composition élémentaire. Par exemple, les résines issues des DSV SR1 et SR4 contiennent plus de soufre élémentaire que les résines issues des DSV SR3 et SR5 (*cf.* 5.2.1). De plus, les chromatogrammes des résines issues des DSV SR1 et SR4 montrent que ces dernières contiennent des composés plus aromatiques et/ou plus lourds que les résines issues des DSV SR3 et SR5. Ainsi, les composés soufrés présents en plus grande proportion dans les résines issues des DSV SR1 et SR4 pourraient correspondre à des composés fortement aromatiques et/ou contenant des chaînes alkyles longues. Des informations plus détaillées sur les composés soufrés présents sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse. Enfin, des traces de paraffines lourdes sont présentes dans les fractions résines récoltées par SAR. Dans la littérature, une équipe a suggéré que cela était dû au manque de sélectivité de la SAR et/ou à l'insolubilité croissante des paraffines dans les phases mobiles utilisées [161].

Pour vérifier l'élution totale des résines de DSV étudiées, les courbes de distillation simulée issues de la GC×GC-HT ont été reconstruites à l'aide d'une courbe d'étalonnage qui relie les temps de rétention aux températures d'ébullition des paraffines. Ces courbes ont été comparées à celles obtenues par GC-SimDist. D'une part, les résultats montrent un bon accord jusqu'à 550 °C entre les deux courbes de distillation simulée ce qui correspond à 94 % d'élution pour la résine issue du DSV SR4 et une correspondance totale pour la résine issue du DSV SR5. Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus avec les conditions opératoires de Dutriez *et al.* [161]. La comparaison entre les résultats issus des deux méthodes met en évidence les performances des nouvelles conditions opératoires développées au cours de la thèse pour l'élution des composés lourds. Puis, deux autres résines ont été analysées et un bon accord entre les courbes de distillations simulées est obtenu. Ensuite, il est intéressant de noter que pour les résines issues des DSV SR1 et SR4 les discontinuités apparaissent à partir de 550°C ce qui correspond à la température pour laquelle une discrimination des composés lourds avait été notée dans nos travaux. La résine issue du DSV SR4 est celle qui possède le plus de soufre et d'oxygène élémentaire mais également le plus de composés fortement aromatiques. De plus, la résine issue du DSV SR1 contient des composés de très haute masse moléculaire au vu de sa courbe de distillation simulée. De ce fait, les résines contenant une grande proportion de composés hétéroatomiques, de composés fortement aromatiques et/ou de composés de haut poids moléculaires (*i.e.* au-dessus de 550 °C) pourraient ne pas être éluées entièrement par cette technique.

Cependant, cette méthode améliore considérablement l'élution des résines de DSV et peut donc être utilisée pour analyser des DSV. Néanmoins, il est nécessaire de perfectionner le pouvoir séparatif et la sélectivité de cette technique dans le but d'obtenir des informations détaillées sur les composés soufrés et azotés présents dans les DSV. Ainsi, le recours à des dimensions de séparation supplémentaires telles que des méthodes pré-séparatives ou l'utilisation de détecteurs sélectifs est indispensable.

## 6.5 Conclusions

Dans un premier temps, la stabilité de deux fractions résines face à l'oxydation a été étudiée par chimiluminescence et par spectroscopie infra rouge en réflexion totale atténuée (ATR-IR) afin de déterminer la durée de conservation souhaitable des fractions produites et leurs conditions de stockage. Les analyses par chimiluminescence ont montré que les fractions résines de DSV sont sensibles à l'oxydation. Cependant, les analyses ATR-IR n'ont pas montré d'oxydation significative des fractions résines de DSV conservées dans des conditions contrôlées sur une période de 3 mois. **Pour nos travaux, des résines fraîches seront donc régulièrement produites et conservées sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière pour une durée maximale de 3 mois.**

**L'utilisation de techniques hautement résolutive est essentielle pour obtenir une caractérisation moléculaire des DSV.** Une méthode de GC×GC-HT a été développée dans le but de parvenir à l'élution totale de la fraction résine et donc des DSV sans discrimination des composés lourds. Un choix raisonné sur la nature et la géométrie des colonnes a permis d'éluer la paraffine nC<sub>68</sub> (T<sub>eb</sub> = 641 °C) et des composés contenant jusqu'à sept cycles aromatiques en une seule période de modulation. La fidélité et la linéarité de la méthode ont été vérifiées à partir d'un mélange test. L'utilisation d'un injecteur *on-column* a permis de réduire les discriminations sur les composés lourds observées dans les travaux de la littérature et, ainsi, de s'affranchir de l'utilisation d'un facteur de discrimination pour la quantification. Plusieurs fractions résines de DSV ont été analysées par la méthode développée. La comparaison entre les courbes de distillation simulée des fractions résines recalculées à partir des résultats de GC×GC-HT et de ceux de la GC a montré une élution quasi totale des fractions résines. **La méthode mise en place a donc permis de repousser les limites actuelles de la GC×GC-HT et d'éluer des fractions résines de DSV.** Néanmoins, aucune étude quantitative n'a été effectuée sur les constituants des fractions résines du fait de la présence d'une majorité de composés inconnus qui n'ont pas encore pu être identifiés et d'un manque de résolution entre les familles. Des couplages entre GC×GC-HT et des détecteurs spécifiques ont donc été développés afin de parvenir à une caractérisation détaillée des composés soufrés et azotés présents dans les DSV. Des développements sur des techniques de spectrométrie de masse haute résolution ont également été mis en place afin d'obtenir des informations complémentaires en particulier pour une identification plus fine des composés d'intérêt. Ainsi, le chapitre suivant présente les développements effectués au cours de la thèse pour parvenir à une caractérisation détaillée des composés soufrés des DSV.



# 7 Caractérisation des composés soufrés

---

L'étude bibliographique a mis en avant la nécessité de parvenir à une caractérisation des composés soufrés des DSV dans le but d'identifier les composés réfractaires aux étapes d'HDS. Pour cela, deux techniques analytiques ont été envisagées : la GC×GC-HT-SCD et l'ESI FT-ICR/MS. En effet, la GC×GC-HT-SCD a montré ses capacités à fournir des informations quantitatives sur les composés soufrés contenus dans des matrices pétrolières complexes tandis que l'ESI FT-ICR/MS a permis l'obtention de données qualitatives détaillées sur les composés soufrés présents dans des coupes lourdes du pétrole. Dans une première partie, la méthodologie et les résultats de l'étude sur la caractérisation des composés soufrés des DSV par GC×GC-HT-SCD sont détaillés. Dans une seconde partie, la méthodologie et les informations issues de la FT-ICR/MS sont exposées.

## 7.1 GC×GC-HT-SCD

L'étude des composés soufrés présents dans les DSV nécessite la mise en place de techniques hautement résolutes telles que la GC×GC associées à des détecteurs spécifiques du soufre afin de s'affranchir de la matrice hydrocarbonée et des autres hétéroéléments en présence. Du fait de la présence de composés soufrés dans les fractions aromatiques et résines, notre étude a été effectuée sur le DSV total. Dans une première partie, les conditions opératoires GC×GC-HT-FID mises au point pour s'assurer de l'élution totale des DSV ont été adaptées à l'utilisation d'un détecteur à chimiluminescence du soufre SCD à l'aide d'un mélange test représentatif. Dans une seconde partie, l'analyse qualitative et quantitative de plusieurs DSV et effluents d'HDT est présentée. Enfin, des conclusions sur la réactivité des composés soufrés présents dans les DSV en HDT sont proposées.

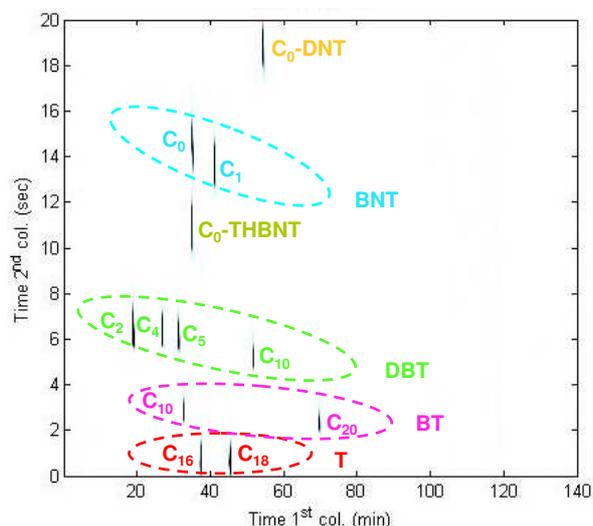
### 7.1.1 Développement de la méthode GC×GC-HT-SCD

La littérature met en avant l'intérêt de la GC×GC couplée à un détecteur spécifique du soufre pour l'étude des composés soufrés présents dans des matrices pétrolières [133, 148, 149, 152, 153]. Néanmoins, les capacités de cette technique pour éluer tous les composés présents dans les DSV n'ont pas été démontrées. Dans notre étude, nous avons donc tout d'abord mis en place des conditions opératoires GC×GC-HT pour lesquelles l'élution totale des composés présents dans les DSV a été prouvée. Ainsi, ce paragraphe expose la démarche suivie pour adapter ces conditions à l'utilisation d'un détecteur SCD et pour obtenir une bonne occupation de l'espace chromatographique par les composés soufrés. Puis, les performances de la méthode sont évaluées.

#### 7.1.1.1 Analyse du mélange test

Les conditions opératoires utilisées pour s'assurer de l'élution totale des DSV (*cf.* chapitre précédent) ont été reprises et adaptées pour l'étude des composés soufrés. En particulier, la longueur de la colonne de seconde dimension a été augmentée afin d'obtenir une occupation de l'espace optimale des composés du mélange test soufré MT S (*cf.* 5.1.2) sans *wrap-around*. Les résultats sont similaires à ceux que l'on observe en GC×GC-HT-FID : la première dimension de séparation permet l'élution des composés soufrés selon leur degré d'alkylation et la seconde dimension assure la séparation des composés soufrés selon leur degré d'aromaticité. Ainsi, sur la seconde dimension, les thiophènes (T) éluent en premier, suivis des benzothiophènes (BT), des dibenzothiophènes (DBT),

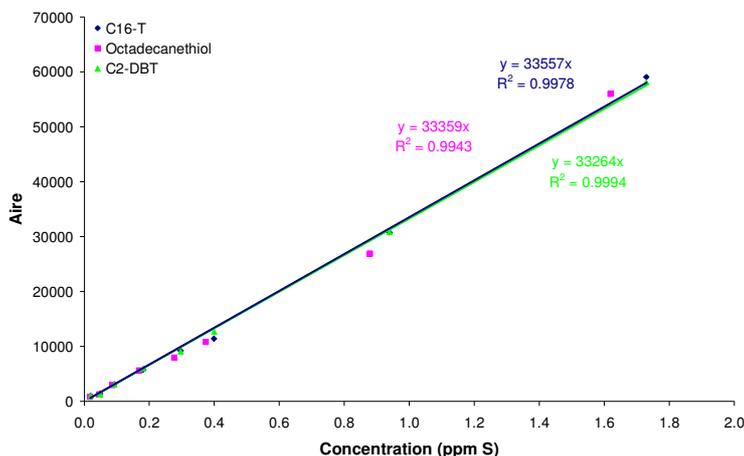
du tétrahydrobenzothiothiophène (THBNT), des benzonaphtothiophènes (BNT) et enfin, du dinaphtothiophène (DNT) (Figure 49). Cependant, un décalage en termes de temps de rétention dans la première dimension est notable. En effet, en GC×GC-HT-SCD, les composés soufrés sont élués cinq minutes plus tôt qu'en GC×GC-HT-FID du fait du vide nécessaire au fonctionnement du détecteur SCD qui augmente la vitesse linéaire du gaz vecteur et favorise donc l'élué des composés. Les composés étant élués plus tôt en GC×GC-HT-SCD, on peut donc supposer que les conditions d'élué totale sont conservées.



**Figure 49 :** Chromatogramme GC×GC-HT-SCD (<sup>1</sup>D : DB1-HT 10 m × 0,53 mm × 0,15 μm ; <sup>2</sup>D : BPX-50 1 m × 0,2 mm × 0,05 μm ; Gaz vecteur : He ; Four : 90 °C → 370 °C @ 2°C/min) du mélange test MT S (cf. 5.1.2).

### 7.1.1.2 Performances de la méthode : sensibilité, linéarité et équimolarité

Le détecteur SCD est un détecteur reconnu sensible, sélectif (*i.e.* ratio S/C > 10<sup>7</sup>), linéaire sur une large plage (*i.e.* 10<sup>5</sup>) et équimolaire pour tous les composés soufrés [144, 147, 150, 202, 203]. Ces caractéristiques ont donc été vérifiées pour la méthode GC×GC-HT-SCD développée avec un mélange test contenant de l'hexadécylthiophène, de l'octadécane-thiol et du 4,6-diméthyl-dibenzothiophène. Le mélange test a été préparé à 8 concentrations comprises entre 0,02 et 1,7 ppm m/m de soufre par composé ce qui correspond à la plage de concentration admise par le détecteur sans phénomène de saturation. La limite de quantification 2D qui correspond à un sigma équivalent à dix fois le bruit de fond divisés par la hauteur du pic a été estimée. Les résultats donnent une limite de quantification de 0,02 ppm m/m de soufre par composé ce qui illustre et confirme la très bonne sensibilité en quantification du détecteur SCD. Par ailleurs, l'aire des pics a été tracée en fonction de la concentration des composés (Figure 50). Trois droites de linéarité ont été obtenues respectivement pour l'hexadécylthiophène, l'octadécane-thiol et le 4,6-diméthyl-dibenzothiophène avec un coefficient de détermination supérieur à 0,99. Enfin, les valeurs des pentes des droites obtenues pour chacun des composés analysés varient de moins de 1 % ce qui met en avant l'équimolarité du détecteur.



**Figure 50 : Droites de linéarité tracées pour trois composés soufrés modèles à huit concentrations comprises entre 0,02 et 1,7 ppm de S par composé.**

Ces résultats permettent donc d'envisager une quantification convenable de nos échantillons. Ainsi, une démarche méthodologique pour l'analyse des DSV et de leurs effluents d'hydrotraitement a été mise en place et est exposée dans la partie suivante.

## 7.1.2 Démarche méthodologique pour l'analyse de couples charge/effluents

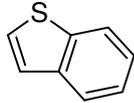
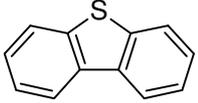
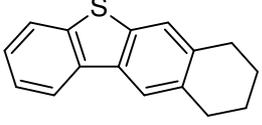
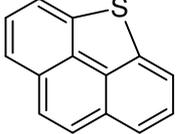
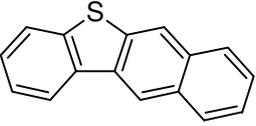
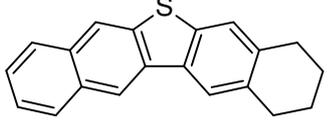
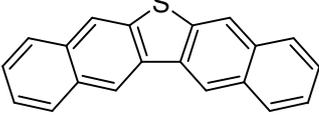
### 7.1.2.1 Détermination d'un masque d'intégration par famille chimique

Les zones d'élution ont été déterminées à partir du mélange test MT S. Les zones d'élution représentent la surface à intégrer pour chacune des familles chimiques identifiées. La quantification des composés soufrés est effectuée en normalisant à 100 la somme des aires des pics modulés, l'aire totale du chromatogramme intégrée correspondant à la teneur globale déterminée par fluorescence X. Les résultats sont alors obtenus en ppm de soufre massique.

Un découpage en cinq zones d'élution est proposé et appliqué à chacun des échantillons analysés (Tableau 17) :

- 1- les thiophènes (T) sachant que les composés de type sulfures et thiols sont *a priori* présents dans cette zone d'élution
- 2- les benzothiophènes (BT)
- 3- les dibenzothiophènes et les tétrahydrobenzonaphthothiophènes (DBT+THBNT) sachant que cette zone d'élution peut tout aussi bien contenir des composés tétraaromatiques condensés tels que le (4,5-bcd)-phenanthrothiophène [27]
- 4- les benzonaphthothiophènes et les tétrahydrodinaphthothiophènes (BNT+THDNT) sachant que cette zone d'élution peut également contenir des composés pentaaromatiques condensés [27]
- 5- les dinaphthothiophènes (DNT).

Tableau 17 : Type de composés soufrés en fonction de la zone d'élution.

Zone d'élution	Type de composés	Acronyme
1	Thiophènes 	T
2	Benzothiophènes 	BT
3	Dibenzothiophènes 	DBT
	Tétrahydrobenzophtothiophènes 	THBNT
	(4,5-bcd)-phenanthrothiophène 	PHE
4	Benzonaphtothiophènes 	BNT
	Tétrahydrodinaphtothiophènes 	THDNT
5	Dinaphtothiophènes 	DNT

### 7.1.2.2 Méthodologie pour la quantification par nombre d'atomes de carbone

Dans un second temps, une quantification par nombre d'atomes de carbone est nécessaire afin d'obtenir des informations détaillées sur les composés présents dans les charges et les effluents d'hydrotraitement étudiés. Néanmoins, la complexité du chromatogramme obtenu ne permet pas de définir rigoureusement les zones d'intégration par nombre d'atomes de carbone en particulier pour les composés les plus lourds pour lesquels les coélutions et le nombre d'isomères sont trop importants. De ce fait, un découpage systématique des zones d'élution identifiées a été mis en place. Les hypothèses suivantes ont été formulées.

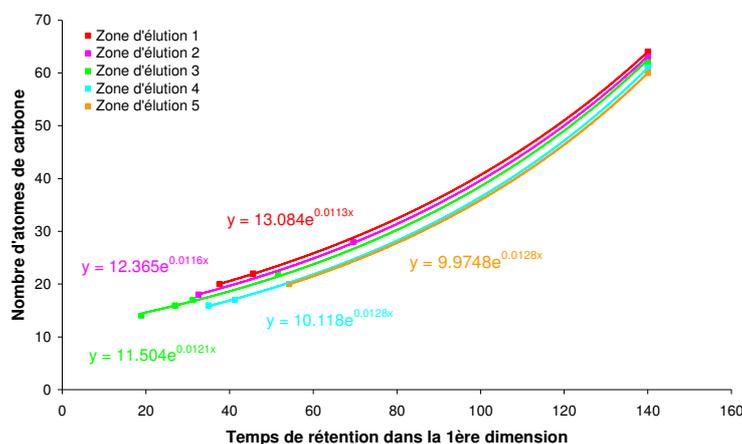
Tout d'abord, on suppose que la zone d'élution 1 ne contient que des composés thiophéniques, la zone 2 des composés benzothiophéniques, la zone 3 des composés dibenzothiophéniques, la zone 4 des composés benzonaphthothiophéniques et la zone 5 des composés dinaphthothiophéniques. Puis, les composés du mélange test MT S ont été utilisés afin de relier le temps de rétention dans la première dimension au nombre d'atomes de carbone pour chacune des zones d'élution. Cependant, une extrapolation est nécessaire pour pallier le manque de composés modèles recouvrant l'intégralité de la plage d'élution. Les temps de rétention des paraffines linéaires étudiées en GC×GC-HT-FID ont donc été associés à ceux des composés présents dans le MT S afin de déterminer le temps de rétention d'un composé fortement alkylé pour chacune des zones d'élution (Tableau 18).

**Tableau 18 : Lien entre les temps de rétention des composés du MT S et les paraffines linéaires.**

<b>Composés du MT S</b>	<b>Paraffine linéaire correspondante</b>	<b>Nombre d'atomes de carbone de différence</b>
C <sub>16</sub> -T	nC <sub>24</sub>	4
C <sub>18</sub> -T	nC <sub>26</sub>	4
C <sub>10</sub> -BT	nC <sub>23</sub>	5
C <sub>20</sub> -BT	nC <sub>33</sub>	5
C <sub>2</sub> -DBT	nC <sub>20</sub>	6
C <sub>4</sub> -DBT	nC <sub>22</sub>	6
C <sub>5</sub> -DBT	nC <sub>23</sub>	6
C <sub>10</sub> -DBT	nC <sub>28</sub>	6
C <sub>0</sub> -BNT	nC <sub>23</sub>	7
C <sub>1</sub> -BNT	nC <sub>24</sub>	7
C <sub>0</sub> -DNT	nC <sub>28</sub>	8

On note que pour une même famille chimique, un décalage en terme de nombre d'atomes de carbone constant est obtenu. De même, pour un temps de rétention identique, un composé de type benzothiophène possède une alkylation de moins qu'un composé de type thiophène. Cette tendance est respectée pour chacune des familles chimiques étudiées. A partir de ces résultats, le nombre d'atomes de carbone d'un composé éluant à 140 minutes peut être estimé pour chacune des zones d'élution sachant qu'en GC×GC-HT-FID la paraffine nC<sub>68</sub> a pu être élue. Ainsi, on estime, par exemple, qu'un dibenzothiophène contenant 62 atomes de carbone sera élué à 140 minutes.

Par ailleurs, en programmation de température, l'élution des paraffines linéaires suit une loi exponentielle [204]. Au vu des observations précédentes, cette même loi peut s'appliquer à chacune des familles chimiques soufrées étudiées. Ainsi, une régression exponentielle est appliquée pour chacune des zones d'élution afin de parvenir à un découpage systématique reliant le temps de rétention du composé à son nombre d'atomes de carbone (Figure 51).



**Figure 51 : Régression exponentielle permettant la conversion des temps de rétention dans la 1<sup>ère</sup> dimension en nombre d'atomes de carbone pour chacune des zones d'éluion obtenues à partir du mélange MT S.**

Les zones intégrées sont alors comparables d'un échantillon à l'autre bien que des hypothèses sur le nombre d'atomes de carbone aient été formulées. Une quantification par famille chimique et par nombre d'atomes de carbone exprimée en ppm de soufre massique est alors obtenue. De ces résultats, on peut déduire la formule chimique, la masse molaire et le ratio de soufre de chacun des composés soufrés présents dans les échantillons. Les résultats obtenus en ppm de soufre massique peuvent donc également être exprimés en pourcentage massique de composés soufrés à partir de l'Équation 5.

$$\% \text{ m/m de composés soufrés} = \frac{\text{ppm de S massique}}{10000 \times \text{ratio S}} \quad \text{Eq. 5}$$

### 7.1.2.3 Évaluation de la répétabilité par famille chimique et par nombre d'atomes de carbone

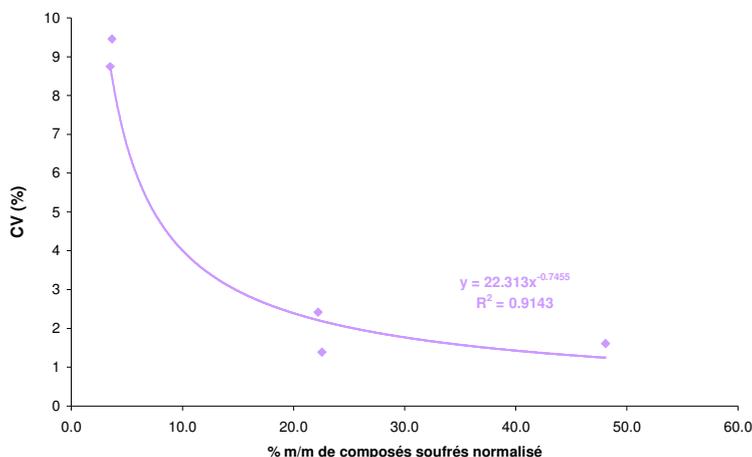
La répétabilité de notre méthode de quantification a été évaluée afin de s'assurer de la représentativité de notre démarche pour tous les échantillons analysés. Pour cela, le DSV SR1 a été injecté 5 fois sur notre montage et le même masque d'intégration a été appliqué à chacun des chromatogrammes. Les résultats de la quantification par zone d'éluion sont présentés dans le Tableau 19.

**Tableau 19 : Quantification par zone d'éluion du DSV SR1 exprimée en pourcentage massique de composés soufrés normalisé et coefficients de variation mesurés pour chacune de ces valeurs.**

Zone d'éluion	% m/m de composés soufrés normalisé	CV (%)
1	3,7	9
2	22	2
3	48	2
4	23	1
5	3,5	9

Les coefficients de variation obtenus, qui correspondent à l'écart type divisé par la moyenne, sont inférieurs à 10 % ce qui est tout à fait acceptable. De plus, ces coefficients sont plus importants pour les faibles teneurs. En

effet, la dilution des échantillons est effectuée de manière à ne pas saturer le détecteur. Lors de la quantification de ces composés, des coefficients de variation forts sont alors obtenus. De ce fait, une régression de type puissance a été utilisée afin de relier le coefficient de variation au pourcentage massique de composés soufrés normalisé de la zone d'élution. L'équation obtenue permet alors de calculer le coefficient de variation correspondant pour chacune des zones d'élution des échantillons analysés dans la mesure où les teneurs ne sont pas inférieures à 3 % m/m de composés soufrés normalisés.



**Figure 52 : Régression de type puissance permettant de relier le pourcentage massique de composés soufrés normalisé à un coefficient de variation calculée à partir des résultats obtenus pour le DSV SRI.**

Les intervalles de confiance normalisés peuvent alors être déterminés pour chacun des échantillons à partir de l'Équation 6.

$$IC_{normalisé} = \frac{t \times CV \times \% \text{ m/m de composés soufrés normalisé}}{100} \quad \text{Eq. 6}$$

où  $IC_{normalisé}$  est l'intervalle de confiance normalisé

t est la valeur de Student (t = 2,57)

CV est le coefficient de variation

% m/m de composés soufrés normalisé est la valeur de la zone exprimée en pourcentage massique de composés soufrés normalisé

L'intervalle de confiance est ensuite recalculé pour les valeurs exprimées en pourcentage massique de composés soufrés à partir de l'Équation 7 :

$$IC = \frac{\% \text{ m/m de composés soufrés} \times IC_{normalisé}}{\% \text{ m/m de composés soufrés normalisé}} \quad \text{Eq. 7}$$

où IC est l'intervalle de confiance

$IC_{normalisé}$  est l'intervalle de confiance normalisé

% m/m de composés soufrés est la valeur de la zone exprimée en pourcentage massique de composés soufrés

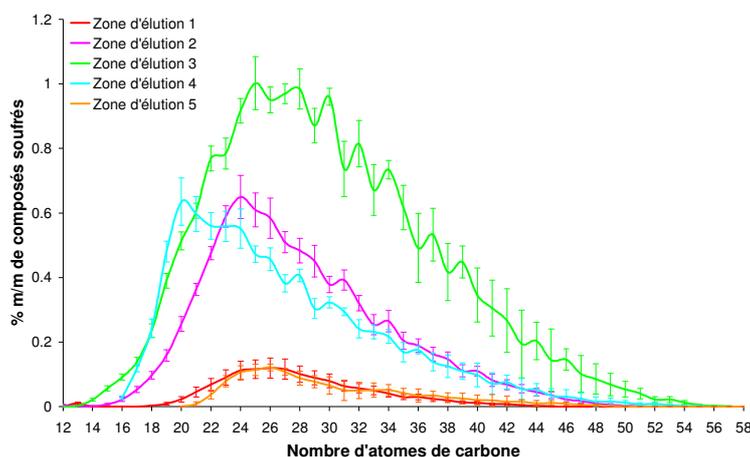
% m/m de composés soufrés normalisé est la valeur de la zone exprimée en pourcentage massique de composés soufrés normalisé

Les résultats calculés pour le DSV SR1 sont résumés dans le Tableau 20. Les valeurs inférieures à la valeur de l'intervalle de confiance sont considérées comme inférieures aux limites de quantification.

**Tableau 20 : Quantification par zone d'élution du DSV SR1 exprimée en pourcentage massique de composés soufrés et en pourcentage massique de composés soufrés normalisé en considérant les intervalles de confiance mesurés.**

Zone d'élution	% m/m de composés soufrés	% m/m de composés soufrés normalisé
1	1,4 ± 0,3	3,7 ± 0,8
2	8,2 ± 0,5	22 ± 1
3	17,8 ± 0,6	48 ± 2
4	8,3 ± 0,5	23 ± 1
5	1,3 ± 0,3	3,5 ± 0,8

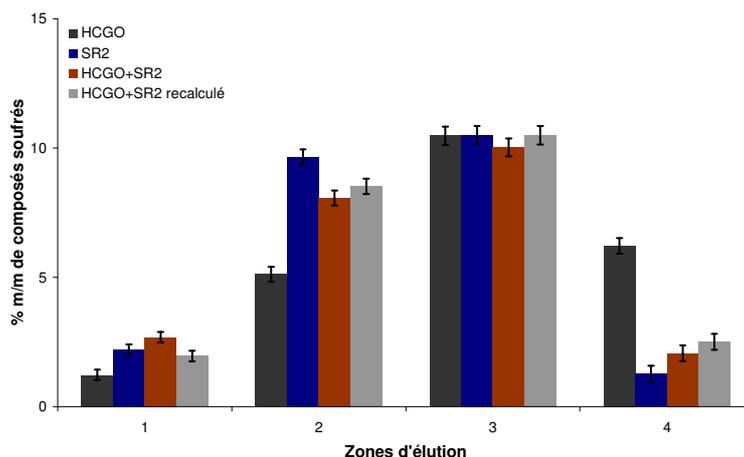
Ensuite, le découpage systématique par nombre d'atomes de carbone a été effectué pour les cinq chromatogrammes et les intervalles de confiance par zone d'élution et par nombre d'atomes de carbone ont été déterminés pour le DSV SR1. La Figure 53 illustre ces résultats. Les intervalles de confiance sont plus importants pour les faibles teneurs et pour les composés les plus lourds. Ces variations sont sans doute dues à la présence de bruit plus important lié au détecteur en fin de programmation de température mais également à la présence de multiples isomères plus sensibles à de faibles variations au niveau du temps de rétention. L'intégration d'une partie de ce bruit peut expliquer ces intervalles.



**Figure 53 : Quantification par zone d'élution et par nombre d'atomes de carbone du DSV SR1 exprimée en pourcentage massique de composés soufrés en considérant les intervalles de confiance mesurés.**

Enfin, afin de vérifier la cohérence des résultats quantitatifs, la quantification par zone d'élution et par nombre d'atomes de carbone a été effectuée pour plusieurs DSV : le SR2, le HCGO et le SR2+HCGO qui se compose de 75 % de SR2 et de 25 % de HCGO (Figure 54). Une comparaison a été effectuée entre le SR2+HCGO

et le SR2+HCGO recalculé à partir des résultats obtenus pour le SR2 et pour le HCGO. Un bon recouplement entre les différentes données est obtenu.



*Figure 54 : Quantification par zone d'éluion des DSV SR2, HCGO, SR2+HCGO et pour le SR2+HCGO recalculé à partir des données des DSV SR2 et HCGO exprimée en pourcentage massique de composés soufrés en considérant les intervalles de confiance calculés.*

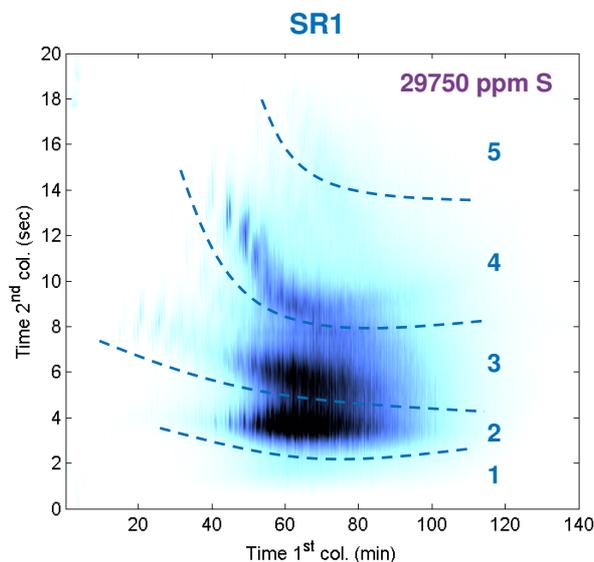
La méthodologie de quantification est donc applicable pour l'étude de DSV et d'effluents d'hydrotraitement. Ainsi, les échantillons pourront être comparés entre eux et des tendances quant à la réactivité des composés soufrés en hydrotraitement pourront être dressées.

### 7.1.3 Caractérisation de DSV et d'effluents d'HDT par GC×GC-HT-SCD

Plusieurs couples charge/effluents ont été analysés par la technique décrite dans le paragraphe précédent afin d'obtenir une caractérisation détaillée des composés soufrés en présence. Dans cette partie, les résultats de l'analyse qualitative et quantitative pour chacun des couples charge/effluents sont exposés puis seront discutés dans la partie suivante. Seuls des échantillons contenant au minimum 50 ppm m/m de soufre ont pu être analysés, les chromatogrammes obtenus pour les effluents les plus hydrotraités n'étant pas exploitables.

#### 7.1.3.1 SR1 et ses effluents d'hydrotraitement

La première charge étudiée est le DSV SR1 qui est un DSV issu de la distillation directe d'un pétrole brut du Moyen-Orient. Ses caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans la partie 5.2.1. Le chromatogramme GC×GC-HT-SCD du DSV SR1 est présenté Figure 55.

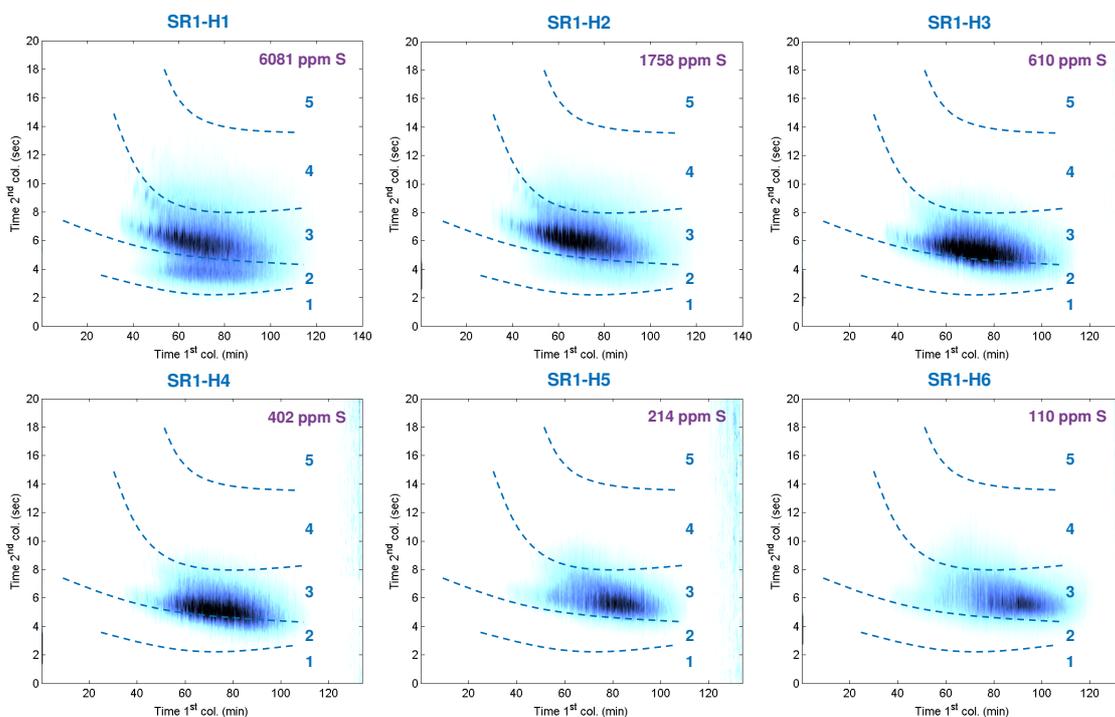


**Figure 55 : Chromatogramme GC×GC-HT-SCD (<sup>1</sup>D : DB1-HT 10 m × 0,53 mm × 0,15 μm ; <sup>2</sup>D BPX-50 1 m × 0,2 mm × 0,05 μm ; Gaz vecteur : He ; Four : 90 °C → 370 °C @ 2 °C/min) du DSV SR1 découpé en cinq zones d'éluion.**

Dans le chromatogramme GC×GC-HT-SCD de la charge SR1, les composés élués dans les zones 2, 3 et 4 sont majoritaires (Figure 55). De plus, l'intervalle d'éluion se situe entre 20 et 120 minutes. Ainsi, on note la présence de composés très lourds ce qui est en accord avec l'intervalle de distillation de la charge SR1 (*i.e.* 408-580 °C).

On note que les THBNT et les THDNT sont bien séparés respectivement des DBT et des BNT jusqu'à 40 minutes d'éluion. Néanmoins, les zones d'éluion se rejoignent à partir de 40 minutes et ne sont ensuite plus différenciables. Ainsi, des zones d'éluion communes ont été déterminées pour les DBT+THBNT et les BNT+THDNT (*i.e.* zones d'éluion 3 et 4). De plus, dans ce découpage, la présence probable de composés contenant plusieurs hétéroéléments n'est pas prise en compte.

Les six chromatogrammes GC×GC-HT-SCD des effluents 370 °C+ issus du test d'hydrotraitement haute pression du DSV SR1 (*cf.* 5.2.2) sont présentés dans la Figure 56. Les résultats de la quantification par zone d'éluion exprimés en pourcentage massique de composés soufrés sont disponibles dans le Tableau 21.



**Figure 56 : Chromatogrammes GC×GC-HT-SCD (<sup>1</sup>D : DB1-HT 10 m × 0,53 mm × 0,15 μm ; <sup>2</sup>D BPX-50 1 m × 0,2 mm × 0,05 μm ; Gaz vecteur : He ; Four : 90 °C → 370 °C @ 2 °C/min) des effluents du DSV SR1 découpés en cinq zones d'élution.**

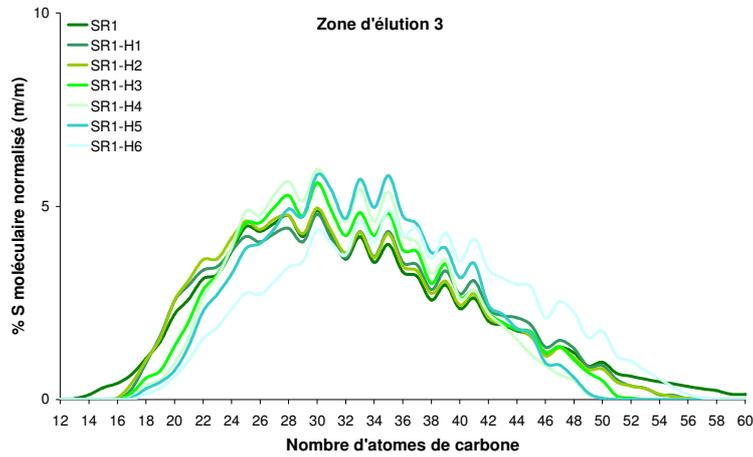
**Tableau 21 : Quantification par zone d'élution du DSV SR1 et de ses effluents hydrotraités exprimée en pourcentage massique de composés soufrés et en considérant les intervalles de confiance calculés.**

% m/m de composés soufrés	1	2	3	4	5	Total
SR1	1,4 ± 0,3	8,2 ± 0,5	17,8 ± 0,6	8,3 ± 0,5	1,3 ± 0,3	37 ± 2
SR1-H1	-	1,5 ± 0,1	5,4 ± 0,1	0,9 ± 0,1	-	7,8 ± 0,3
SR1-H2	-	0,22 ± 0,03	1,80 ± 0,03	0,21 ± 0,03	-	2,23 ± 0,09
SR1-H3	-	0,07 ± 0,01	0,70 ± 0,01	0,02 ± 0,01	-	0,79 ± 0,03
SR1-H4	-	0,041 ± 0,007	0,47 ± 0,01	0,008 ± 0,007	-	0,52 ± 0,02
SR1-H5	-	0,006 ± 0,004	0,265 ± 0,004	0,011 ± 0,004	-	0,28 ± 0,01
SR1-H6	-	0,005 ± 0,002	0,140 ± 0,002	0,010 ± 0,002	-	0,154 ± 0,006

- : valeur inférieure à la limite de quantification

Il est intéressant de noter que le DSV SR1 contient près de 40 % m/m de composés soufrés. Ainsi, lors d'une analyse FID, ces composés soufrés sont coélus avec la matrice hydrocarbure. Une analyse avec un détecteur spécifique montre ici tout son intérêt pour l'étude de matrices complexes qui contiennent de telles proportions de composés soufrés.

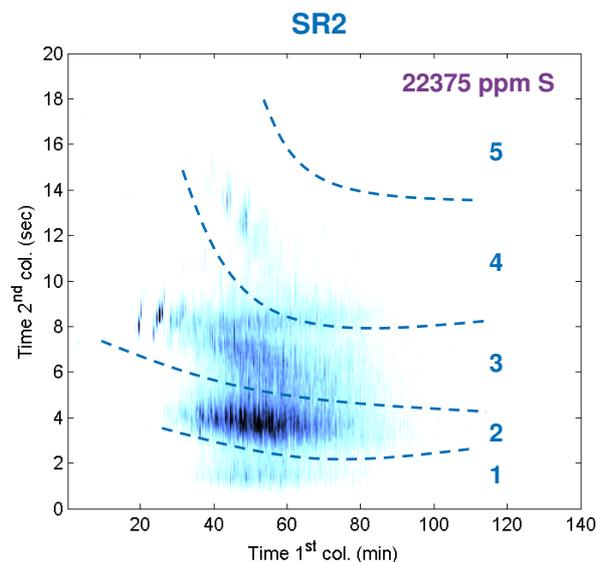
La quantification par nombre d'atomes de carbone a été appliquée pour la zone d'élution 3 car les effluents ne contiennent pas des teneurs suffisamment élevées dans les zones d'élution 2 et 4 pour envisager des comparaisons entre les différents échantillons. Afin de s'affranchir de la teneur globale et pouvoir comparer les effluents, une normalisation des résultats sur la zone d'élution 3 a été effectuée. Les résultats sont illustrés dans la Figure 57.



**Figure 57 : Quantification par nombre d'atomes de carbone pour la zone d'élution 3 du couple charge/effluents SR1 exprimée en pourcentage massique de composés soufrés normalisé.**

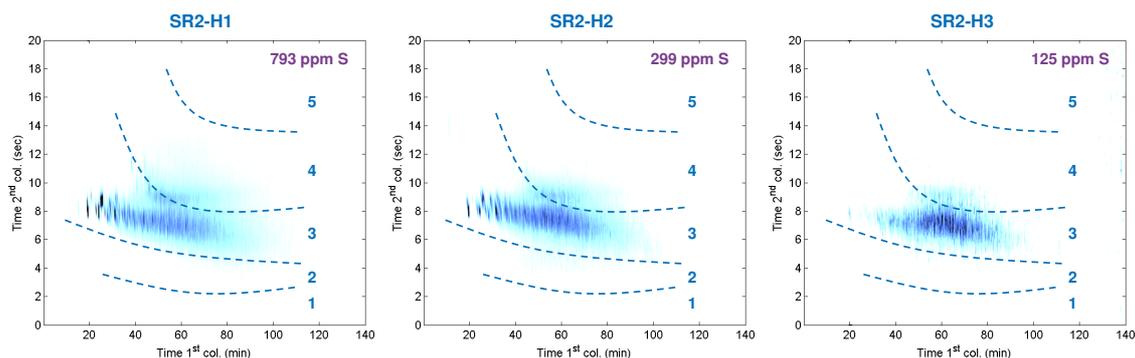
### 7.1.3.2 SR2 et ses effluents d'hydrotraitement

La seconde charge étudiée est le DSV SR2 qui est également issu de la distillation directe d'un pétrole brut du Moyen-Orient. Ses caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans la partie 5.2.1. Le chromatogramme GC×GC-HT-SCD du SR2 est présenté Figure 58. On note que la plage d'élution est comprise entre 20 et 90 minutes, ce qui correspond à des composés soufrés bien plus légers que ceux présents dans la charge SR1. Ces observations sont en accord avec le point final de la DS du DSV SR2 qui est inférieur de 25 °C par rapport à celui du DSV SR1. Par ailleurs, les zones majoritaires sont les zones d'élution 2 et 3. Néanmoins, des composés sont également détectés dans les zones d'élution 1 et 4. Cette charge semble donc contenir des composés bien moins aromatiques et alkylés que la charge SR1.



**Figure 58 : Chromatogramme GC×GC-HT-SCD (<sup>1</sup>D : DB1-HT 10 m × 0,53 mm × 0,15 µm ; <sup>2</sup>D BPX-50 1 m × 0,2 mm × 0,05 µm ; Gaz vecteur : He ; Four : 90 °C → 370°C @ 2 °C/min) du DSV SR2 découpé en cinq zones d'élution.**

Les trois chromatogrammes GC×GC-HT-SCD des effluents issus du test d'hydrotraitement haute pression du DSV SR2 (cf. 5.2.2) sont présentés dans la Figure 59.



**Figure 59 : Chromatogrammes GC×GC-HT-SCD (<sup>1</sup>D : DB1-HT 10 m × 0,53 mm × 0,15 μm ; <sup>2</sup>D BPX-50 1 m × 0,2 mm × 0,05 μm ; Gaz vecteur : He ; Four : 90 °C → 370°C @ 2 °C/min) des effluents du DSV SR2 (découpés en cinq zones d'éluion).**

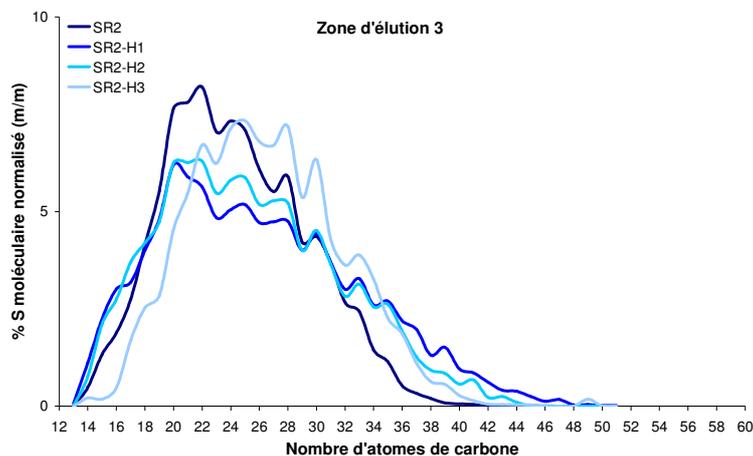
Le DSV SR2 et ses effluents hydrotraités ont été quantifiés à l'aide de la méthode mise en place. Les résultats de la quantification par zone d'éluion exprimés en pourcentage massique de composés sulfurés sont disponibles dans le Tableau 22.

**Tableau 22 : Quantification par zone d'éluion du DSV SR2 et de ses effluents hydrotraités exprimée en pourcentage massique de composés sulfurés et en considérant les intervalles de confiance calculés.**

<b>% m/m de composés sulfurés</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>Total</b>
SR2	2,2 ± 0,2	9,7 ± 0,3	10,5 ± 0,4	1,3 ± 0,3	-	24 ± 1
SR2-H1	-	-	0,71 ± 0,01	0,13 ± 0,01	-	0,84 ± 0,02
SR2-H2	-	-	0,271 ± 0,005	0,038 ± 0,004	-	0,314 ± 0,009
SR2-H3	-	-	0,127 ± 0,002	0,011 ± 0,002	-	0,138 ± 0,004

- : valeur inférieure à la limite de quantification

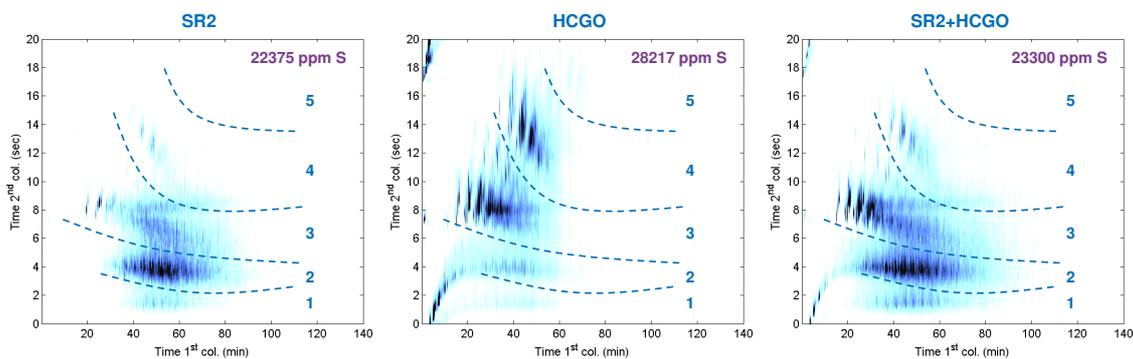
La quantification par nombre d'atomes de carbone a été appliquée pour la zone d'éluion 3 car les effluents ne contiennent pas des teneurs suffisamment élevées dans la zone d'éluion 4 pour envisager des comparaisons entre les différents échantillons. Afin de s'affranchir de la teneur globale et pouvoir comparer les différentes séries, une normalisation des résultats sur la zone d'éluion 3 a été effectuée. Les résultats sont illustrés dans la Figure 60.



**Figure 60 : Quantification par nombre d'atomes de carbone pour la zone d'élution 3 du couple charge/effluents SR2 exprimée en pourcentage massique de composés soufrés normalisé.**

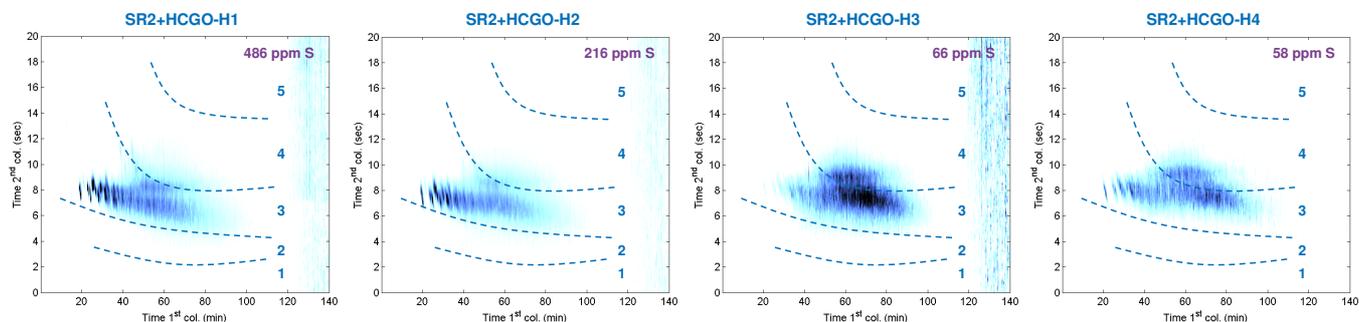
### 7.1.3.3 SR2+HCGO et ses effluents d'hydrotraitement

La troisième charge étudiée est un mélange de 75 % de DSV SR2 et de 25 % de HCGO. Ses caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans la partie 5.2.1. Les chromatogrammes GC×GC-HT-SCD du SR2, du HCGO et du SR2-HCGO sont présentés Figure 61. Le HCGO est un gazole lourd issu du procédé de craquage thermique (*i.e.* cokéfaction), procédé qui craque de manière notable les chaînes alkyles des molécules les plus lourdes. Ainsi, les têtes de famille sont majoritairement présentes dans ce type d'échantillon, ce qui facilite le découpage par famille chimique et par nombre d'atomes de carbone. Néanmoins, l'élution des thiophènes et des benzothiophènes les plus légers est instantanée car notre méthode n'est pas adaptée à l'étude de composés si légers, le HCGO contenant près de 20 % de composés dont les températures d'ébullition sont inférieures à 350 °C. En effet, certains de ces composés ont des températures d'ébullition proches de la température initiale de la programmation du four. Pour la charge SR2+HCGO, les têtes de familles sont bien représentées et la plage d'élution est étendue de 0 à 90 minutes. On note également une présence majoritaire de composés dans les zones d'élution 2 et 3.



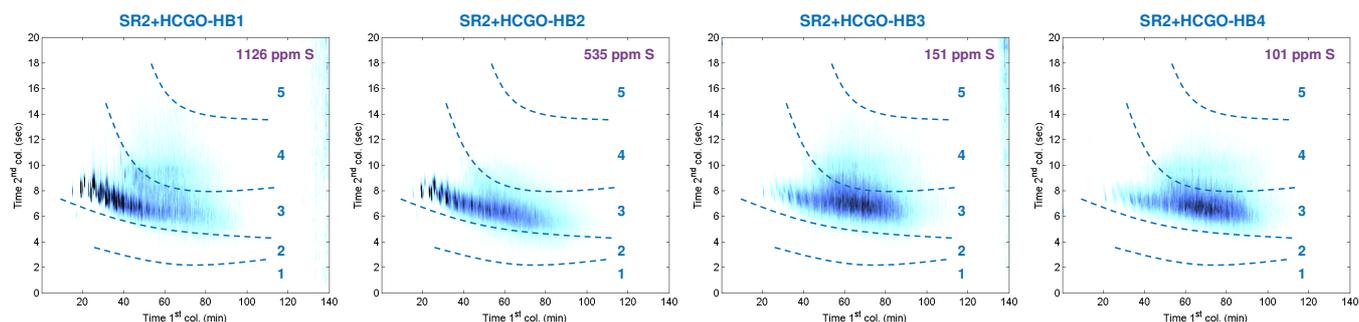
**Figure 61 : Chromatogrammes GC×GC-HT-SCD (<sup>1</sup>D : DB1-HT 10 m × 0,53 mm × 0,15 μm ; <sup>2</sup>D BPX-50 1 m × 0,2 mm × 0,05 μm ; Gaz vecteur : He ; Four : 90 °C → 370°C @ 2 °C/min) des DSV SR2, HCGO et SR2+HCGO découpés en cinq zones d'élution.**

Le DSV SR2+HCGO a été hydrotraité par deux catalyseurs différents (*i.e.* HDT<sub>A</sub> et HDT<sub>C</sub>). Les conditions opératoires des tests sont présentées dans la partie 5.2.2. L'objectif de ces essais est de comparer les performances catalytiques des deux catalyseurs sur la charge SR2+HCGO pour différentes conditions opératoires. Les chromatogrammes GC×GC-HT-SCD des effluents issus du test avec le catalyseur HDT<sub>A</sub> sont présentés dans la Figure 62.



**Figure 62 : Chromatogrammes GC×GC-HT-SCD (<sup>1</sup>D : DB1-HT 10 m × 0,53 mm × 0,15 μm ; <sup>2</sup>D BPX-50 1 m × 0,2 mm × 0,05 μm ; Gaz vecteur : He ; Four : 90 °C → 370°C @ 2 °C/min) des effluents du DSV SR2+HCGO issus de l'hydrotraitement avec le catalyseur HDT<sub>A</sub> découpés en cinq zones d'éluion.**

Les chromatogrammes GC×GC-HT-SCD des effluents issus du test avec le catalyseur HDT<sub>C</sub> sont présentés dans la Figure 63.



**Figure 63 : Chromatogrammes GC×GC-HT-SCD (<sup>1</sup>D : DB1-HT 10 m × 0,53 mm × 0,15 μm ; <sup>2</sup>D BPX-50 1 m × 0,2 mm × 0,05 μm ; Gaz vecteur : He ; Four : 90 °C → 370°C @ 2 °C/min) des effluents du DSV SR2+HCGO issus de l'hydrotraitement avec le catalyseur HDT<sub>C</sub> découpés en cinq zones d'éluion.**

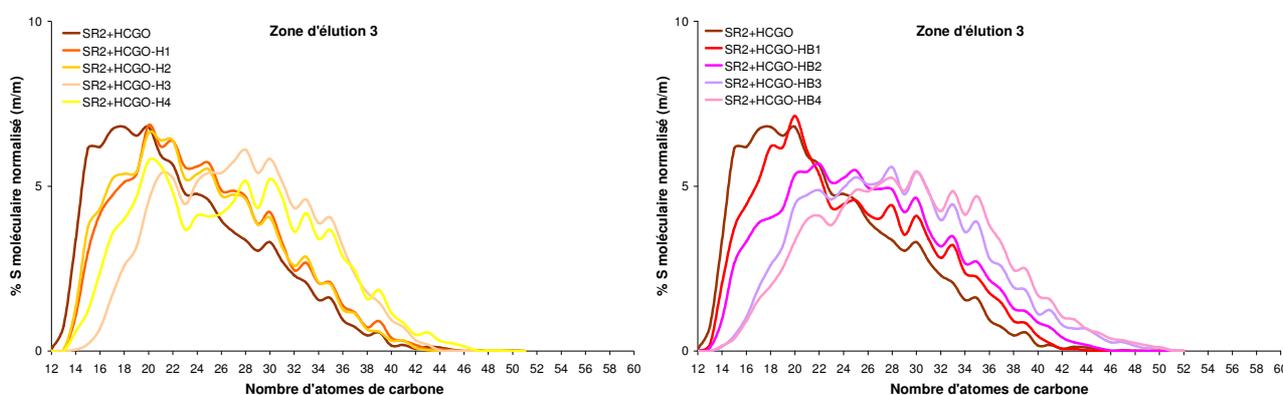
Le DSV SR2, le HCGO et le DSV SR2+HCGO ainsi que ses effluents hydrotraités ont été quantifiés à l'aide de la méthode mise en place. Les résultats de la quantification par zone d'éluion exprimés en pourcentage massique de composés soufrés sont disponibles dans le Tableau 23 et seront discutés par la suite.

**Tableau 23 : Quantification par zone d'élution du DSV SR2, du HCGO et du SR2+HCGO ainsi que ses effluents hydrotraités exprimée en pourcentage massique de composés soufrés et en considérant les intervalles de confiance calculés.**

% m/m de composés soufrés	1	2	3	4	5	Total
SR2	2,2 ± 0,2	9,7 ± 0,3	10,5 ± 0,4	1,3 ± 0,3	-	24 ± 1
HCGO	1,2 ± 0,2	5,1 ± 0,3	10,5 ± 0,3	6,2 ± 0,3	-	23 ± 1
SR2+HCGO	2,7 ± 0,2	8,1 ± 0,3	10,0 ± 0,3	2,1 ± 0,3	-	23 ± 1
SR2+HCGO-H1	-	-	0,439 ± 0,007	0,052 ± 0,007	-	0,49 ± 0,01
SR2+HCGO-H2	-	-	0,192 ± 0,003	0,022 ± 0,003	-	0,213 ± 0,006
SR2+HCGO-H3	-	-	0,058 ± 0,001	0,015 ± 0,001	-	0,073 ± 0,002
SR2+HCGO-H4	-	-	0,048 ± 0,001	0,015 ± 0,001	-	0,063 ± 0,002
SR2+HCGO-HB1	-	-	0,90 ± 0,02	0,23 ± 0,01	-	1,12 ± 0,03
SR2+HCGO-HB2	-	-	0,519 ± 0,008	0,039 ± 0,007	-	0,56 ± 0,02
SR2+HCGO-HB3	-	-	0,136 ± 0,003	0,035 ± 0,002	-	0,171 ± 0,005
SR2+HCGO-HB4	-	-	0,096 ± 0,002	0,023 ± 0,002	-	0,119 ± 0,004

- : valeur inférieure à la limite de quantification

La quantification par nombre d'atomes de carbone a été appliquée pour la zone d'élution 3 car les effluents ne contiennent pas des teneurs suffisamment élevées dans la zone d'élution 4 pour envisager des comparaisons entre les différents échantillons. Afin de s'affranchir de la teneur globale et pouvoir comparer les différentes séries, une normalisation des résultats sur la zone d'élution 3 a été effectuée. Les résultats sont illustrés dans la Figure 64.



**Figure 64 : Quantification par nombre d'atomes de carbone pour la zone d'élution 3 du couple charge/effluents SR2+HCGO pour le catalyseur HDT<sub>A</sub> et pour le catalyseur HDT<sub>C</sub> exprimée en pourcentage massique de composés soufrés normalisé.**

#### 7.1.4 Lien avec la réactivité en HDT

L'objectif de notre étude est de parvenir à déterminer les réactivités relatives des différentes espèces de composés soufrés en hydrotraitement, et en particulier d'identifier les composés soufrés les plus réfractaires. La littérature [15-17] a mis en évidence que l'HDS des composés soufrés se déroule suivant deux voies réactionnelles :

- l'hydrogénolyse directe de la liaison C-S. Cette étape est majoritaire pour les composés dont l'atome de soufre est faiblement encombré. Ainsi, les interactions avec la surface du catalyseur sont favorisées. Cette voie de conversion mène donc à la formation d'hydrocarbures qui ne seront pas détectés en GC×GC-HT-SCD
- l'hydrogénation des cycles aromatiques suivie de l'hydrogénolyse de la liaison C-S. Cette voie réactionnelle conduit à la formation d'espèces soufrées partiellement hydrogénées détectables en GC×GC-HT-SCD

Les effluents d'hydrotraitement sont donc constitués de molécules soufrées présentes dans le DSV d'origine mais également de composés soufrés partiellement hydrogénés issus de l'hydrogénation des espèces soufrées présentes dans le DSV d'origine. La méthode GC×GC-HT-SCD développée ne permet pas de distinguer ces deux types de composés. Néanmoins, l'étude menée sur les couples charge/effluents a permis de mettre en évidence plusieurs points sur la réactivité des composés soufrés des DSV en HDS. Dans une première partie, nous nous intéresserons aux informations issues de la quantification par zone d'élution puis, dans une seconde partie, à celles issues de la quantification par nombre d'atomes de carbone de la zone d'élution 3.

#### 7.1.4.1 Répartition des composés soufrés par zone d'élution

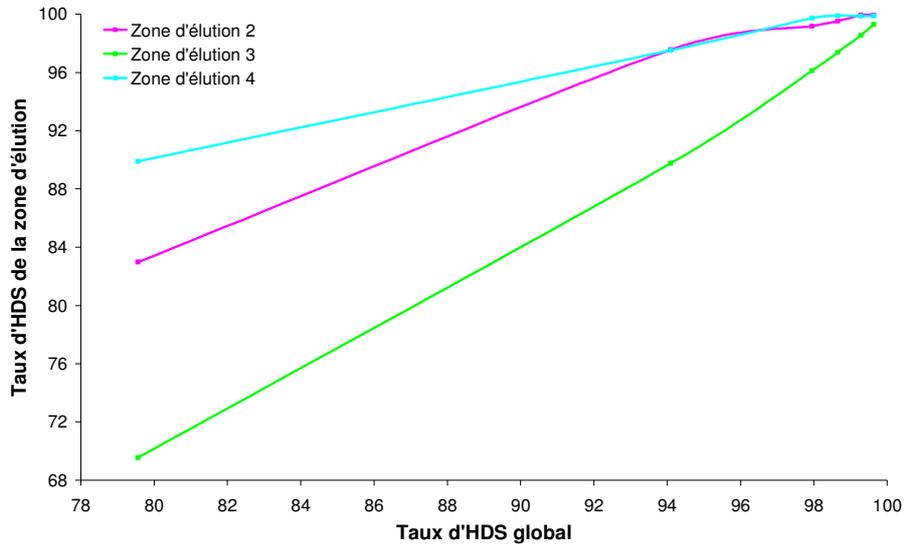
Pour chacune des séries d'effluents étudiées, les composés soufrés sont élués majoritairement dans la zone d'élution 3, contenant les DBT et les THBNT. De plus, à mesure que la conversion des composés soufrés augmente (*e.g.* effluents SR1-H2 à SR1-H6), la zone d'élution 3 devient prépondérante. Cette observation est en accord avec la littérature qui met en avant le fait que les composés dibenzothiophéniques sont les plus réfractaires aux réactions d'hydrotraitement [29].

La Figure 65 illustre cette tendance. En effet, les courbes reliant le taux d'HDS de la zone d'élution au taux d'HDS global des effluents ont été tracées pour la série d'effluent SR1-H car sa plage de conversion est plus importante. Pour un même taux d'HDS global, on remarque que le taux d'HDS de la zone d'élution 3 est plus faible que le taux d'HDS des zones d'élution 2 et 4. Ainsi, la cinétique de disparition des composés de la zone d'élution 3 est plus lente que celle des composés des zones d'élution 2 et 4.

Ces valeurs ont été évaluées à partir des équations suivantes :

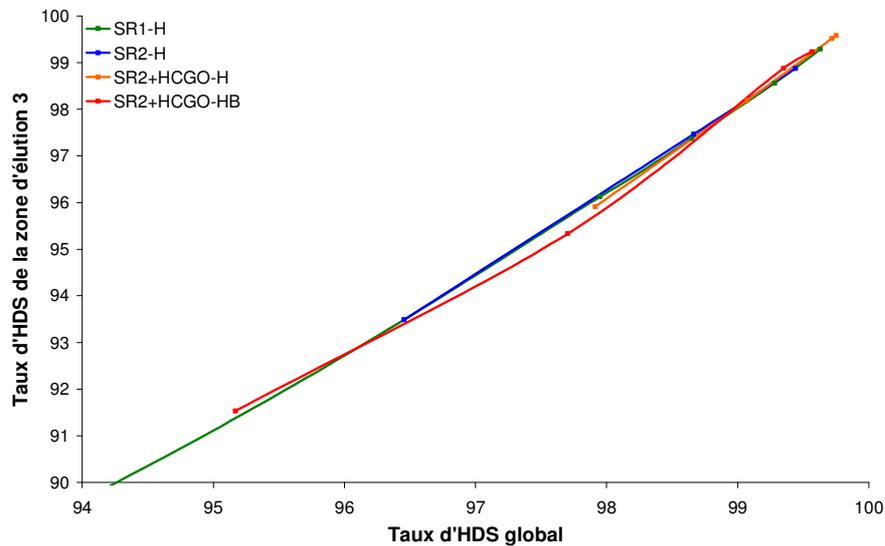
$$\text{Taux HDS global} = \frac{\text{ppm de S dans le DSV} - \text{ppm de S dans l'effluent}}{\text{ppm de S dans le DSV}} \times 100 \quad \text{Eq. 8}$$

$$\text{Taux HDS zone d'élution} = \frac{\text{ppm de S dans le DSV (zone d'élution)} - \text{ppm de S dans l'effluent (zone d'élution)}}{\text{ppm de S dans le DSV (zone d'élution)}} \times 100 \quad \text{Eq. 9}$$



**Figure 65 : Courbes reliant le taux d'HDS global des effluents aux taux d'HDS des zones d'éluion.**

Par ailleurs, la principale différence entre le DSV SR1 et les autres DSV analysés se situe au niveau des composés de la zone d'éluion 3 correspondant aux DBT+THBNT. En effet, 19 % de composés de type DBT sont présents dans le DSV SR1 contre approximativement 10 % dans les autres charges. Cependant, la Figure 66 montre que la teneur initiale en composés soufrés présents dans une zone d'éluion ne joue pas sur le taux d'HDS de cette famille chimique. En effet, pour un taux d'HDS global identique, les différences au niveau du taux d'HDS de la zone d'éluion 3 n'excèdent pas 1 % pour les quatre séries d'effluents étudiées.



**Figure 66 : Courbes reliant le taux d'HDS global des effluents au taux d'HDS de la zone d'éluion 3 pour chacune des séries d'effluents étudiées.**

Néanmoins, au dessus de 98 % d'HDS global, les taux d'HDS de chaque zone d'élution tendent à être similaires comme l'illustre le Tableau 24 qui met en relation le taux d'HDS de chaque zone d'élution avec le taux d'HDS global.

**Tableau 24 : Taux d'HDS par zone d'élution et taux d'HDS global des effluents exprimés à partir des valeurs en ppm de S pour chacun des couples charge/effluents étudiés.**

Taux d'HDS par zone d'élution (%)	1	2	3	4	5	%HDS global
SR1-H1	100	83,0	69,5	89,9	100	79,6
SR1-H2	100	97,6	89,8	97,5	100	94,1
SR1-H3	100	99,2	96,1	99,7	100	97,9
SR1-H4	100	99,5	97,4	99,9	100	98,6
SR1-H5	100	99,9	98,6	99,9	100	99,3
SR1-H6	100	99,9	99,3	99,9	100	99,6
SR2-H1	100	100	93,5	90,5	100	96,5
SR2-H2	100	100	97,5	97,2	100	98,7
SR2-H3	100	100	98,9	99,2	100	99,4
SR2+HCGO-H1	100	100	95,9	97,7	100	97,9
SR2+HCGO-H2	100	100	98,2	99,1	100	99,1
SR2+HCGO-H3	100	100	99,5	99,4	100	99,7
SR2+HCGO-H4	100	100	99,6	99,4	100	99,8
SR2+HCGO-HB1	100	100	91,5	90,1	100	95,2
SR2+HCGO-HB2	100	100	95,3	98,3	100	97,7
SR2+HCGO-HB3	100	100	98,9	98,6	100	99,4
SR2+HCGO-HB4	100	100	99,2	99,1	100	99,6

Enfin, seul le DSV SR1 possède des composés de type dinaphtothiophène qui sont convertis à faible sévérité pour de faibles taux d'HDS. De même, les composés de la zone d'élution 1 correspondant à des composés de type thiophène sont éliminés aisément par les réactions d'hydrotraitement. Par ailleurs, il est intéressant de noter que, pour un pourcentage d'HDS similaire, les benzothiophènes sont présents dans chacun des effluents de la charge SR1 alors qu'ils sont absents des autres effluents analysés. Il semblerait donc que les conditions opératoires d'HDT du SR1, et en particulier la présence du catalyseur amorphe (ou HDT<sub>B</sub>), soient moins performantes pour éliminer les composés benzothiophéniques.

Cette analyse quantitative des couples charge/effluents par zone d'élution met en évidence que les composés de type dibenzothiophène sont les plus réfractaires aux réactions d'hydrotraitement. Ainsi, il est intéressant de parvenir à une quantification par nombre d'atomes de carbone pour cette zone d'élution afin de pouvoir mettre en évidence les composés les plus réfractaires des étapes d'hydrotraitement. Le paragraphe suivant introduit ces résultats.

#### 7.1.4.2 Répartition par nombre d'atome de carbone des composés de la zone d'élution 3

La charge SR1 contient des composés contenant de 12 à 16 atomes de carbone qui sont absents des effluents. Cette tendance s'explique sans doute par le fait que les effluents analysés sont des coupes 370 °C+. Par ailleurs, les composés présents dans la zone d'élution 3 semblent former un continuum, même à très forte conversion (*i.e.* SR1-H6). Il n'est ainsi pas possible de distinguer des pics, et par conséquent d'identifier des sous-familles de DBT qui possèderaient des réactivités différentes en HDT de DSV. De plus, la méthode utilisée ne permet pas d'identifier des différences notables de réactivité entre les DBT à faible conversion. En revanche, à forte conversion, les DBT les plus légers sont les plus réactifs avec des vitesses de disparition plus élevées que les composés lourds.

Pour les séries d'effluents, SR2-H (catalyseur HDT<sub>A</sub>) et SR2+HCGO-H (catalyseur HDT<sub>A</sub>), on note que les proportions par nombre d'atomes de carbone des composés faiblement alkylés (*i.e.* inférieur à 20 atomes de carbone) restent similaires entre la charge et les effluents dont le taux d'HDS est inférieur à 99,5 % tandis que la proportion en composés fortement alkylés augmente. Pour les effluents dont le taux d'HDS est supérieur à 99,5 %, on note un déplacement net de la distribution des composés soufrés vers les composés les plus alkylés avec une diminution de la proportion en composés faiblement alkylés et une augmentation de la proportion en composés fortement alkylés. La tendance principale pour les deux séries étudiées est que les composés les plus faiblement alkylés sont éliminés à fort HDT tandis que les composés les plus alkylés persistent. Ces derniers semblent donc être les plus réfractaires aux réactions d'hydrotraitement. Cette conclusion est tout à fait plausible car l'encombrement stérique joue un rôle primordial dans la réactivité des composés soufrés. En effet, pour les composés soufrés dont l'atome de soufre est encombré, une hydrodésulfuration en deux étapes (*i.e.* hydrogénation puis hydrogénolyse) est nécessaire [8, 19-24]. Pour la série d'effluent SR2+HCGO-HB (catalyseur HDT<sub>C</sub>), la même tendance est notée. Néanmoins, le déplacement net vers les composés fortement alkylés survient pour des taux d'HDS plus faibles de l'ordre de 97 %. Concernant, la série d'effluent SR1-H (catalyseurs HDT<sub>A</sub>+HDT<sub>B</sub>), les proportions par nombre d'atomes de carbone de l'ensemble des composés restent similaires entre la charge et les effluents dont le taux d'HDS est inférieur à 99,5 %. On note également le déplacement vers les composés fortement alkylés pour l'effluent SR1-H6 dont le taux d'HDS est de 99,6 %.

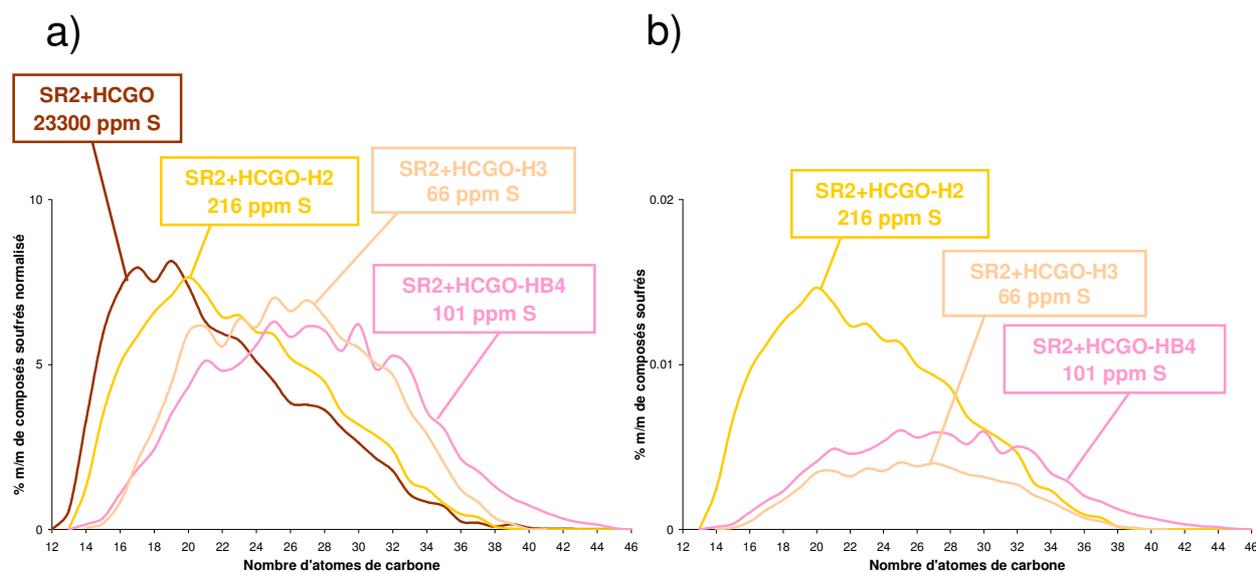
Afin de pouvoir comparer les performances des catalyseurs HDT<sub>A</sub> (*i.e.* catalyseur NiMo sur alumine) et HDT<sub>C</sub> (*i.e.* catalyseur NiMo sur alumine plus actif de 10°C que le catalyseur HDT<sub>A</sub> en raison d'une meilleure dispersion de la phase active), des comparaisons ont été effectuées entre :

- un effluent de la série SR2+HCGO-HB (HDT<sub>C</sub>) et un effluent de la série SR2+HCGO-H (HDT<sub>A</sub>) obtenus dans des conditions opératoires identiques.
- un effluent de la série SR2+HCGO-HB et un effluent de la série SR2+HCGO-H possédant des taux d'HDS similaires.

Dans un premier temps, les effluents SR2+HCGO-HB4 et SR2+HCGO-H2 ont été analysés car ils ont été obtenus dans des conditions opératoires identiques. Les taux d'HDS pour ces deux échantillons sont respectivement 99,6 % et 99,1 %. Les proportions entre la charge SR2+HCGO et l'effluent SR2+HCGO-H2 sont similaires tandis que l'effluent SR2+HCGO-HB4 contient une plus forte proportion de composés de type DBT fortement alkylés (*i.e.* supérieur à 25 atomes de carbone) (Figure 67). Ainsi, pour un taux d'HDS global de 99,1 %, le catalyseur

HDT<sub>A</sub> semble convertir de manière homogène la zone d'éluion 3. En revanche, pour un taux d'HDS global de 99,6 %, le catalyseur HDT<sub>C</sub> permet une diminution nette de la proportion en composés faiblement alkylés et une augmentation de la proportion en composés fortement alkylés. Il semblerait donc qu'à forte conversion l'élimination des composés faiblement alkylés soit favorisée au détriment de celle des composés fortement alkylés. Les composés de type DBT fortement alkylés apparaissent alors comme réfractaires aux réactions d'HDS.

Dans un deuxième temps, les effluents SR2+HCGO-HB4 et SR2+HCGO-H3 ont été comparés car ils possèdent des taux d'HDS globaux similaires respectivement de 99,6 % et de 99,7 %. Les tendances observées Figure 67 tendent à prouver que les deux catalyseurs ont des mécanismes d'HDS similaires où la conversion des composés de type DBT fortement alkylés est difficile.



**Figure 67 : Quantification par nombre d'atomes de carbone pour la zone d'éluion 3 des couples charge/effluents étudiés exprimée a) en pourcentage massique de composés soufrés normalisé et b) en pourcentage massique de composés soufrés.**

L'analyse quantitative de ces quatre couples charge/effluents a permis de mettre en avant des tendances quant aux réactions d'HDT. Néanmoins, les espèces hydrogénées ne peuvent pas être distinguées par la méthode mise en place. Pour améliorer le niveau d'informations sur ces produits, il serait intéressant d'utiliser des techniques de spectrométrie de masse haute résolution. Cette technique ne permet pas de fournir directement des informations quantitatives. Ainsi, une première étude a été menée afin de comparer les résultats obtenus par GC×GC-HT-SCD à ceux issus de la FT-ICR/MS. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

## 7.2 FT-ICR/MS

Une quantification par famille chimique et par nombre d'atomes de carbone de divers couples charge/effluents a été obtenue par GC×GC-HT-SCD. L'objectif de cette étude est de parvenir à recouper les données issues de la GC×GC-HT-SCD avec les données issues de la FT-ICR/MS.

### 7.2.1 Méthodologie

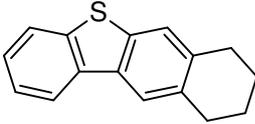
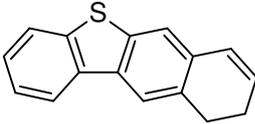
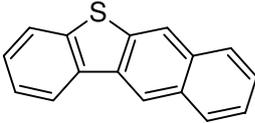
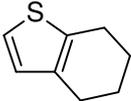
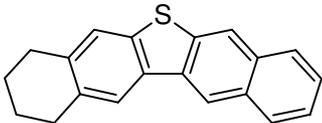
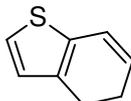
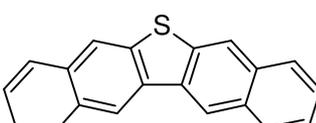
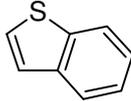
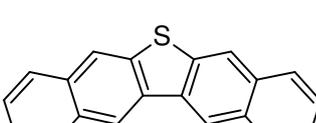
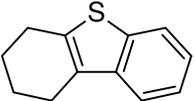
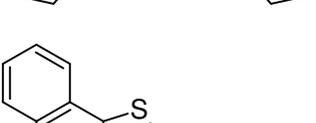
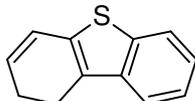
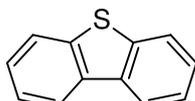
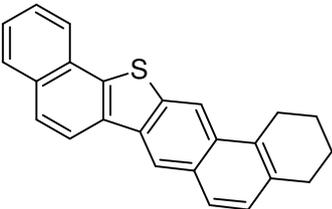
Comme le montre la littérature (*cf.* 3.4.2), les composés soufrés sont difficilement ionisés à partir d'une source electrospray. Il convient donc de méthyler ces composés dans le but de les ioniser efficacement. Le protocole de méthylation est détaillé dans la partie 4.8.1.1.

Les molécules soufrées obtenues par l'exploitation des données FT-ICR/MS retraitées avec le logiciel Kendrick Inside (*cf.* 3.4.1) peuvent alors être réparties en six sous-familles selon leur degré d'insaturation avec un découpage proche de celui effectué en GC×GC-HT-SCD :

- Thiophène (T) : composés soufrés contenant moins de 6 insaturations
- Benzothiophène (BT) : composés soufrés à 6, 7 et 8 insaturations
- Dibenzothiophène (DBT) : composés soufrés à 9, 10 et 11 insaturations
- Benzonaphtothiophène (BNT) : composés soufrés à 12, 13 et 14 insaturations
- Dinaphtothiophène (DNT) : composés soufrés à 15, 16 et 17 insaturations

Le Tableau 28 propose à titre d'exemple, des types de structures moléculaires envisageables en ESI(+) pour chacun des DBE de la famille S<sub>1</sub> au vu du type de composés présents dans les DSV.

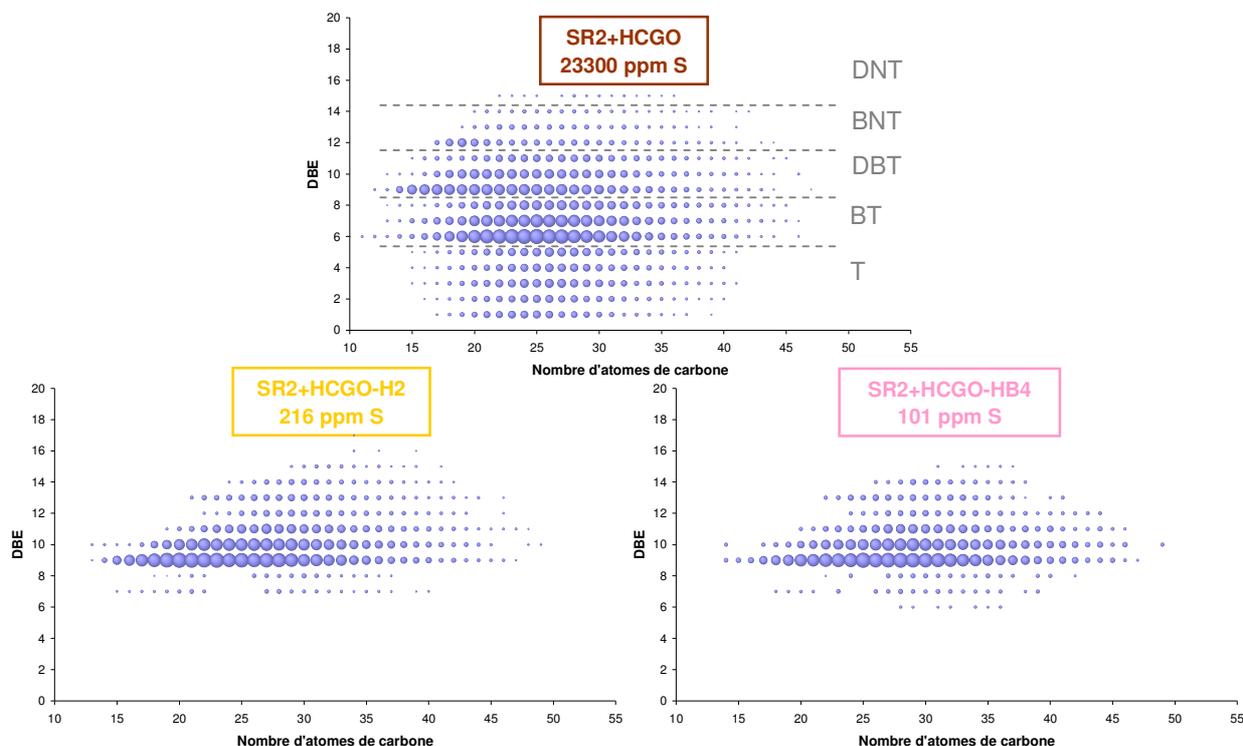
**Tableau 25 : Types de structures moléculaires et DBE associées de composés soufrés pouvant être détectés en ESI(+) après méthylation.**

Structure moléculaire possible	DBE	Structure moléculaire possible	DBE
	1		10
	2		11
	3		12
	4		13
	5		14
	6		15
	7		16
	8		
	9		

### 7.2.2 Analyse de la charge SR2+HCGO et des effluents SR2+HCGO-HA et SR2+HCGO-HB

Nous nous sommes intéressés à l'étude du DSV SR2+HCGO et de deux de ses effluents d'hydrotraitement. L'étude des diagrammes de la Figure 68 pour la famille S<sub>1</sub> montre que les composés soufrés :

- du DSV SR2+HCGO se situent à des DBE comprises entre 1 et 15 avec des nombres d'atomes de carbone compris entre 11 et 47 atomes de carbone
- de l'effluent SR2+HCGO-H2 se situent à des DBE comprises entre 7 et 17 avec des nombres d'atomes de carbone compris entre 13 et 49 atomes de carbone
- de l'effluent SR2+HCGO-HB4 se situent à des DBE comprises entre 7 et 15 avec des nombres d'atomes de carbone compris entre 14 et 49 atomes de carbone



**Figure 68 : Diagramme ESI(+) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille  $S_1$  du DSV SR2+HCGO et de deux de ses effluents. T : Thiophène, BT : BenzoThiophène, DBT : DiBenzoThiophène, BNT : BenzoNaphtoThiophène, DNT : DiNaphtoThiophène.**

Dans un premier temps, une quantification relative de la distribution en composés soufrés normalisée a été effectuée sur la charge et les deux effluents. Les résultats sont présentés dans le Tableau 26 et comparés aux résultats obtenus par les analyses GC×GC-HT-SCD.

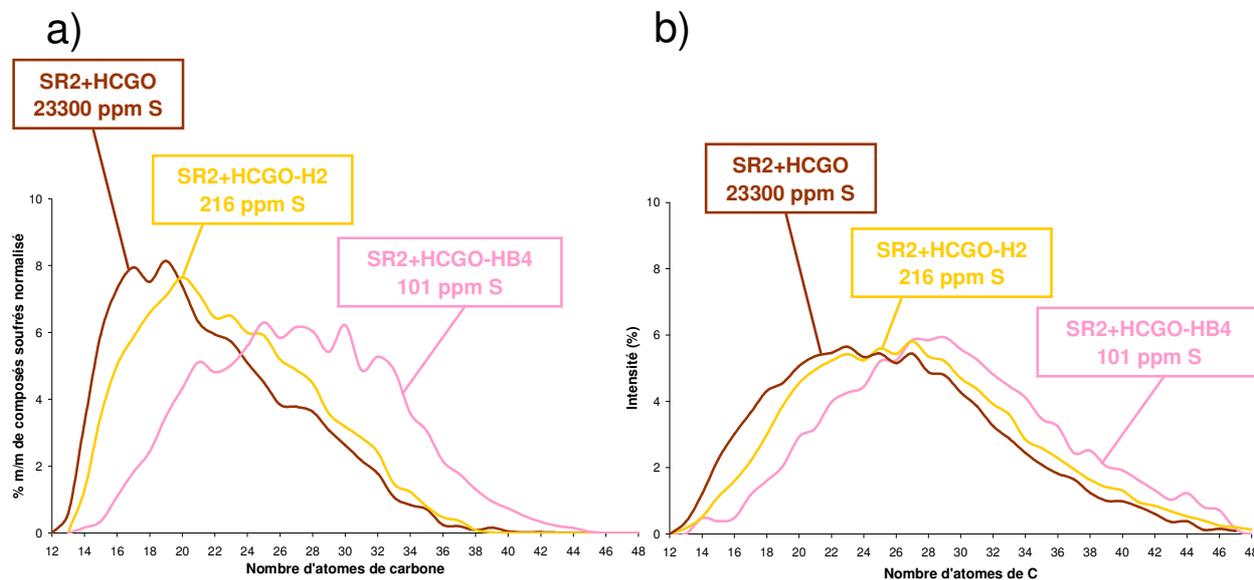
**Tableau 26 : Quantification relative de la distribution en composés soufrés normalisée.**

	GC×GC-HT-SCD (%)			FT-ICR/MS (%)		
	SR2+HCGO	SR2+HCGO-H2	SR2+HCGO-HB4	SR2+HCGO	SR2+HCGO-H2	SR2+HCGO-HB4
<b>T</b>	12	0	0	25	0	0
<b>BT</b>	35	0	0	40	5	7
<b>DBT</b>	44	90	81	27	78	80
<b>BNT</b>	9	10	19	8	16	13
<b>DNT</b>	0	0	0	1	1	0

Des différences au niveau de l'analyse quantitative de la charge sont notables. En effet, la proportion en composés de type thiophène est deux fois plus importante en FT-ICR/MS qu'en GC×GC-HT-SCD. De même, la teneur en DBT est près de deux fois supérieure en GC×GC-HT-SCD. Néanmoins, les proportions déterminées par GC×GC-HT-SCD et FT-ICR/MS sont proches pour l'analyse des deux effluents d'hydrotraitement bien que la proportion de composés de type DBT soit sans doute surestimée en GC×GC-HT-SCD. Ces variations peuvent s'expliquer par les zones d'éluion définies en GC×GC-HT-SCD, la présence d'espèces hydrogénées coéluees et le fait que les coefficients de réponse des espèces soufrées en FT-ICR/MS après dérivation ne sont pas connus.

Par ailleurs, les composés contenant des nombres d'insaturation compris entre 9 et 11 (*i.e.* correspondant à des composés de type dibenzothiophène) sont majoritaires dans les effluents d'hydrotraitement. Cette information est en accord avec la littérature et rejoint les tendances observées en GC×GC-HT-SCD.

Dans un second temps, on s'intéresse à la quantification relative par nombre d'atomes de carbone pour la zone d'élution des composés de type DBT.



**Figure 69 : Quantification par nombre d'atomes de carbone pour la zone d'élution 3 des couples charge/effluents étudiés exprimée a) en pourcentage massique de composés soufrés normalisé pour les données issues de la GC×GC-HT-SCD et b) en pourcentage d'intensité pour les données issues de l'ESI FT-ICR/MS.**

Sur la Figure 69, on remarque que la plage en terme de nombre d'atomes de carbone est similaire entre la GC×GC-HT-SCD et la FT-ICR/MS qui ne possède pas de limitation intrinsèque pour la détection de composés de haute masse moléculaire. Cette première information permet de conforter d'une manière générale le découpage systématique effectué en GC×GC-HT-SCD. De plus, les mêmes tendances sont observées avec un décalage des courbes vers les forts taux d'alkylation.

Ces observations mettent en avant la capacité de la FT-ICR/MS à fournir des informations quantitatives globales. En effet, cette technique met en évidence des tendances en termes de nombres d'atomes de carbone. Ainsi, elle pourrait être utilisée dans le but d'obtenir des informations exploitables sur des effluents contenant de faibles proportions de composés soufrés, typiquement moins de 10 ppm m/m de soufre, pour lesquelles aucune information n'est actuellement connue.

## 7.3 Conclusions et perspectives

**Une méthode analytique de GC×GC-HT-SCD a été développée et validée pour l'analyse des composés soufrés présents dans les DSV et leurs effluents.** Cette analyse permet une bonne occupation de l'espace chromatographique des composés soufrés tout en conservant l'élution totale de l'échantillon. Un traitement qualitatif et quantitatif des résultats de l'analyse de quatre séries de charges/effluents a été effectué en mettant en place une méthode de quantification systématique des résultats.

**Les principales tendances observées sur l'hydrotraitement** de ces quatre séries de charge/effluents sont les suivantes :

- les composés les moins réactifs à l'hydrotraitement se situent dans la zone d'élution des DBT et THBNT
- les composés faiblement alkylés de cette zone d'élution sont efficacement convertis pour des taux d'HDS supérieurs à 99,5 %
- les composés dibenzothiophéniques fortement alkylés sont les plus réfractaires

Néanmoins, la méthode analytique développée ne permet pas de distinguer les espèces hydrogénées des molécules saturées. Dans le but d'obtenir une caractérisation plus fine des composés soufrés, le développement de la spectrométrie de masse haute résolution a été envisagé. Néanmoins, la FT-ICR/MS ne permet pas d'obtenir directement des résultats quantitatifs. Ainsi, l'objectif de ce travail était de vérifier la cohérence des résultats obtenus par FT-ICR/MS par comparaison avec les résultats issus de la GC×GC-HT-SCD. Une étape de dérivation a été mise en place et a permis la détection des molécules soufrés en ESI(+). Les résultats obtenus ont montré **un bon recouplement entre les tendances observées par GC×GC-HT-SCD et par FT-ICR/MS**. En effet, l'analyse d'un couple charge/effluents a mis en exergue que les tendances globales tant par familles chimiques que par nombre d'atomes de carbone sont similaires entre ces deux techniques. Ainsi, la FT-ICR/MS qui est bien plus sensible que la GC×GC-HT-SCD pourrait être utilisée dans le but d'obtenir des informations exploitables sur des effluents contenant de faibles proportions de composés soufrés, **typiquement moins de 10 ppm m/m de soufre**, pour lesquelles aucune information n'est actuellement connue.

Dans le but de parvenir à une modélisation cinétique des réactions d'HDS, une grande variété de couples charge/effluents ou de molécules modèles devra être analysée par GC×GC-HT-SCD. L'analyse FT-ICR/MS des effluents les plus sévèrement hydrotraités devraient permettre d'obtenir des informations pertinentes sur la conversion des composés les plus aromatiques. Ainsi, les tendances observées dans ce travail pourraient être confirmées et étayées suivant les conditions opératoires et les catalyseurs utilisés.

# 8 Caractérisation des composés azotés

---

L'étude bibliographique a mis en avant la nécessité de parvenir à une caractérisation des composés azotés des DSV dans le but d'améliorer la compréhension des mécanismes d'HDN. Le chapitre sur la caractérisation des composés soufrés a mis en exergue l'intérêt du couplage GC×GC-HT-SCD pour obtenir des informations détaillées par famille chimique et par nombre d'atomes de carbone. Ainsi, le développement d'une méthode de GC×GC-HT couplée à un détecteur spécifique de l'azote (NCD) a été envisagé pour parvenir à la caractérisation des composés azotés présents dans les DSV. Néanmoins, la littérature a montré que des méthodes de pré-séparation entre composés azotés neutres et basiques sont nécessaires en amont des analyses GC×GC pour simplifier la matrice d'étude. Dans le but de mettre en place un couplage en ligne, une méthode SFC-GC×GC-NCD a été développée et les résultats sont exposés dans la première partie de ce chapitre. De même, l'apport de l'ESI FT-ICR/MS a été clairement identifié pour l'étude des composés soufrés. De plus, des résultats qualitatifs détaillés pour l'étude des composés azotés de matrices pétrolières lourdes en s'affranchissant d'une étape de pré-séparation entre composés azotés neutres et basiques ont été obtenus dans les travaux de la littérature. Ainsi, une étude spécifique pour évaluer les capacités semi-quantitatives de l'ESI FT-ICR/MS a été effectuée. Puis, des couples charges/effluents d'hydrotraitement ont été analysés. Les résultats de ces études sont présentés dans la seconde partie de ce chapitre.

## 8.1 SFC-GC×GC-NCD

L'étude bibliographique sur les techniques de séparation entre composés azotés basiques et neutres dans des matrices pétrolières a mis en avant deux méthodes potentiellement applicables aux DSV : la séparation solide/liquide sur résine échangeuse d'ions et la séparation automatisée par HPLC voire SFC. Dans l'optique d'un gain de temps, une séparation par SFC est envisagée pour simplifier l'analyse GC×GC et pour effectuer un couplage en ligne. De plus, une phase mobile composée de CO<sub>2</sub> pur permet de se placer dans une configuration proche de la NPLC qui a permis à deux équipes [102, 108, 109] de parvenir à une séparation entre composés basiques et neutres. Ces études ont montré l'intérêt des colonnes polaires associées à une phase mobile apolaire pour ce type de séparation. De ce fait, un *screening* de colonnes polaires en SFC dans du CO<sub>2</sub> pur a été entrepris pour déterminer la phase stationnaire la plus adaptée à une telle séparation. Les résultats de cette étude sont exposés dans la première partie. Puis, dans une seconde partie, plusieurs échantillons réels ont été analysés par la méthode développée. Enfin, le montage en ligne SFC-GC×GC-NCD a été mis au point et les chromatogrammes obtenus suite à l'analyse de charges et d'effluents sont présentés dans une troisième partie.

### 8.1.1 Pré-séparation par SFC : *screening* des colonnes à partir de composés modèles

La sélection des colonnes polaires étudiées a été effectuée en se basant sur les travaux de la littérature. Dans un premier temps, la phase stationnaire de silice vierge, qui a démontré son intérêt pour la séparation des familles d'hydrocarbures, sert de base à tous les greffages des phases stationnaires polaires. Ainsi, il est particulièrement intéressant de connaître son comportement vis-à-vis des composés azotés. Dans la continuité des travaux menés par l'équipe de Carlsson en NPLC [102, 108], la colonne greffée aminopropyle a également été testée. Enfin, la colonne greffée cyanopropyle a été sélectionnée.

D'après la littérature (*cf.* 3.2.3), les interactions principalement mises en jeu sont basées sur des liaisons H formées entre les composés azotés et la phase stationnaire :

- entre l'azote des composés de type acridine (accepteurs de liaison hydrogène) et l'hydrogène de la phase stationnaire
- entre l'hydrogène labile de l'azote des composés de type carbazole qui joue le rôle de donneur et l'atome d'oxygène et/ou d'azote de la phase stationnaire.

De plus, des interactions dipôle-dipôle sont attendues bien que ces dernières soient moins fortes que les liaisons H. Par ailleurs, le CO<sub>2</sub> pur, utilisé comme phase mobile, possède un moment dipolaire induit qui lui confère, sans doute, des interactions avec les phases stationnaires polaires et les composés azotés. Ces interactions sont, à notre connaissance, mal voire pas définies dans la littérature à l'heure actuelle.

Les paragraphes suivants présentent les résultats obtenus pour trois colonnes de phases stationnaires polaires utilisées pour notre étude (*cf.* 4.6):

- silice vierge (notée –OH)
- silice greffée aminopropyle (pas de protection des groupements silanols) (notée –NH<sub>2</sub>),
- silice greffée cyanopropyle (groupements silanols protégés) (notée –CN).

Un large panel de composés azotés neutres et basiques a donc été injecté dans le but de déterminer leurs temps de rétention et d'étudier les mécanismes de rétention principaux de ces trois colonnes dans nos conditions opératoires SFC-FID suivant les différentes fonctionnalités chimiques. Les résultats sont présentés dans le Tableau 27.

**Tableau 27 : Temps de rétention des composés azotés testés en SFC-FID (phase mobile : CO<sub>2</sub> à 250 bar, T = 65 °C, débit = 2 mL/min, dimensions des colonnes : 250 mm × 4,6 mm, 5µm).**

	Composé	Temps de rétention (min)		
		-OH	-NH <sub>2</sub>	-CN
N <sub>n</sub> 1	1,3,6,8-tétra-tert-butylcarbazole	2,4	/	/
N <sub>n</sub> 2	9-éthylcarbazole	3,9	/	3,5
N <sub>n</sub> 3	1,2,5-triméthylpyrrole	4,4	3,8	2,1
N <sub>n</sub> 4	1,4,5,8,9-pentaméthylcarbazole	5,3	15,3	4
N <sub>n</sub> 5	2,3,7-triméthylindole	6,7	31,5	4,3
N <sub>b</sub> 1	Dibenz(c,h)acridine	6,7	/	/
N <sub>n</sub> 6	6-méthylindole	7,6	25,2	4,3
N <sub>n</sub> 7	Carbazole	8,1	/	/
N <sub>b</sub> 2	Benzo(c)acridine	19,9	/	/
N <sub>b</sub> 3	2-sec-butylaniline	21	17,3	3,4
N <sub>b</sub> 4	Aniline	22,3	15,1	3,9
N <sub>b</sub> 5	3-éthylaniline	25,4	27,4	5
N <sub>b</sub> 6	Dibenz(a,c)acridine	29,3	78,6	10,8
N <sub>n</sub> 8	7H-dibenz(c,g)carbazole	38,1	/	/
N <sub>b</sub> 7	Dibenzo(f,h)quinoléine	42,5	/	/
N <sub>b</sub> 8	Benzo(h)quinoléine	45,6	84,8	6,3
N <sub>b</sub> 9	Quinoléine	116,5	28,7	10,6
N <sub>b</sub> 10	4-éthylpyridine	134	20,8	11,9
N <sub>b</sub> 11	6-méthylquinoléine	149,9	/	9,9
N <sub>b</sub> 12	Acridine	168,3	68,6	12,3
N <sub>b</sub> 13	9-méthylacridine	315,9	34,2	23,5
N <sub>b</sub> 14	Benz(a)acridine	315,9	/	27,2

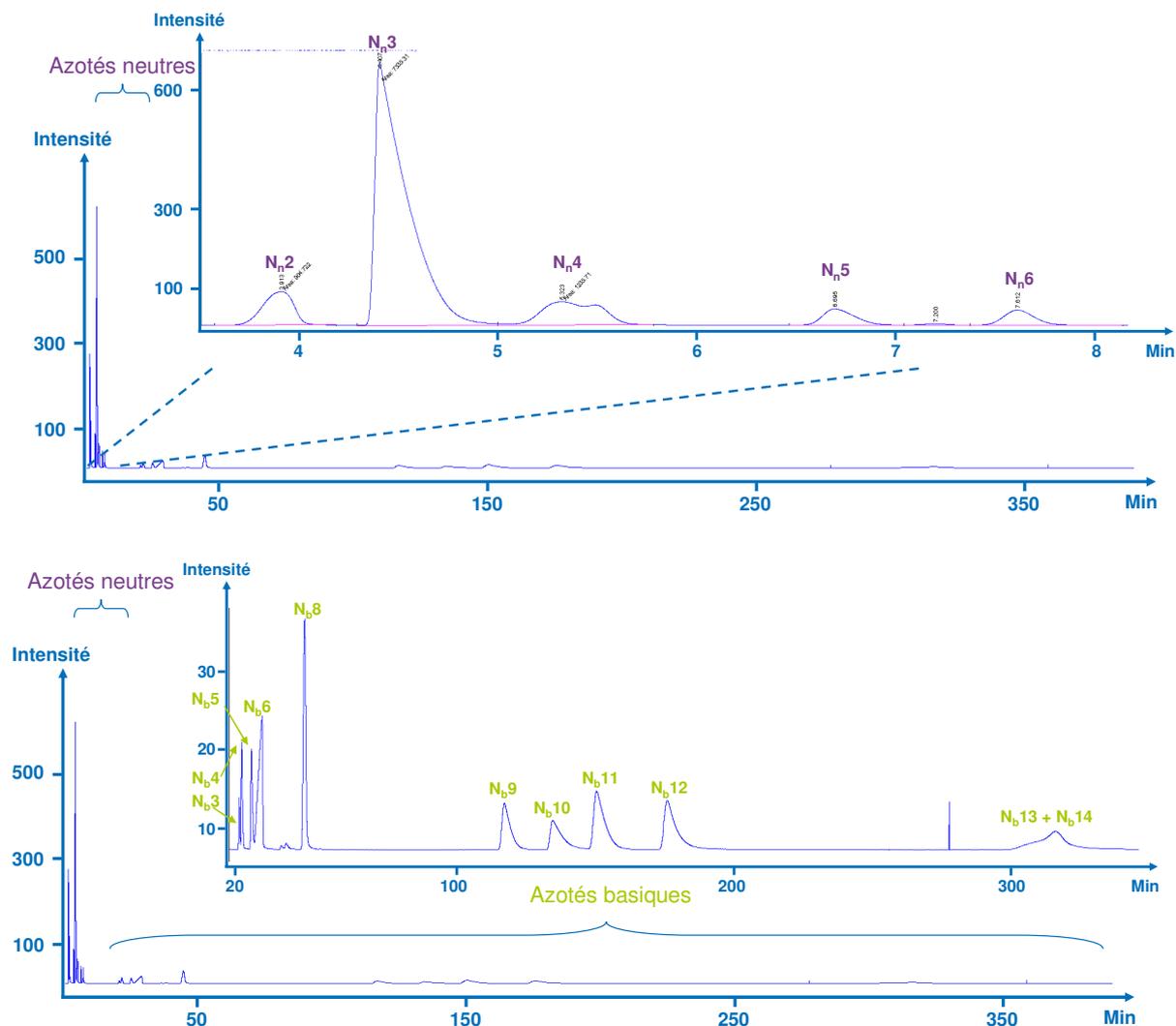
/ : non déterminé

N<sub>b</sub> : composé azoté basique

N<sub>n</sub> : composé azoté neutre

### 8.1.1.1 Colonne de silice vierge

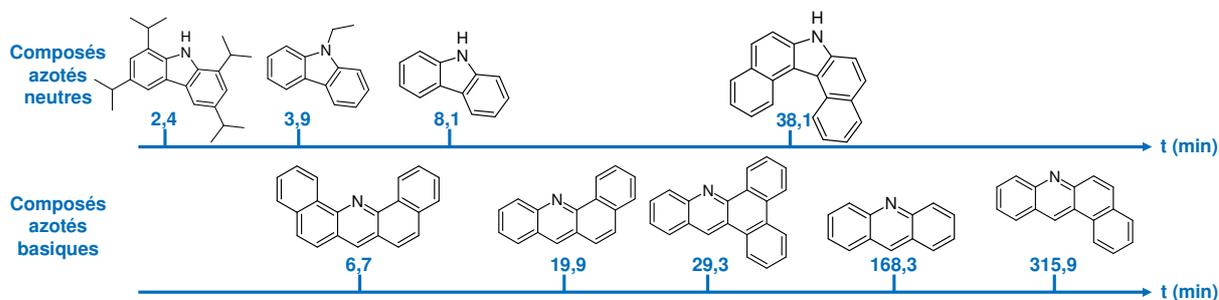
Pour la colonne de silice vierge, on note que la majorité des composés azotés neutres est éluée entre 0 et 20 minutes alors que la majorité des composés azotés basiques est éluée après 20 minutes (Figure 70). Les composés azotés neutres sont alors moins retenus par la colonne de silice vierge que les composés azotés basiques.



**Figure 70 : Chromatogramme SFC-FID du mélange test MT N sur la colonne de silice vierge (phase mobile :  $\text{CO}_2$  à 250 bar,  $T = 65^\circ\text{C}$ , débit = 2 mL/min, dimensions de la colonne : 250 mm  $\times$  4,6 mm, 5 $\mu\text{m}$ ).**

Pour les composés azotés neutres, deux types d'interactions sont présentes : les liaisons H entre les composés de type carbazole et la silice et les interactions dipôle-dipôle. La Figure 71 montre que les composés azotés neutres les moins retenus sont ceux dont l'azote est substitué, ce qui est en accord avec un mécanisme de rétention régi par les liaisons H. En effet, le 9-éthylcarbazole est élué plus tôt que le carbazole. Par ailleurs, l'ajout de cycles aromatiques qui n'encombrent pas l'azote augmente la force de la liaison H. Ainsi, un composé de type 7H-dibenzo(c,g)carbazole est fortement retenu sur la colonne de silice et est élué après 20 minutes.

Pour les composés azotés basiques, on observe les mêmes types d'interactions bien que la force de la liaison H induise une plus forte rétention. L'encombrement stérique engendré par la présence d'un noyau benzénique autour de l'atome d'azote joue un rôle important pour la formation de liaisons H. En effet, la dibenz(a,c)acridine, dont l'atome d'azote est encombré, est élué avant l'acridine. De même, la dibenz(c,h)acridine est le premier composé pyridinique élué tandis que la benz(a)acridine est très retenue.



**Figure 71 :** Focus sur les temps de rétention de certains composés azotés basiques et neutres sur la colonne de silice vierge (phase mobile :  $\text{CO}_2$  à 250 bar,  $T = 65\text{ }^\circ\text{C}$ , débit = 2 mL/min, dimensions de la colonne : 250 mm  $\times$  4,6 mm, 5 $\mu\text{m}$ ).

La colonne de silice vierge permet donc de séparer la majorité des composés azotés neutres et basiques bien que des chevauchements entre familles persistent.

### 8.1.1.2 Colonne aminopropyle (pas de protection des groupements silanols résiduels)

Pour la colonne aminopropyle, les composés azotés neutres et basiques sont coélus ce qui ne permet pas d'envisager leur séparation. Le mécanisme de rétention principal semble, tout de même, être régi par les liaisons H. En effet, l'un des composés le moins retenu est le 1,2,5-triméthylpyrrole qui ne peut pas former de liaisons H avec la phase stationnaire du fait de l'absence de H labile sur l'azote. De plus, la 6-méthylquinoléine est plus retenue par la phase stationnaire que le 6-méthylindole ce qui est cohérent avec la force des deux liaisons H. Néanmoins, on note que les interactions dipôle-dipôle semblent plus importantes que pour la colonne de silice vierge. Ainsi, le 1,4,5,8,9-pentaméthylcarbazole est plus retenu par la colonne aminopropyle que par la colonne de silice vierge alors que l'azote est substitué par un groupement méthyle ce qui empêche la formation d'une liaison H avec la phase stationnaire. Les multiples groupements méthyles tendent, en effet, à enrichir en électrons le cycle aromatique par effet inductif donneur ce qui augmente la polarité de la molécule. Enfin, la présence de  $\text{CO}_2$  supercritique et de groupements silanols non recouverts engendre sans doute d'autres mécanismes de rétention qui expliquent la coélution des composés azotés basiques et neutres. Du fait de ces coélutions importantes, cette colonne n'a pas été utilisée pour la suite des travaux.

### 8.1.1.3 Colonne cyanopropyle (groupements silanols résiduels protégés)

Enfin, pour la colonne cyanopropyle, les composés azotés neutres sont élués en moins de 5 minutes et la majorité des composés azotés basiques est élue après 5 minutes (Figure 72). Néanmoins, les molécules de type aniline sont coélues avec les composés azotés neutres et les facteurs de rétention sont bien moins importants que ceux observés sur la colonne de silice vierge. Ces comparaisons peuvent être effectuées car les colonnes étudiées ont les mêmes dimensions et car les analyses ont été conduites dans les mêmes conditions opératoires.

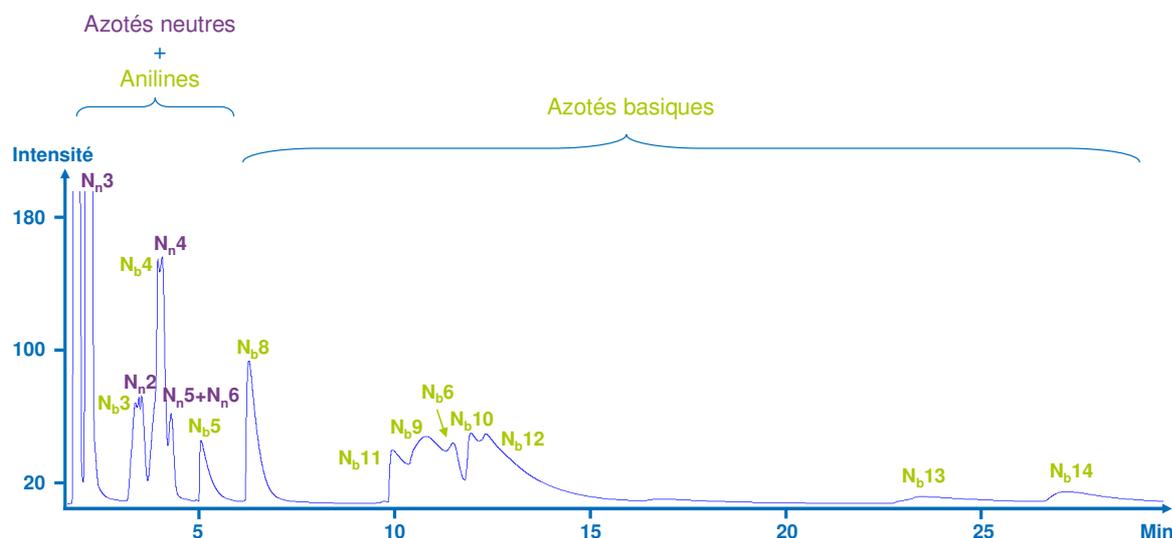


Figure 72 : Chromatogramme SFC-FID du mélange test MT N sur la colonne cyanopropyle (phase mobile :  $\text{CO}_2$  à 250 bar,  $T = 65^\circ\text{C}$ , débit = 2 mL/min, dimensions de la colonne : 250 mm  $\times$  4,6 mm, 5 $\mu\text{m}$ ).

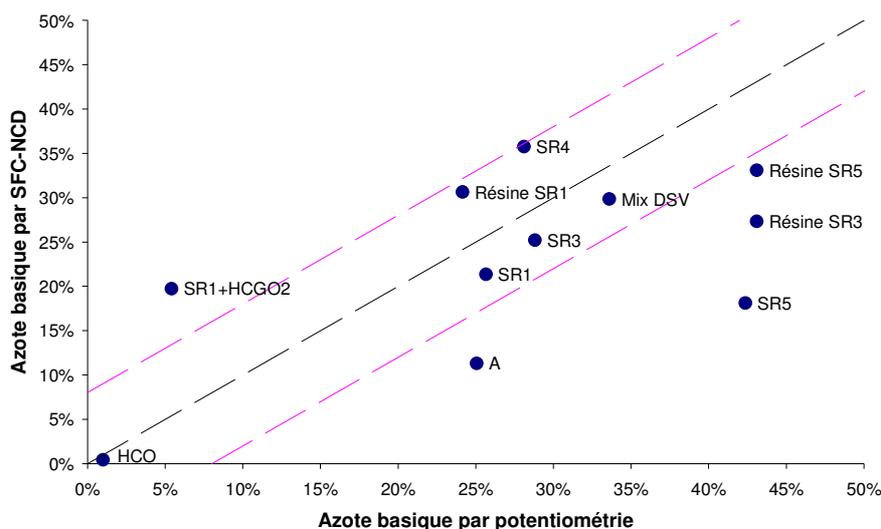
Pour les composés azotés basiques, l'encombrement stérique de l'atome d'azote par des noyaux benzéniques semble jouer un rôle dans la rétention des composés. Par exemple, la benzo(h)quinoléine, dont l'azote est encombré, est éluée avant la quinoléine. De même, la dibenz(a,c)acridine est éluée plus tôt que la benz(a)acridine. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus sur la colonne de silice. En effet, les liaisons H sont des interactions directionnelles pour lesquelles l'encombrement stérique a une importance significative. Ainsi, il semblerait que des groupements silanols non protégés qui subsistent sur la phase stationnaire, soient responsables de la rétention des composés azotés basiques. La présence en plus faible proportion de groupements silanols explique que les composés azotés basiques soient moins retenus par la colonne cyanopropyle que par la colonne de silice vierge. La colonne cyanopropyle semble donc permettre une séparation entre composés azotés basiques et neutres à partir des mêmes mécanismes de rétention que la colonne de silice vierge. Néanmoins, les temps de rétention entre ces composés sont assez proches et les composés modèles analysés sont moins nombreux. Ainsi, cette colonne semble moins adaptée à notre étude que la colonne de silice vierge.

Le *screening* de ces trois colonnes polaires en SFC dans nos conditions opératoires a montré que la colonne de silice vierge permet la meilleure séparation entre les composés azotés neutres et les composés azotés basiques. Néanmoins, des composés azotés neutres de type benzocarbazole et dibenzocarbazole, dont l'atome d'azote n'est ni substitué, ni encombré, coéluent avec des composés de type acridine. De même des composés azotés basiques de type benzacridine et dibenzacridine dont l'atome d'azote est encombré coéluent avec des composés de type carbazole. Le temps d'inversion de flux a été déterminé à partir de l'analyse des composés modèles analysés afin de réduire ces coélutions et a été fixé à 20 minutes. Une fraction *frontflush* sensée contenir la majorité des composés azotés neutres est alors obtenue en 20 minutes et une fraction *backflush* qui regroupe *a priori* la majorité des composés azotés basiques est éluée après 20 minutes. Afin de confirmer la sélectivité de cette méthode de pré-séparation, des analyses SFC-NCD sur matrices réelles ont été conduites.

### 8.1.2 Analyse d'échantillons réels par SFC-NCD

Un couplage entre la SFC et le détecteur NCD a été développé afin de déterminer le pourcentage d'azote contenu dans chacune des fractions obtenues par SFC. Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus par potentiométrie (cf. 3.1).

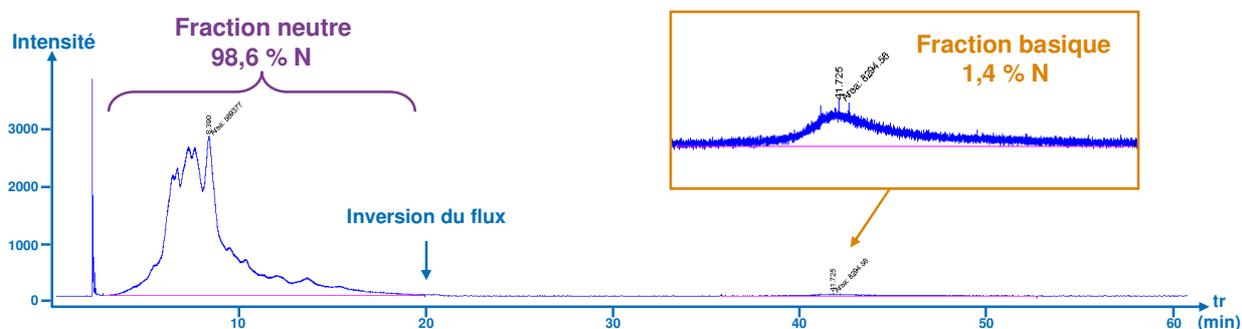
Onze échantillons de type DSV issus de distillation directe mais également de divers procédés de conversion ont été analysés. Un diagramme de parité a été tracé pour comparer les résultats obtenus par SFC-NCD avec ceux de la potentiométrie (Figure 73). Les barres d'erreurs représentées correspondent à l'intervalle de confiance de la mesure de l'azote basique par potentiométrie.



**Figure 73 : Diagramme de parité entre le pourcentage d'azote basique estimé par potentiométrie et celui estimé par SFC-NCD (phase mobile :  $\text{CO}_2$  à 250 bar,  $T = 65^\circ\text{C}$ , débit = 2 mL/min, dimensions de la colonne : 250 mm  $\times$  4,6 mm, 5 $\mu\text{m}$ ).**

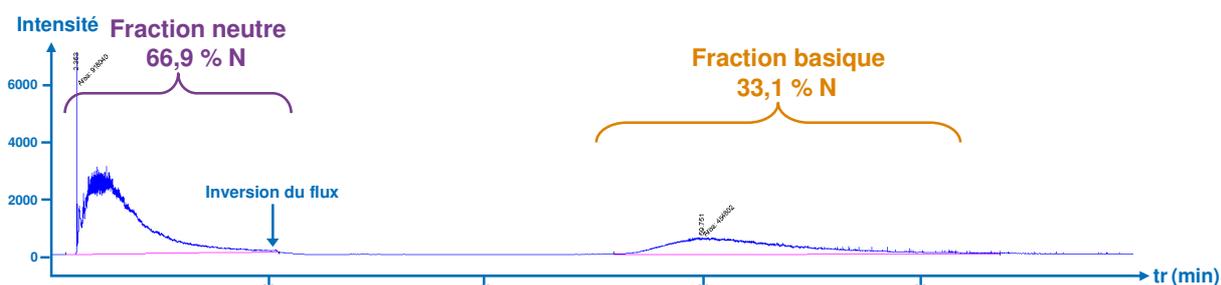
Cette comparaison met en avant un bon recouplement entre les résultats pour six des onze échantillons analysés. Néanmoins, des différences sont notables pour cinq des échantillons. De plus, la méthode de potentiométrie est connue pour doser toutes les espèces basiques présentes dans l'échantillon ce qui engendre des incertitudes. La comparaison entre ces deux techniques n'est donc pas aisée. Malgré tout, la colonne de silice vierge permet un fractionnement et donc une simplification de la matrice entre les deux types de composés azotés bien que la sélectivité ne soit pas de 100 %.

Deux exemples sont présentés plus en détail. Dans un premier temps, un effluent de FCC (*i.e.* Heavy Cycle Oil (HCO)) d'intervalle de distillation compris entre 360 et 440 °C a été analysé par SFC-NCD. Cet effluent a pour particularité de ne contenir qu'un pourcent de composés azotés basiques. Cette analyse permet donc de s'assurer que la quasi-totalité de l'échantillon, correspondant très majoritairement aux composés azotés neutres, est éluée dans les vingt premières minutes de la séparation SFC. La Figure 74 montre que 98,6 % de l'azote est contenu dans la fraction éluée en 20 minutes par SFC-NCD sur colonne de silice vierge. Cette analyse permet de valider sur un échantillon réel le temps de coupure déterminé à partir de l'analyse de composés modèles.



**Figure 74 : Analyse SFC-NCD sur colonne de silice d'un effluent de FCC (phase mobile : CO<sub>2</sub> à 250 bar, T = 65 °C, débit = 2 mL/min, dimensions de la colonne : 250 mm × 4,6 mm, 5µm).**

Cependant, il convient de vérifier avec un échantillon plus riche en composés azotés basiques, la proportion de composés basiques élués dans la fraction neutre. La fraction résine du DSV SR5 obtenue par fractionnement SAR qui contient 43,1 % d'azote basique a alors été injectée en SFC-NCD sur la colonne de silice vierge. La Figure 75 montre que seuls 33,1 % de l'azote sont contenus dans la fraction obtenue près inversion du flux à 20 minutes. Ainsi, cette tendance semble confirmer nos premières observations sur mélange test qui montrent qu'une partie des composés azotés basiques de type benzacridine et dibenzacridine encombrés au niveau de l'atome d'azote sont élués avec la fraction neutre et que des composés neutres ni encombrés ni substitués sont élués dans la fraction basique.



**Figure 75 : Analyse SFC-NCD sur colonne silice de la fraction résine du DSV SR5 (phase mobile : CO<sub>2</sub> à 250 bar, T = 65 °C, débit = 2 mL/min, dimensions de la colonne : 250 mm × 4,6 mm, 5µm).**

Le couplage avec la GC×GC-NCD devrait permettre de s'affranchir de ce manque de sélectivité dans le but d'obtenir une caractérisation des composés azotés neutres d'une part et des composés azotés basiques d'autre part.

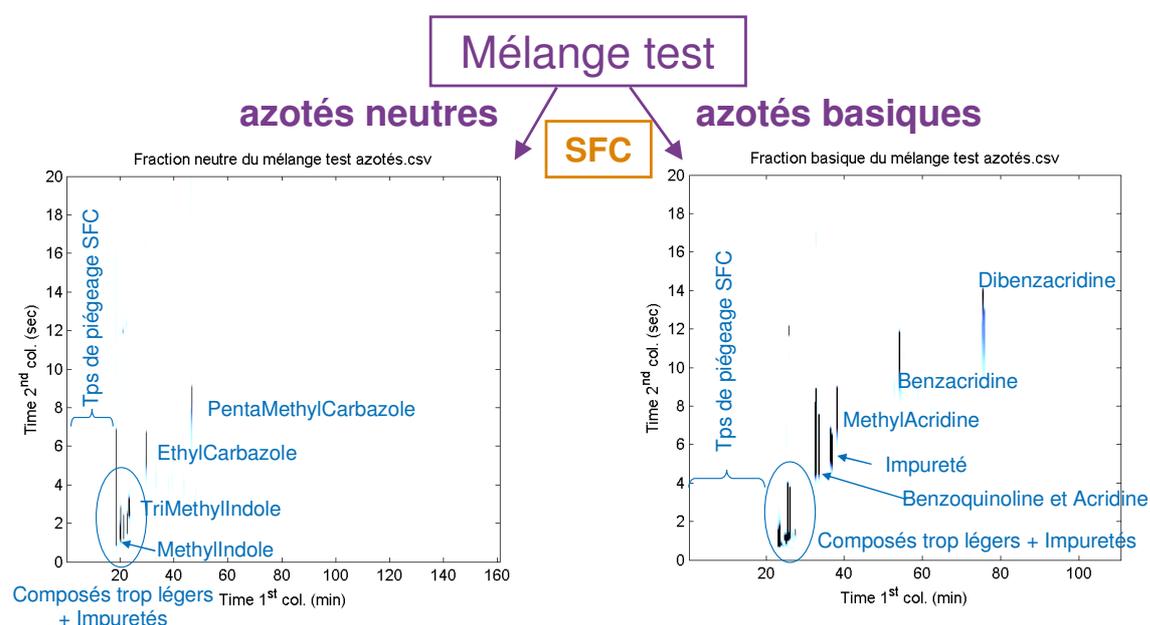
### 8.1.3 Analyse SFC-GC×GC-NCD en ligne

Des analyses ont été effectuées sur le montage SFC-GC×GC-NCD en ligne. La colonne utilisée en SFC est la colonne de silice vierge décrite dans les paragraphes précédents. Les conditions opératoires sont détaillées dans la partie 4.7. Les conditions d'élution totale avec la colonne de diamètre 0,53 mm n'ont pas été conservées car elles pénalisaient trop la sélectivité de la colonne vis à vis des composés azotés. En effet, les premiers tests effectués ont montré l'absence de séparation efficace par famille chimique et ce même pour la fraction azotée neutre dans les conditions d'élution totale. Ainsi, les conditions opératoires développées au cours de la thèse de T. Dutriez [4] ont

été utilisées pour vérifier la performance de notre montage en ligne dans le cadre de l'étude sur mélange test d'une part et pour l'analyse de couples charge/effluents d'autre part. Les résultats sont présentés dans les paragraphes suivants.

### 8.1.3.1 Analyse du mélange test

Le mélange test MT N a été injecté sur le montage SFC-GC×GC-NCD. La première fraction contenant les composés azotés neutres est éluée en 20 minutes et piégée en tête de la première colonne du GC×GC-NCD. Au bout de 20 minutes, l'analyse GC×GC-NCD de la fraction azotée neutre démarre et le flux de CO<sub>2</sub> dans la colonne de silice est inversé pour éluer la fraction azotée basique. Cette dernière est alors récoltée et stockée dans les boucles de l'interface puis, injectée en GC×GC-NCD à la fin de l'analyse de la fraction azotée neutre. Les chromatogrammes obtenus pour chacune des deux fractions sont présentés sur la Figure 76. Les résultats confirment que les composés azotés du mélange test sont séparés efficacement par SFC sur colonne de silice en deux fractions suivant leur caractère basique ou neutre.



**Figure 76 : Chromatogrammes GC×GC-NCD de la fraction azotée neutre et azotée basique obtenus à la suite du fractionnement SFC du mélange test MT N (cf. conditions opératoires 4.7).**

Cette étude sur mélange test met en avant le potentiel de notre montage SFC-GC×GC-NCD en ligne. Ce progrès apporte un gain de temps pour la séparation des composés azotés basiques et neutres par comparaison avec les séparations solide/liquide sur résine échangeuse d'ions. En effet, le temps d'analyse est réduit de plus de 48 heures à un peu moins de 7 heures. Des analyses ont alors été effectuées sur échantillons réels afin de vérifier son applicabilité.

## 8.1.4 Analyses des couples charges/effluents

### 8.1.4.1 Heavy Cycle Oil (HCO)

Tout d'abord, un effluent de FCC (*i.e.* Heavy cycle oil (HCO)) d'intervalle de distillation compris entre 360 et 440 °C a été injecté afin de définir avec plus de précision les zones d'éluion. En effet, ce type d'échantillon présente l'avantage de contenir principalement des composés faiblement alkylés de chacune des familles chimiques présentes mais surtout d'être bien moins complexe que les matrices de type DSV. Les chromatogrammes SFC-GC×GC-NCD sont présentés Figure 77.

Pour la fraction azotée neutre, une séparation par famille chimique et par nombre d'atomes de carbone est observée. Le dopage au carbazole permet d'identifier les zones d'éluion des carbazoles et des benzocarbazoles. Pour la fraction basique, qui représente une très faible proportion de l'azote total, une séparation par famille chimique et par nombre d'atomes de carbone peut également être observée. Le dopage à l'acridine permet d'identifier la famille des acridines, des benzacridines et des dibenzacridines à partir des informations obtenues par l'étude sur mélange test.

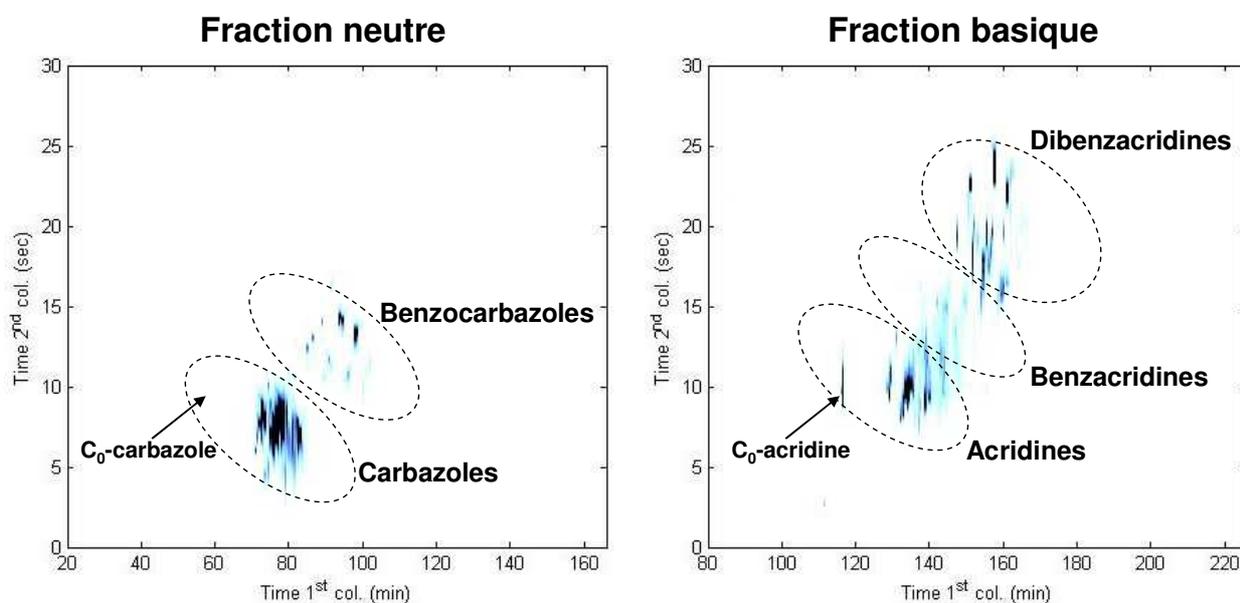


Figure 77 : Chromatogrammes SFC-GC×GC-NCD des fractions azotées neutre et basique du HCO dopé avec la C<sub>0</sub>-acridine (cf. conditions opératoires 4.7).

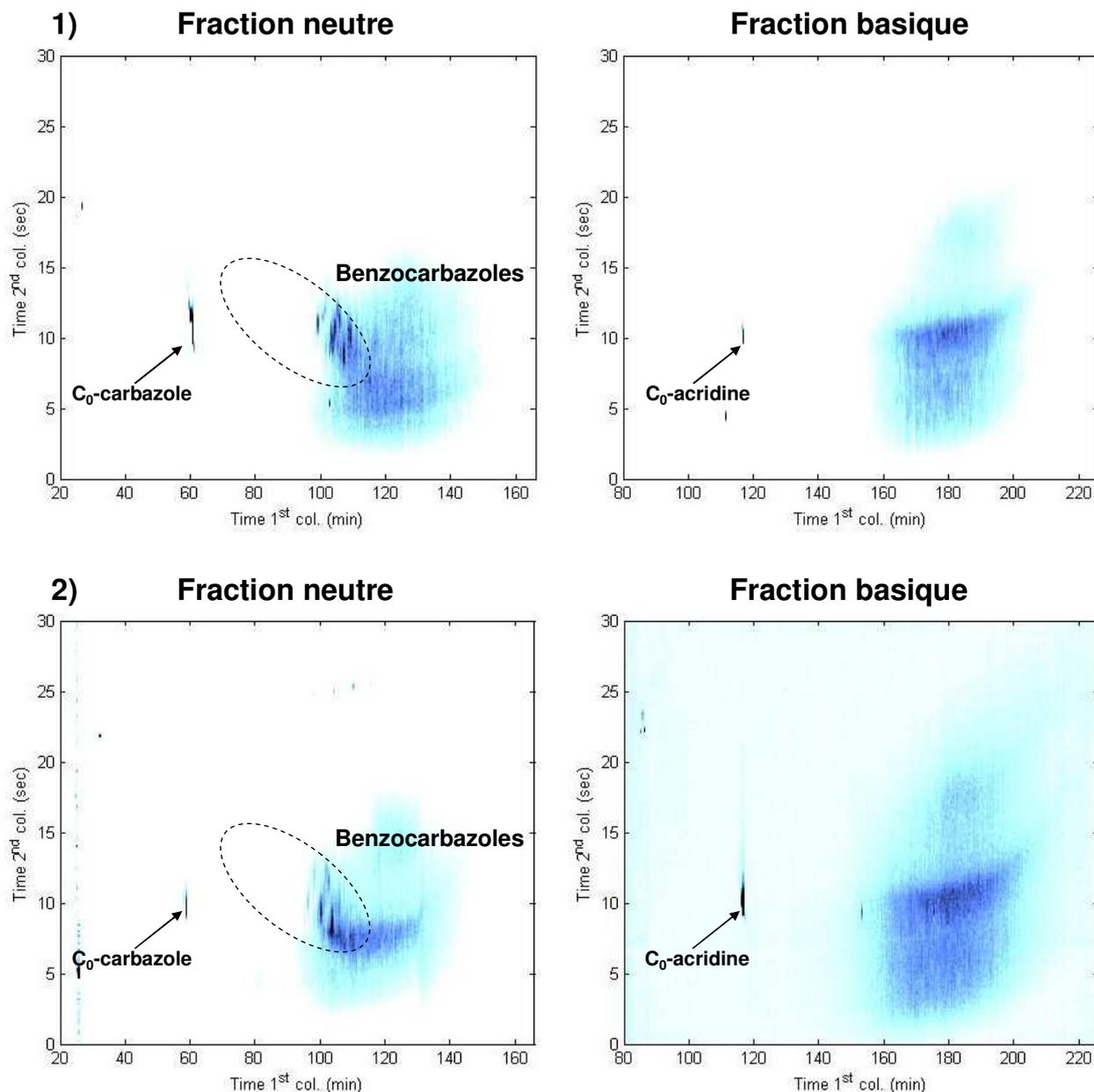
Ces premiers résultats mettent en avant l'intérêt d'une pré-séparation en amont des analyses GC×GC-NCD car les composés azotés neutres et basiques identifiés seraient coélus en son absence. Le gain de temps par la mise en place d'une analyse en ligne SFC-GC×GC-NCD est significatif.

### 8.1.4.2 DSV SR1, fraction résine et effluents d'hydrotraitement

Le premier objectif de la thèse était de se focaliser sur la fraction résine qui contient la majorité des composés azotés afin de pouvoir réduire la complexité de la matrice d'étude. Cette fraction résine est obtenue par fractionnement SAR en LC préparative qui permet de récolter 50 mg de fraction résine. Cette analyse doit être conduite plusieurs fois afin de récolter une quantité suffisante pour effectuer l'analyse SFC-GC×GC-NCD.

Dans un premier temps, nous nous sommes donc intéressés à l'intérêt de récolter cette fraction résine par comparaison avec l'analyse directe du DSV. Les chromatogrammes du DSV SR1 et de sa résine obtenus par SFC-GC×GC-NCD sont présentés Figure 78.

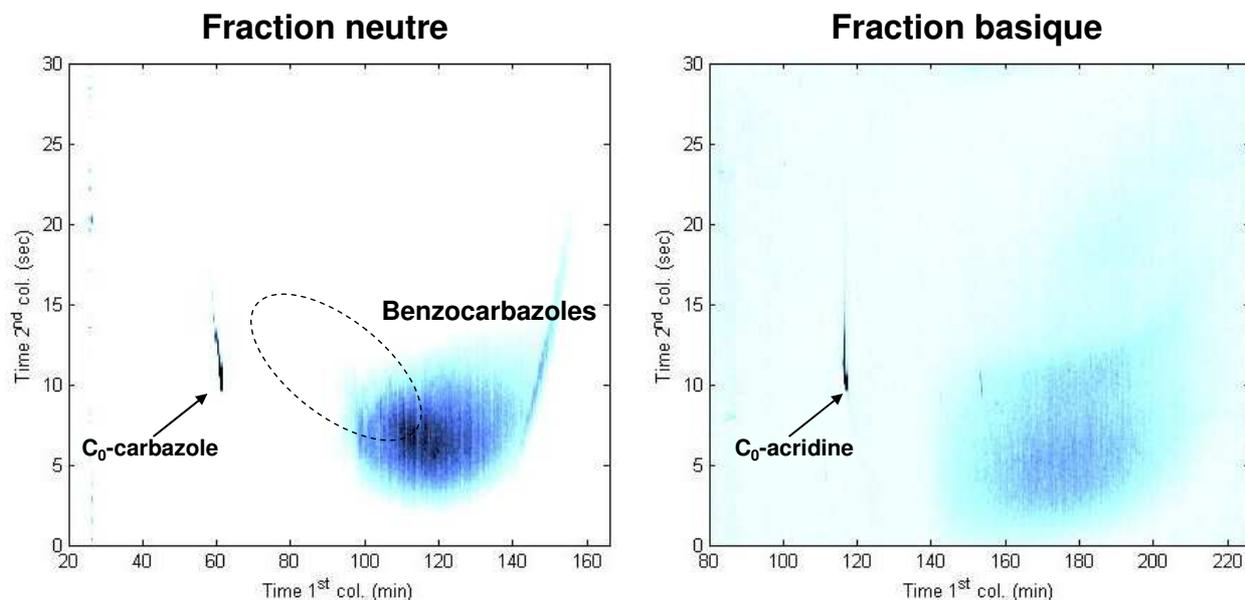
Tout d'abord, les fractions neutres du DSV et de sa résine séparées par SFC semblent similaires. On observe qualitativement l'absence de la famille des composés de type carbazole mais une forte concentration de composés appartenant à la famille des benzocarbazoles. Par ailleurs, aucune distinction par famille chimique n'est obtenue pour l'analyse des fractions azotées basiques tant pour la fraction résine que pour le DSV SR1. De plus, les espèces en présence sont bien plus alkylées que celles identifiées dans le HCO. Ainsi, les informations obtenues à partir de l'analyse du DSV ou de sa fraction résine sont similaires en prenant en compte un facteur de dilution approximatif de 10 pour la fraction résine. En conséquence, les travaux de thèse ont été redirigés vers l'étude du DSV dans sa globalité afin de s'affranchir de l'étape de fractionnement SAR consommatrice de temps et diluant l'échantillon.



**Figure 78 : Chromatogrammes SFC-GC  $\times$  GC-NCD des fractions azotées neutre et basique 1) du DSV SR1 et 2) de la fraction résine du DSV SR1 dopés avec le C<sub>0</sub>-carbazole et la C<sub>0</sub>-acridine (cf. conditions opératoires 4.7).**

Ces résultats ne permettent pas de fournir une caractérisation détaillée par famille chimique et par nombre de carbone des DSV. Des jeux de colonnes mettant en jeu une colonne à liquides ioniques (*i.e.* IL-59) ou une phase stationnaire trifluoropropylméthylpolysiloxane (*i.e.* RTX-200) en deuxième dimension ont été testés sans que cela ne permette d'observer des améliorations sur la séparation.

Le but de cette analyse était de mettre en lumière les composés azotés neutres et basiques réfractaires à l'hydrotraitement. Ainsi, les effluents de la charge SR1 ont tout de même été analysés par la méthode mise en place afin de vérifier si des informations pertinentes ressortaient des chromatogrammes. Les chromatogrammes des fractions neutres et basiques de l'effluent SR1-H1, présentés Figure 79, ne fournissent malheureusement aucune information exploitable, seule une "tâche" non résolue est obtenue. Le même type de résultats a été obtenu pour les effluents SR1-H2 et SR1-H3.



**Figure 79 : Chromatogrammes SFC-GC  $\times$  GC-NCD des fractions azotées neutre et basique de l'effluent SR1-H1 dopées avec le  $C_0$ -carbazole et la  $C_0$ -acridine (cf. conditions opératoires 4.7).**

L'analyse SFC-GC $\times$ GC-NCD développée ne permet pas d'identifier les différentes familles de composés azotés présentes dans les DSV contrairement à l'analyse effectuée sur le HCO pour laquelle un détail par famille chimique et par nombre d'atomes de carbone est obtenu. Cependant, tous les composés azotés neutres sont élués en moins de 120 minutes alors que pour le DSV SR1 et ses effluents les composés azotés neutres sont élués à partir de 100 minutes. Les composés en présence dans nos matrices possèdent donc de forts degrés d'alkylation. En augmentant le nombre d'alkylation, on augmente exponentiellement le nombre d'isomères ce qui accroît de fait le nombre de coélutions.

Pour ces raisons, il a été décidé de tester une pré-séparation supplémentaire par SFC pour réduire la complexité de la matrice d'étude. L'objectif est d'ajouter une séparation par degré d'aromaticité en aval de la séparation sur colonne de silice. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur les travaux de Nocun *et al.* [205] qui sont parvenus à séparer les composés polyaromatiques par nombre de cycles aromatiques par chromatographie en phase liquide sur une phase stationnaire de silice greffée mercaptopropano-argent. Cette colonne a été testée en SFC associée à du  $CO_2$  pur sur des composés modèles azotés contenant de 1 à 3 cycles aromatiques. La rétention de ces composés sur cette colonne s'est avérée trop forte car les composés ne sont toujours pas élués après une heure d'analyse. Afin de parvenir à l'éluion de ces composés par SFC, il serait nécessaire d'ajouter un modificateur polaire au  $CO_2$  pur pour favoriser l'éluion des composés azotés polyaromatiques. Ces tests n'ont pas pu être effectués dans le cadre de la thèse mais sont une perspective intéressante pour parvenir à une meilleure séparation des composés azotés présents dans les DSV par GC $\times$ GC-NCD.

Pour pouvoir améliorer le niveau d'information sur ces produits, il a été décidé d'utiliser la spectrométrie de masse haute résolution suivant la méthodologie expérimentée sur les composés soufrés. La partie suivante présente l'évaluation de la méthodologie retenue et les résultats obtenus par FT-ICR/MS pour l'étude des composés azotés.

## 8.2 FT-ICR/MS

L'étude bibliographique a mis en évidence que la différenciation entre les composés azotés neutres et basiques est réalisable en utilisant les différents modes d'ionisation de la source d'ionisation electrospray (ESI). Ainsi, les composés azotés basiques sont détectables en ESI(+) et les composés azotés neutres en ESI(-). Dans une première partie, la méthodologie utilisée pour conduire cette étude par FT-ICR/MS est décrite. Puis, les résultats des analyses FT-ICR/MS des composés azotés basiques et neutres de couples charge/effluents sont décrits dans le but de parvenir à une identification des composés azotés réfractaires à l'HDT.

### 8.2.1 Méthodologie

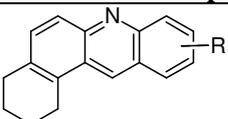
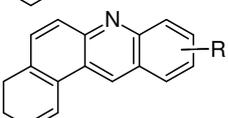
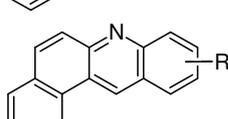
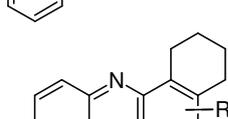
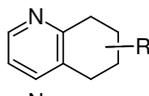
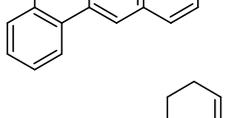
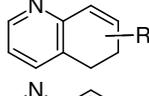
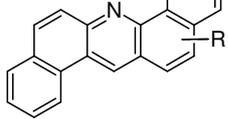
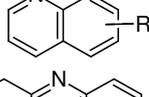
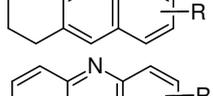
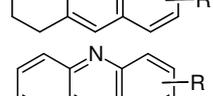
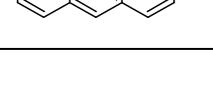
#### 8.2.1.1 ESI(+) : analyse des composés azotés basiques

La FT-ICR/MS permet d'obtenir les formules brutes des composés présents. Néanmoins, dans l'optique de traiter ces résultats et de comparer les échantillons entre eux, des hypothèses quant aux structures chimiques envisageables pour chaque DBE sont nécessaires. Ainsi, les molécules comportant de 1 à 3 insaturations et donc aucun cycle aromatique peuvent être classées comme des amines. De la même manière, les composés contenant de 4 à 6 insaturations (*i.e.* possibilité d'un cycle aromatique dans la structure) peuvent correspondre à des composés de type pyridine. Il est toutefois important de conserver à l'esprit que tous les ions ne sont pas identifiés comme ayant une structure pyridine mais que cette structure est l'une des plus probable dans les produits pétroliers. Suivant ce principe, les molécules azotées basiques identifiées par l'exploitation de Kendrick Inside (*cf.* 3.4.1) sont réparties arbitrairement en six sous-familles selon leur degré d'insaturation :

- Amine : composés azotés basiques à 1, 2 et 3 insaturations
- Pyridine : composés azotés basiques à 4, 5 et 6 insaturations
- Quinoléine : composés azotés basiques à 7, 8 et 9 insaturations
- Acridine : composés azotés basiques à 10, 11 et 12 insaturations
- Benzacridine : composés azotés basiques à 13, 14 et 15 insaturations
- Dibenzacridine : composés azotés basiques à 16, 17, 18 insaturations

Le Tableau 28 propose à titre d'exemple, des types de structures moléculaires envisageables en ESI(+) pour chacun des DBE de la famille N<sub>1</sub> au vu du type de composés présents dans les DSV.

**Tableau 28 : Types de structures moléculaires et DBE associés de composés azotés basiques pouvant être détectés en ESI(+).**

Structure moléculaire possible	DBE	Structure moléculaire possible	DBE
	1		11
	2		12
	3		13
	4		14
	5		15
	6		16
	7		
	8		
	9		
	10		

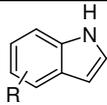
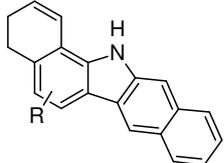
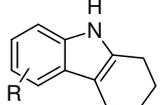
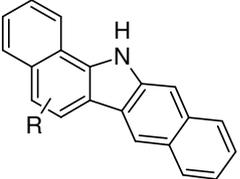
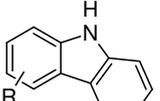
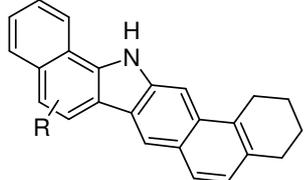
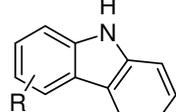
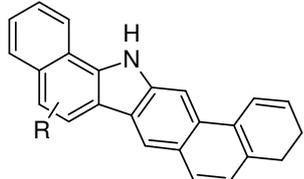
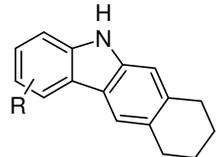
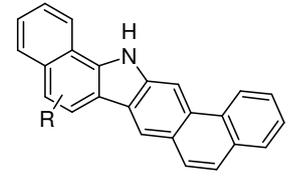
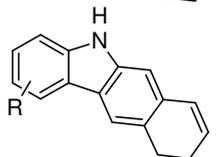
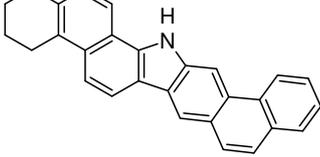
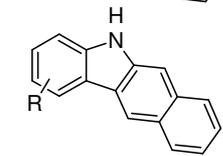
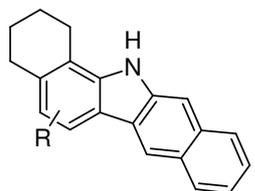
### 8.2.1.2 ESI(-) analyse des composés azotés neutres

De la même manière que pour les composés azotés basiques, les molécules azotées neutres identifiées par l'exploitation de Kendrick Inside (cf. 3.4.1) sont réparties arbitrairement en cinq sous-familles selon leur degré d'insaturation :

- Indole : composés azotés neutres à 6, 7 et 8 insaturations
- Carbazole  $C_{12}H_9N$  : composés azotés neutres à 9, 10 et 11 insaturations
- Benzocarbazole  $C_{16}H_{11}N$  : azotés neutres à 12, 13 et 14 insaturations
- Dibenzocarbazole  $C_{20}H_{13}N$  : azotés neutres à 15, 16 et 17 insaturations
- Benzonaphtocarbazole  $C_{24}H_{15}N$  : azotés neutres à 18, 19 et 20 insaturations

Le Tableau 29 propose à titre d'exemple, des types de structures moléculaires envisageables en ESI(-) pour chacun des DBE de la famille  $N_1$  au vu du type de composés présents dans les DSV.

**Tableau 29 : Types de structures moléculaires et DBE associés de composés azotés neutres pouvant être détectés en ESI(-).**

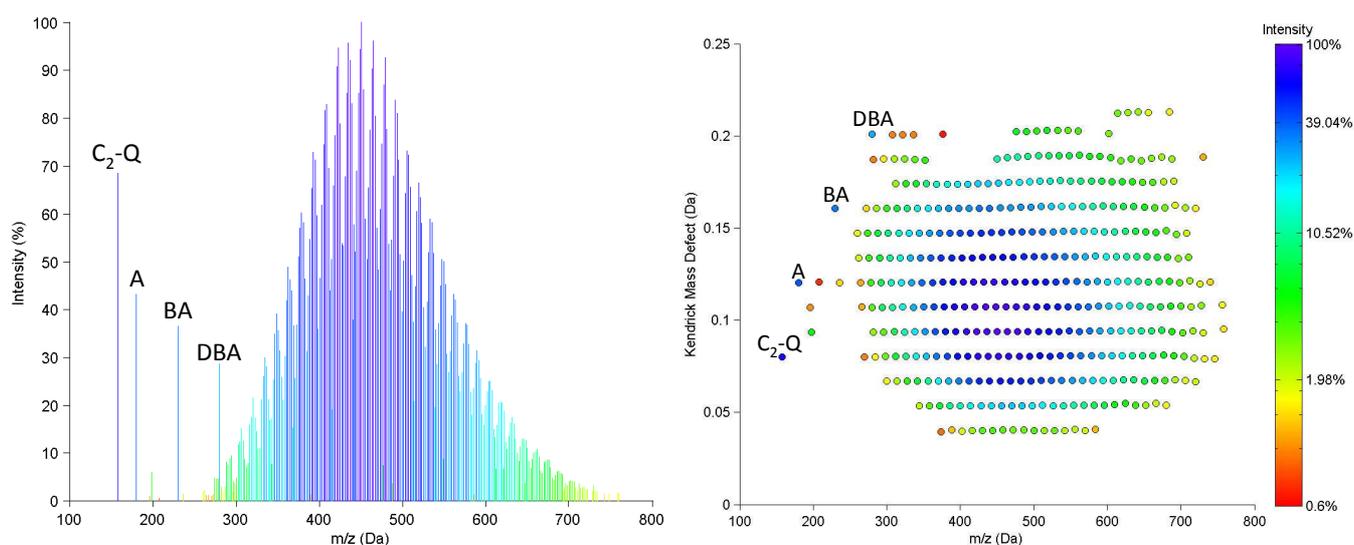
Structure moléculaire possible	DBE	Structure moléculaire possible	DBE
	6		14
	7		15
	8		16
	9		17
	10		18
	11		19
	12		
	13		

### 8.2.1.3 Vers l'obtention d'une méthode semi-quantitative

L'objectif de notre étude est d'étudier d'une part les composés azotés basiques en ESI(+) et d'autre part les composés azotés neutres en ESI(-) présents dans les DSV et leurs effluents d'hydrotraitement afin de mettre en évidence leurs comportements lors du traitement. Il est alors important de disposer d'informations quantitatives (ou semi-quantitatives) pour pouvoir effectuer des comparaisons entre différents échantillons. Cependant, la FT-ICR/MS n'est habituellement pas utilisée comme une technique quantitative dans la mesure où les intensités mesurées des ions ne dépendent pas seulement des facteurs de réponse des différentes molécules lors du processus d'ionisation mais aussi de nombreux paramètres physiques plus ou moins contrôlables lors de l'étape de détection (*i.e.* charge d'espace, gamme dynamique, domaine de fréquence, ...). Rigoureusement, seul un étalonnage interne avec un étalon deutéré pour chaque molécule permettrait de disposer d'une information quantitative ce qui est impossible avec nos matrices d'étude. Cependant, la comparaison d'échantillons pourrait être envisagée avec

l'utilisation d'un étalonnage interne permettant la prise en compte de la variabilité de l'équipement. Une étude spécifique a donc été réalisée pour pouvoir s'assurer qu'une comparaison entre nos échantillons est réalisable.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des composés azotés basiques en ESI(+). Pour cela, une charge issue de distillation directe, le DSV SR1, a été dopée avec de la 2,6-diméthylquinoléine (C<sub>2</sub>-Q), de l'acridine (A), de la benz(c)acridine (BA) et de la dibenz(c,g)acridine (DBA) en vue d'effectuer un étalonnage interne. Ces composés ne sont pas présents initialement dans l'échantillon et ont été ajoutés de manière à ce que l'intensité des produits dopants soit du même ordre de grandeur que celle des composés azotés présents dans l'échantillon. Ainsi, chacune des molécules modèles a été ajoutée à une concentration massique correspondant à 10 % de la quantité d'azote total de l'échantillon dans l'idée de disposer d'étalons internes les plus proches des molécules de l'échantillon et ayant donc un comportement similaire.



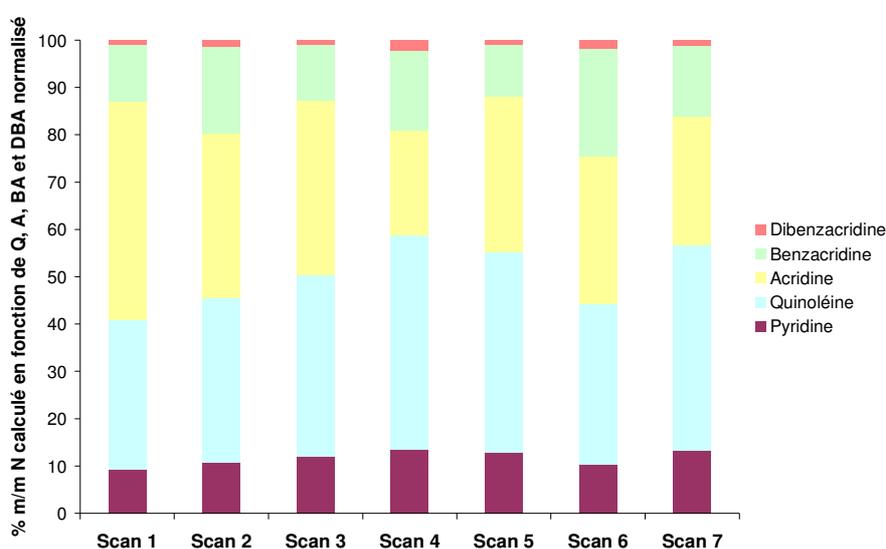
**Figure 80 : Spectre de masse et diagramme de Kendrick de la famille N<sub>1</sub> du DSV SR1 dopé avec la 2,6-diméthylquinoléine, l'acridine, la benz(c)acridine et la dibenz(c,g)acridine.**

Plusieurs scans de 128  $\mu$ sans (*i.e.* mode permettant une meilleure représentativité du spectre enregistré puisqu'il est le résultat d'une seule transformée de Fourier pour 128 transients) ont été enregistrés lors d'une même acquisition pour le DSV SR1 afin d'étudier les variations d'intensité des composés dopés. On note dans le Tableau 30 que d'un scan à l'autre les intensités des produits dopés sont très variables mais surtout que les rapports entre deux composés dopés varient également malgré l'absence de modification des conditions expérimentales. Par exemple, la C<sub>2</sub>-quinoléine est le composé modèle le plus intense pour le scan 1 tandis que l'acridine est le composé modèle le plus intense pour le scan 4. Ces résultats illustrent la variabilité des signaux enregistrés et donc la difficulté pour parvenir à une quantification à partir des données FT-ICR/MS. Cette variabilité n'est pas expliquée et pourrait être le résultat de modification de l'effet de matrice lors de l'ionisation, ce qui affecte le facteur de réponse, ou d'instabilité du spray modifiant le nombre d'ions produits.

**Tableau 30 : Intensité des produits dopés pour chacune des acquisitions effectuée sur le DSV SR1.**

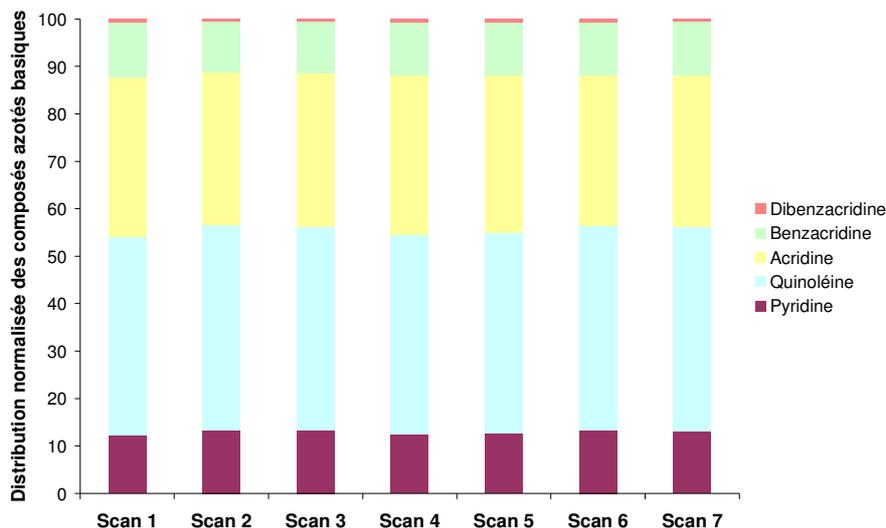
Intensité (%)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7
2,6-diméthylquinoléine (C <sub>2</sub> -Q)	69	49	40	26	32	17	13
Acridine (A)	43	25	22	30	22	10	11
Benz(c)acridine (BA)	37	17	24	14	25	5	8
Dibenz(a,c)acridine (DBA)	29	10	18	7	19	4	6

Afin de parvenir à une quantification relative par famille chimique, il a, dans un premier temps, été considéré que l'ensemble des composés des familles amine, pyridine et quinoléine ont une réponse similaire à la 2,6-diméthylquinoléine, que les composés de la famille acridine ont une réponse similaire à l'acridine et ainsi de suite. Ce calcul a été effectué pour chacun des scans enregistrés pour le DSV SR1. Les résultats présentés dans la Figure 81 montrent donc de fortes disparités pour la quantification par famille chimique d'un scan à l'autre. Dans ces conditions, la comparaison d'échantillons est rendue impossible (Tableau 30).



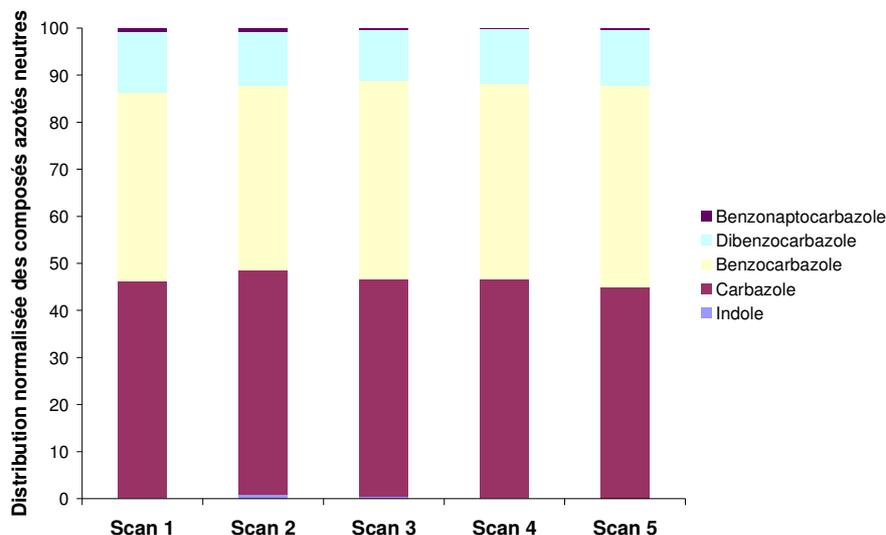
**Figure 81 : Quantification par famille chimique calculée à partir des intensités des quatre dopants pour chacun des scans du DSV SR1.**

Les variations de rapports entre les différents étalons étant la raison de l'inconstance des quantifications scan à scan, il a été décidé, dans un deuxième temps, de considérer que l'ensemble des composés identifiés ont une réponse similaire à la benz(c)acridine ce qui revient à effectuer une normalisation à 100 % des intensités. Dans ces conditions, la distribution des familles azotées est répétable (Figure 82). En effet, les variations observées d'une acquisition à l'autre sont faibles pour chacune des familles chimiques quantifiées, avec des coefficients de variation inférieurs à 5 % (Figure 82). Cette tendance pourrait s'expliquer par la complexité de notre matrice d'étude. En effet, la présence d'une multitude de composés et d'isomères permet sans doute de lisser la variation d'intensité observée pour un composé d'un unique scan à l'autre et de conduire ainsi à une réponse moyenne plus stable. Ces résultats nous permettent donc d'envisager des comparaisons entre DSV et effluents d'HDT dans le but de parvenir à identifier les composés azotés réfractaires à l'HDT.



**Figure 82 : Distribution normalisée pour chacun des scans des composés azotés basiques du DSV SRI en ESI(+) FT-ICR/MS.**

La même étude a été effectuée en ESI(-) pour la quantification relative des composés azotés neutres. L'étalonnage interne a été réalisé à partir du 7H-dibenzo(c,g)carbazole (DBC) et des résultats similaires à l'étude menée en ESI(+) ont été obtenus (Figure 83). Ainsi, une très bonne répétabilité a pu être obtenue par l'évaluation de la distribution des familles chimiques des composés azotés neutres.



**Figure 83 : Distribution normalisée pour chacun des scans des composés azotés basiques du DSV SRI en ESI(-) FT-ICR/MS.**

De ce fait, des couples charge/effluents ont été analysés en ESI(+) et en ESI(-) par FT-ICR/MS. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

## 8.2.2 Analyse de couples charge/effluents et lien avec les mécanismes d'HDN

Pour chacun des couples charge/effluents étudiés en ionisation ESI, la présence de composés de type  $N_1$  est majoritaire. Par ailleurs, des composés multi-hétéroatomiques ont été détectés dans les charges étudiées. Néanmoins, ce type de composés n'est pas identifié dans la majorité des effluents. Cette observation est en accord avec la littérature qui suggère que l'hydrotraitement élimine en priorité les composés contenant plus d'un hétéroélément car ils possèdent des cycles hétéroatomiques externes qui sont moins encombrés ce qui facilite leur adsorption sur les sites actifs des catalyseurs [169, 191, 192, 195, 206].

Dans la suite de notre étude, on s'intéresse uniquement à la famille  $N_1$  car cette dernière est majoritaire. Les résultats des analyses ESI(+) et ESI(-) FT-ICR/MS sur les différents couples charge/effluents étudiés sont présentés dans les paragraphes suivants.

### 8.2.2.1 Analyse des composés azotés basiques en ESI(+)

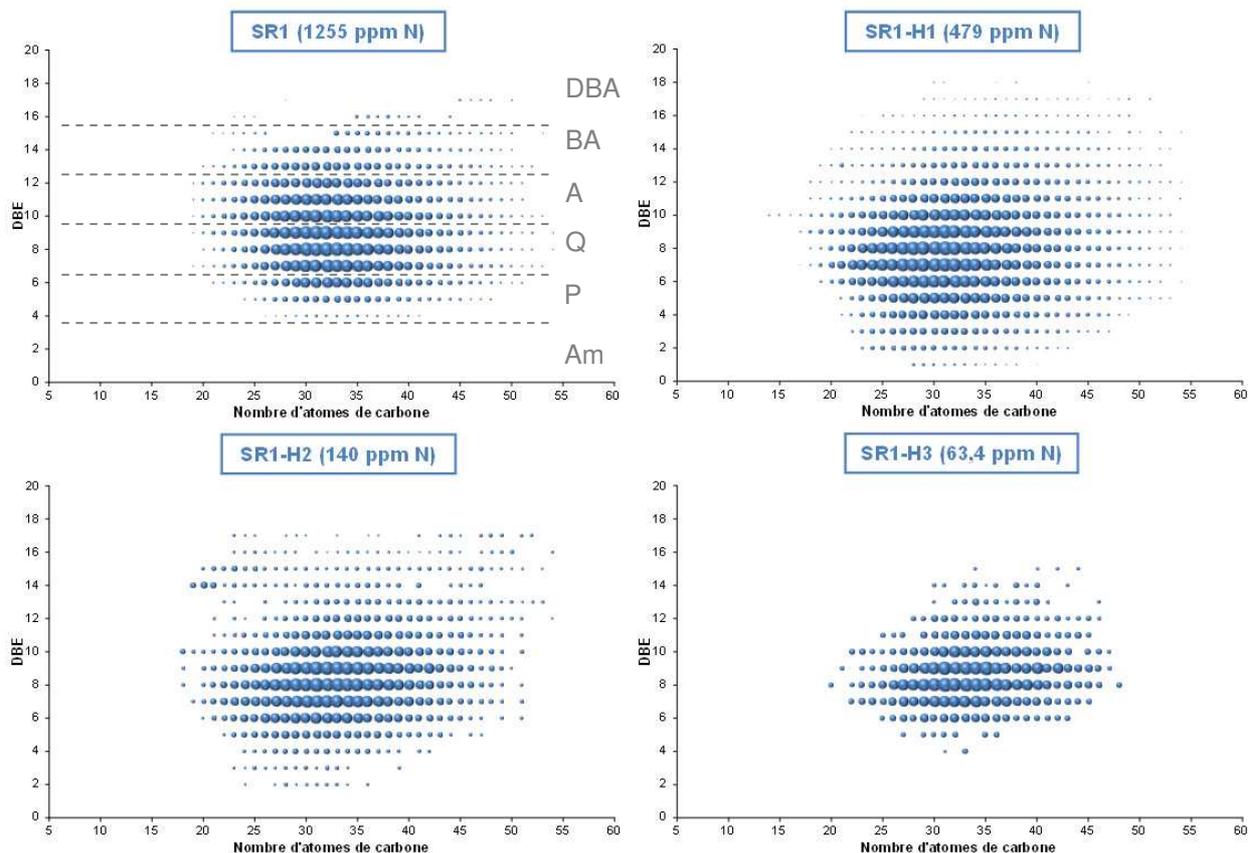
#### a Étude de deux couples charge/effluents

##### Série SR1

###### *Diagrammes de Kendrick*

Dans un premier temps, le DSV SR1 et ses effluents d'hydrotraitement ont été analysés par ESI(+) FT-ICR/MS. L'étude des diagrammes de la Figure 84 pour la famille  $N_1$  montre que les composés azotés basiques (Figure 84) :

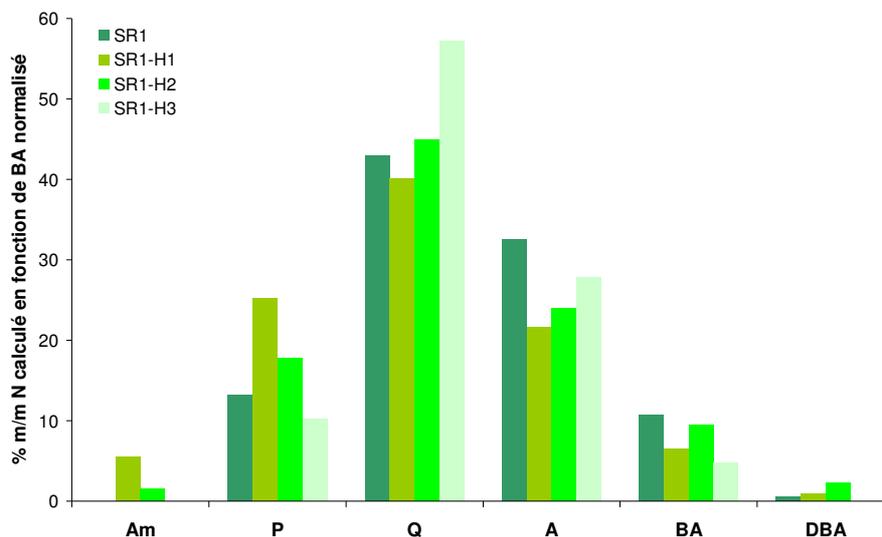
- du DSV SR1 se situent à des DBE compris entre 4 et 17 avec des nombres d'atomes de carbone compris entre 19 et 54 atomes de carbone
- de l'effluent SR1-H1 se situent à des DBE compris entre 1 et 18 avec des nombres d'atomes de carbone compris entre 14 et 54 atomes de carbone
- de l'effluent SR1-H2 se situent à des DBE compris entre 2 et 17 avec des nombres d'atomes de carbone compris entre 18 et 54 atomes de carbone
- de l'effluent SR1-H4 se situent à des DBE compris entre 4 et 15 avec des nombres d'atomes de carbone compris entre 20 et 48 atomes de carbone



**Figure 84 : Diagrammes ESI(+) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille  $N_1$  du DSV SR1 et de ses effluents. Am : Amine, P : Pyridine, Q : Quinoléine, A : Acridine, BA : Benzacridine et DBA : Dibenzacridine.**

#### *Analyse semi-quantitative par famille chimique*

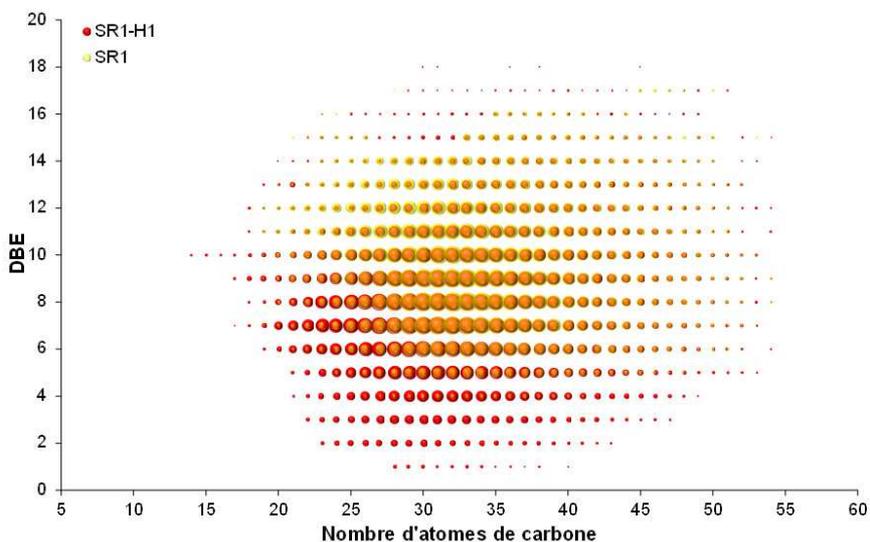
Dans un premier temps, une étude semi quantitative par famille chimique est effectuée pour le DSV SR1 et ses effluents en se basant sur le découpage détaillé dans le paragraphe 8.2.1 (Figure 85). Comme l'a montré l'étude de répétabilité, on ne s'intéresse pas aux valeurs absolues mais aux variations relatives des distributions entre familles d'un échantillon à l'autre. Dans la Figure 85, on note donc une présence majoritaire pour chacun des échantillons de composés de type quinoléine et acridine avec une plus forte proportion des composés de type quinoléine dans les effluents que dans la charge, notamment pour l'effluent le plus sévèrement hydrotraité. Il semblerait donc que l'hydrotraitement favorise l'élimination des composés les moins et les plus aromatiques. Les composés de type acridine et quinoléine, qui contiennent sans doute des composés de type acridine hydrogénés, semble être les familles chimiques les plus réfractaires à l'HDT. Néanmoins, il est important de noter que les effluents les plus hydrotraités contiennent de très faibles teneurs en azote basique, typiquement inférieures à 10 ppm m/m pour l'effluent SR1-H3.



**Figure 85 : Distribution normalisée des composés azotés basiques par famille chimique pour le DSV SR1 et ses effluents d'hydrotraitement.**

*Analyse par DBE et par nombre d'atomes de carbone*

Dans un second temps, on s'intéresse à la quantification relative par DBE (*i.e.* degré d'aromaticité) et par nombre d'atomes de carbone. La Figure 86 est une superposition des diagrammes du DSV SR1 (en jaune) et de l'effluent le moins sévèrement hydrotraité SR1-H1 (en rouge) qui permet de mettre en évidence les différences entre le DSV SR1 et ses effluents d'hydrotraitement. Les points orange résultent de la superposition des deux diagrammes et illustrent la présence de ces composés dans chacun des échantillons.



**Figure 86 : Superposition des diagrammes ESI(+) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille N<sub>1</sub> du DSV SR1 et de son effluent SR1-H1.**

- Pour les DBE compris entre 1 et 5

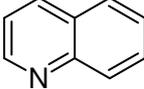
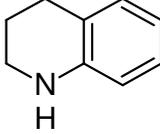
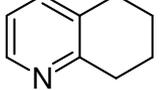
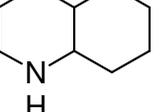
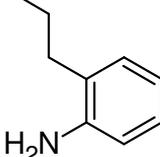
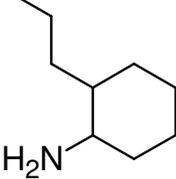
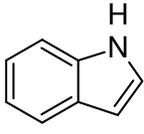
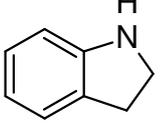
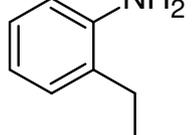
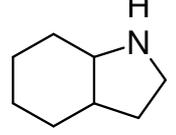
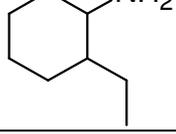
Des composés possédant des DBE compris entre 1 et 5 sont présents majoritairement dans les effluents d'hydrotraitement SR1-H1 et SR1-H2. Ce comportement est en accord avec la littérature qui montre que

l'hydrogénation des cycles aromatiques des composés azotés polyaromatiques est la première étape des réactions d'HDN [15, 207, 208]. De plus, des composés azotés de DBE inférieurs à 4 sont présents dans les effluents SR1-H1 et SR1-H2 tandis que seuls des composés de DBE égaux ou supérieurs à 4 sont présents dans le DSV SR1. Cette observation rejoint la littérature qui a mis en évidence qu'une des étapes de l'HDN des composés azotés basiques et neutres est la conversion en composés de type amines qui possèdent un nombre d'insaturations inférieur à 4 [36] (Tableau 31).

D'une manière générale, dans les effluents d'hydrotraitement, plusieurs types de molécules sont donc détectés en ESI(+) :

- des molécules présentes dans la charge et non converties c'est à dire des espèces réfractaires à l'hydrotraitement
- des molécules partiellement voire entièrement hydrogénées qu'on retrouve à des DBE divers provenant de la conversion des composés azotés basiques et neutres (Tableau 31)
- des molécules issues de l'hydrogénolyse des composés multihétéroatomiques

Tableau 31 : DBE et mode d'ionisation pour les composés issus de la conversion en HDT de la quinoléine et de l'indole.

Composé initial	DBE	Mode d'ionisation	Composé intermédiaire	DBE	Mode d'ionisation
	7	ESI+		5	ESI+
				5	ESI+
				2	ESI+
				4	ESI+
				1	ESI+
	6	ESI-		5	ESI+
				4	ESI+
				2	ESI+
				1	ESI+

Par exemple, la 1,2,3,4-tétrahydroquinoléine et la 5,6,7,9-tétrahydroquinoléine possèdent le même nombre d'insaturations que la cyclohexyl-2-aminophénylméthane. Cet exemple illustre la complexité de l'interprétation des diagrammes issus du traitement des données des spectres de masse. En effet, ces derniers fournissent uniquement des informations sur le nombre d'insaturations et sur le nombre d'atomes de carbone de la molécule mais pas sur la structure développée.

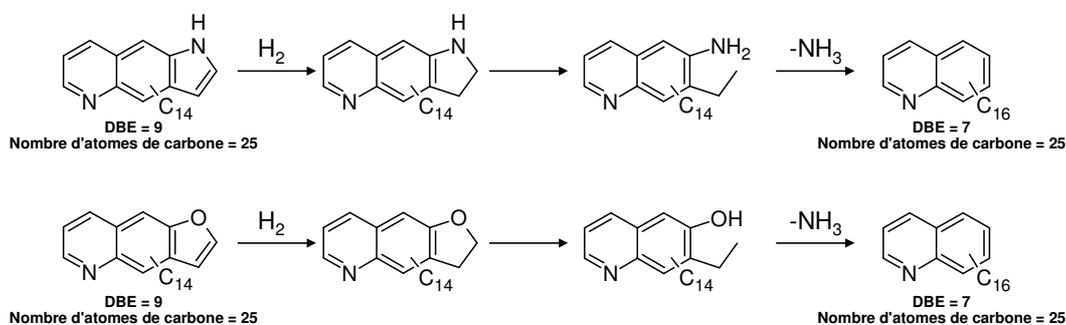
Néanmoins, aucune conclusion quant à l'origine de ces composés n'est possible. En effet, ces derniers peuvent être issus de l'hydrogénation des composés azotés basiques d'origine mais également de celle des composés azotés neutres [196] (Figure 85).

- Pour les DBE compris entre 6 et 14

Les composés possédant des DBE 6 à 14 sont majoritaires dans le DSV et dans ses effluents d'hydrotraitement. Néanmoins, des composés de plus faibles degré d'alkylation sont détectés dans l'effluent SR1-H1. La conversion des composés azotés mènerait donc à l'hydrogénation mais également au craquage des chaînes alkyles à moins que ces composés proviennent de l'hydrogénolyse des composés multihétéroaromatiques.

- Pour les DBE compris entre 15 et 18

Des composés possédant des DBE compris entre 15 à 18 sont présents dans les effluents d'hydrotraitement alors qu'ils ne sont pas détectés dans la charge. Ces composés pourraient provenir de l'hydrogénolyse des composés polyhétéroatomiques contenant un atome d'azote qui conduit à former des composés de type  $N_1$  (Figure 89) [206].



**Figure 87 : Mécanismes d'hydrogénation des composés de type  $N_2$  et  $N_1O_1$  en composés de type  $N_1$  [193].**

En effet, la Figure 88 montre, par exemple, des composés de DBE 19 dans la famille  $N_1O_1$  du DSV SR1. L'hydrogénolyse de la liaison C-O conduirait alors à la formation d'un composé mono-azoté de DBE 17 suivant le mécanisme proposé par Chen *et al.* [206].

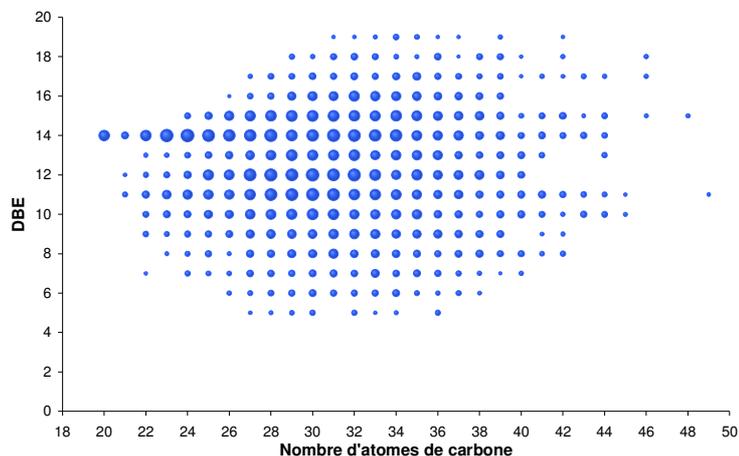


Figure 88 : Diagrammes ESI(+) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille  $N_1O_1$  du DSV SR1.

### Série SR2

#### Diagrammes de Kendrick

De la même manière, les spectres de masse issus de l'analyse du DSV SR2 et de ses effluents d'hydrotraitement ont été traités de manière à obtenir les diagrammes de la famille  $N_1$  (Figure 89).

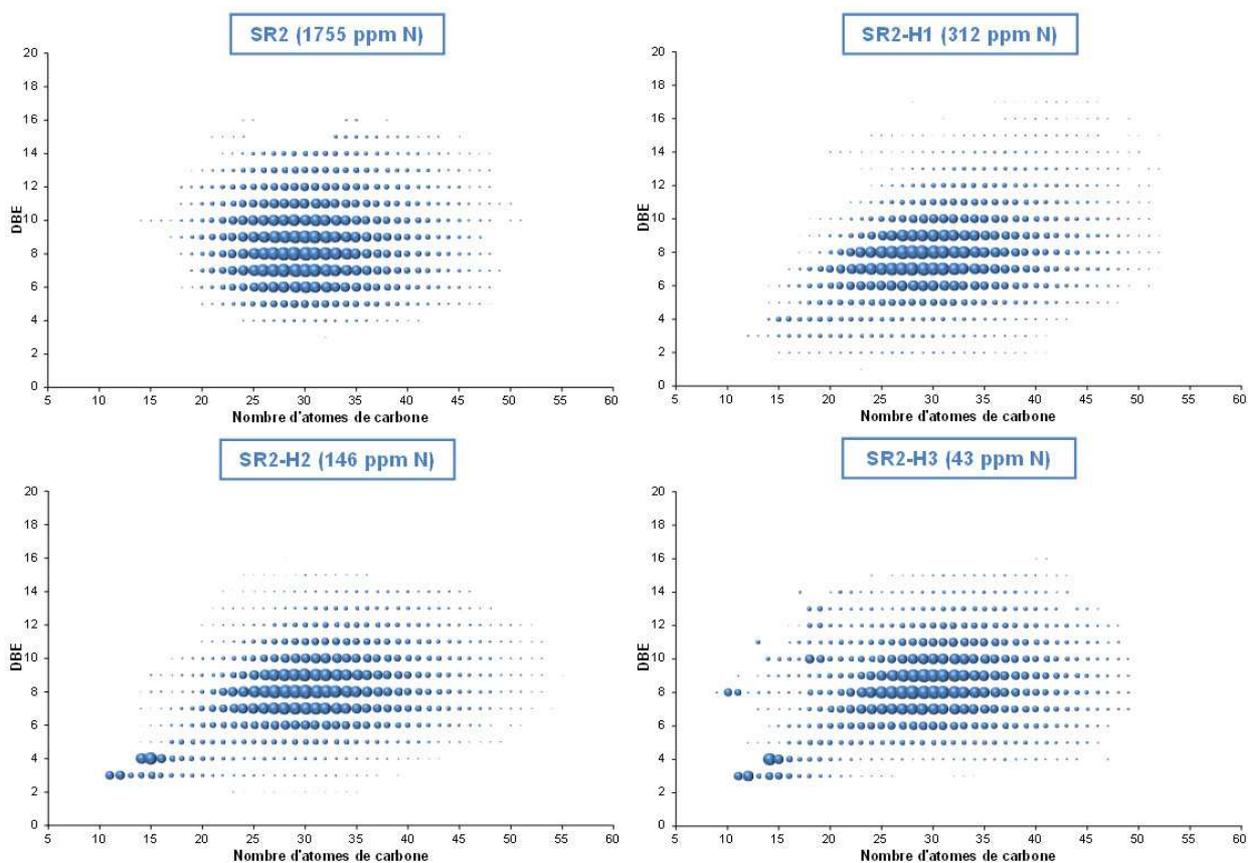


Figure 89 : Diagrammes ESI(+) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille  $N_1$  du DSV SR2 et de ses effluents.

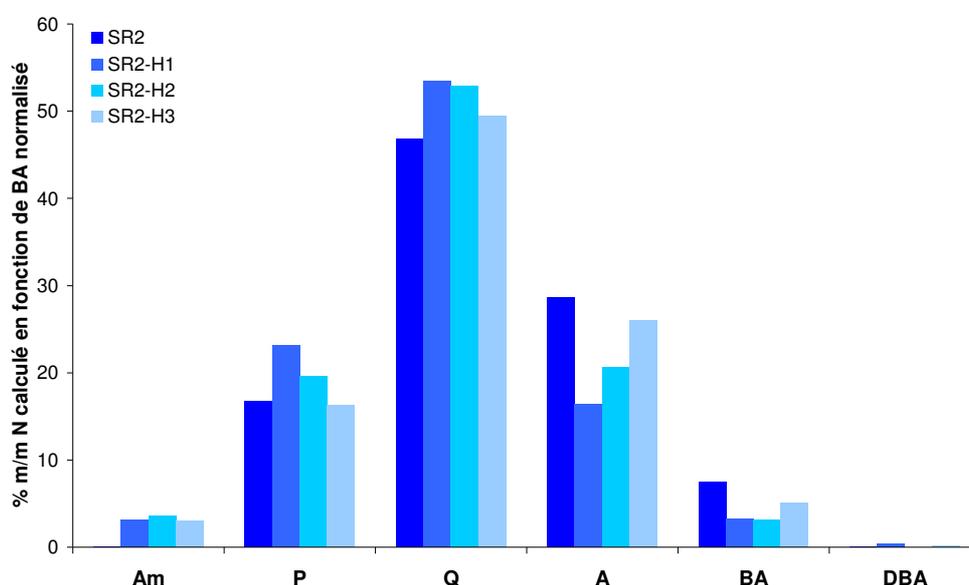
Les DBE ainsi que le nombre d'atome de carbone minimum et maximum pour chacun des échantillons de la série SR1-H sont détaillés dans le Tableau 32 et seront discutés par la suite.

**Tableau 32 : DBE et nombre d'atomes de carbone minimum et maximum pour les diagrammes ESI(+) du DSV SR2 et de ses effluents d'hydrotraitement.**

	DBE		Nombre d'atomes de carbone	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
<b>SR2</b>	4	16	14	51
<b>SR2-H1</b>	2	17	12	52
<b>SR2-H2</b>	2	16	11	55
<b>SR2-H3</b>	3	16	9	49

#### Analyse semi-quantitative par famille chimique

L'étude de la distribution par famille chimique met en avant une faible évolution entre la charge et les effluents si ce n'est l'apparition de composés de type amines dans les effluents.



**Figure 90: Distribution normalisée des composés azotés basiques par famille chimique pour le DSV SR2 et ses effluents d'hydrotraitement.**

#### Analyse par DBE et par nombre d'atomes de carbone

Le diagramme du DSV SR2 est semblable à celui du DSV SR1 bien que des composés plus lourds soient présents dans le DSV SR1. Cette observation est en accord avec les résultats de la distillation simulée qui montre que le DSV SR1 est bien plus lourd que le DSV SR2. Néanmoins, de fortes disparités sont présentes entre les effluents de la charge SR2 et ceux de la charge SR1.

- Pour les DBE compris entre 2 et 7

On remarque l'apparition de composés très faiblement alkylés (*i.e.* nombre d'atomes de carbone inférieur à 20) en forte proportion comme l'illustre la Figure 91. La conversion des composés azotés mènerait donc à

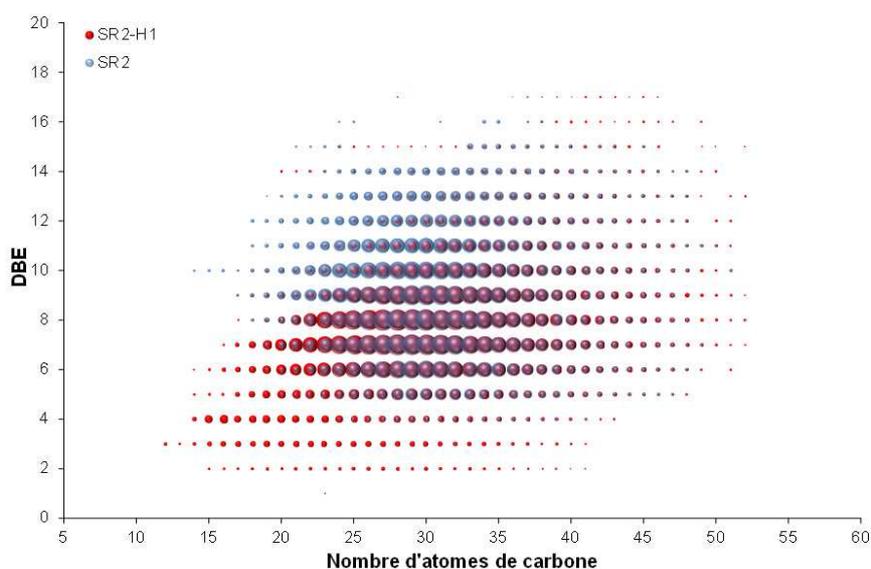
l'hydrogénation mais également au craquage des chaînes alkyles dans les conditions opératoires d'hydrotraitement du DSV SR2. Cependant, les effluents étudiés pour la charge SR1 sont les effluents 370 °C+. Ainsi, ces composés faiblement alkylés pourraient être présents dans les effluents totaux. Dans le but de conclure sur une réactivité différente suivant le type de catalyseur, il serait donc nécessaire d'étudier les effluents totaux de la charge SR1. De plus, ces composés peuvent être également issus de l'hydrogénolyse des composés hétéroatomiques ou de l'hydrogénation des composés azotés neutres.

- Pour les DBE compris entre 8 et 13

Des composés faiblement alkylés (*i.e.* nombre d'atomes de carbone inférieur à 20) sont présents dans la charge d'origine alors qu'ils ne sont pas détectés dans les effluents d'hydrotraitement SR2-H1 et SR2-H2. Il semblerait donc que les composés azotés faiblement alkylés soient moins réfractaires aux réactions d'hydrotraitement. Cette observation rejoint les conclusions du chapitre précédant concernant l'hydrotraitement des composés soufrés.

- Pour les DBE supérieurs à 14

Ces composés sont présents dans l'effluent SR2-H1 alors qu'ils ne sont pas détectés dans le DSV SR2. De même que pour le DSV SR1, ces composés pourraient être issus de l'hydrogénolyse des composés multihétéroatomiques.



**Figure 91 : Superposition des diagrammes ESI(+) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille  $N_1$  du DSV SR2 (en bleu) et de son effluent SR2-H1 (en rouge).**

## b Comparaison des catalyseurs HDT<sub>A</sub> et HDT<sub>C</sub>

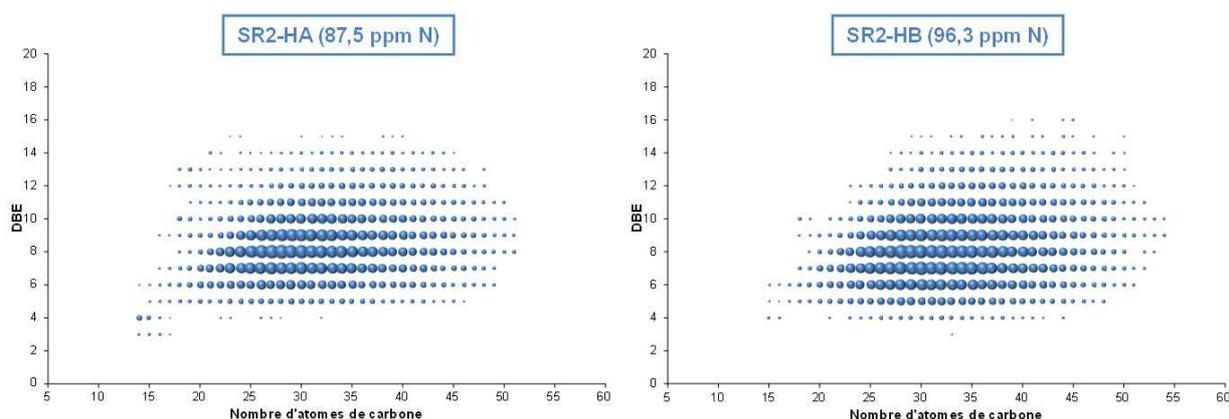
Enfin, deux effluents issus de la charge SR2 hydrotraitée par des catalyseurs différents mais correspondant au même taux d'HDN ont également été analysés par FT-ICR/MS pour comparer les réactivités en HDN des composés azotés basiques en fonction de ces deux types de catalyseurs : HDT<sub>A</sub> et HDT<sub>C</sub>. Les conditions

opérateurs de production des deux effluents diffèrent uniquement de 10°C au niveau de la température du réacteur, car le catalyseur HDT<sub>C</sub> est plus actif que le catalyseur HDT<sub>A</sub>.

### Diagrammes de Kendrick

L'étude des diagrammes de la Figure 92 pour la famille N<sub>1</sub> montre que les composés azotés basiques :

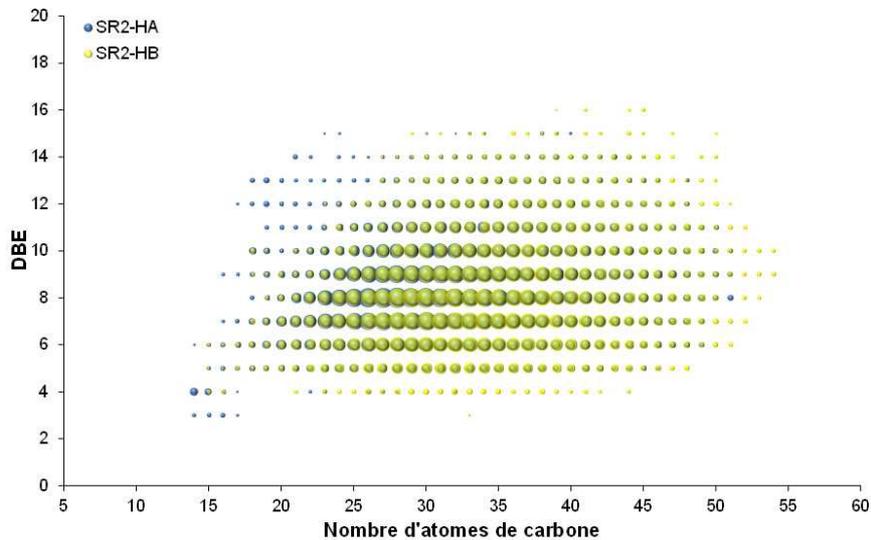
- de l'effluent SR2-HA se situent à des DBE comprises entre 3 et 15 avec des nombres d'atomes de carbone compris entre 14 et 51 atomes de carbone
- de l'effluent SR2-HB se situent à des DBE comprises entre 3 et 16 avec des nombres d'atomes de carbone compris entre 14 et 54 atomes de carbone



**Figure 92 : Diagrammes ESI(+) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille N<sub>1</sub> des effluents SR2-HA (HDT<sub>A</sub>) et SR2-HB (HDT<sub>C</sub>).**

### Analyse par DBE et par nombre d'atomes de carbone

Les tendances sont semblables entre les deux catalyseurs. La Figure 93 propose une superposition des deux diagrammes. L'effluent SR2-HA est tracé en bleu et l'effluent SR2-HB est tracé en jaune. La superposition des composés induit l'apparition de la couleur verte. On remarque que les composés de faible alkylation et de fort DBE (*i.e.* contenant moins de 25 atomes de carbone) sont majoritairement présents dans l'effluent SR2-HA tandis que les composés fortement alkylés (*i.e.* contenant plus de 50 atomes de carbone) sont majoritairement présents dans l'effluent SR2-HB. Il semblerait donc que le catalyseur HDT<sub>C</sub> favorise l'élimination des composés faiblement alkylés. Néanmoins, le taux de conversion des composés 370 °C+ est bien plus important pour l'effluent SR2-HA que pour l'effluent SR2-HB (respectivement 33,3 et 19,8 %). Cette valeur explique sans doute la présence de composés plus faiblement alkylés. En effet, l'effluent SR2-HA est obtenu à une température supérieure de 10 °C à celle utilisée pour produire l'effluent SR2-HB, du fait de la plus grande activité du catalyseur HDT<sub>C</sub>. Une température plus importante induit sans doute plus de craquage des molécules et par conséquent la présence d'espèces possédant un plus faible degré d'alkylation. De même, on note la présence de composés fortement aromatiques et faiblement alkylés dans l'effluent SR2-HA qui ne sont pas présents dans l'effluent SR2-HB.



**Figure 93 : Superposition des diagrammes ESI(+)** reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille  $N_1$  des effluents SR2-HA et SR2-HB.

L'étude de charges et d'effluents en ESI(+) permet d'obtenir des informations quant à la réactivité des composés azotés basiques en HDT. Néanmoins, l'absence d'information en termes de structure moléculaire limite la compréhension. Le paragraphe suivant expose les résultats obtenus pour la quantification des composés azotés neutres en ESI(-).

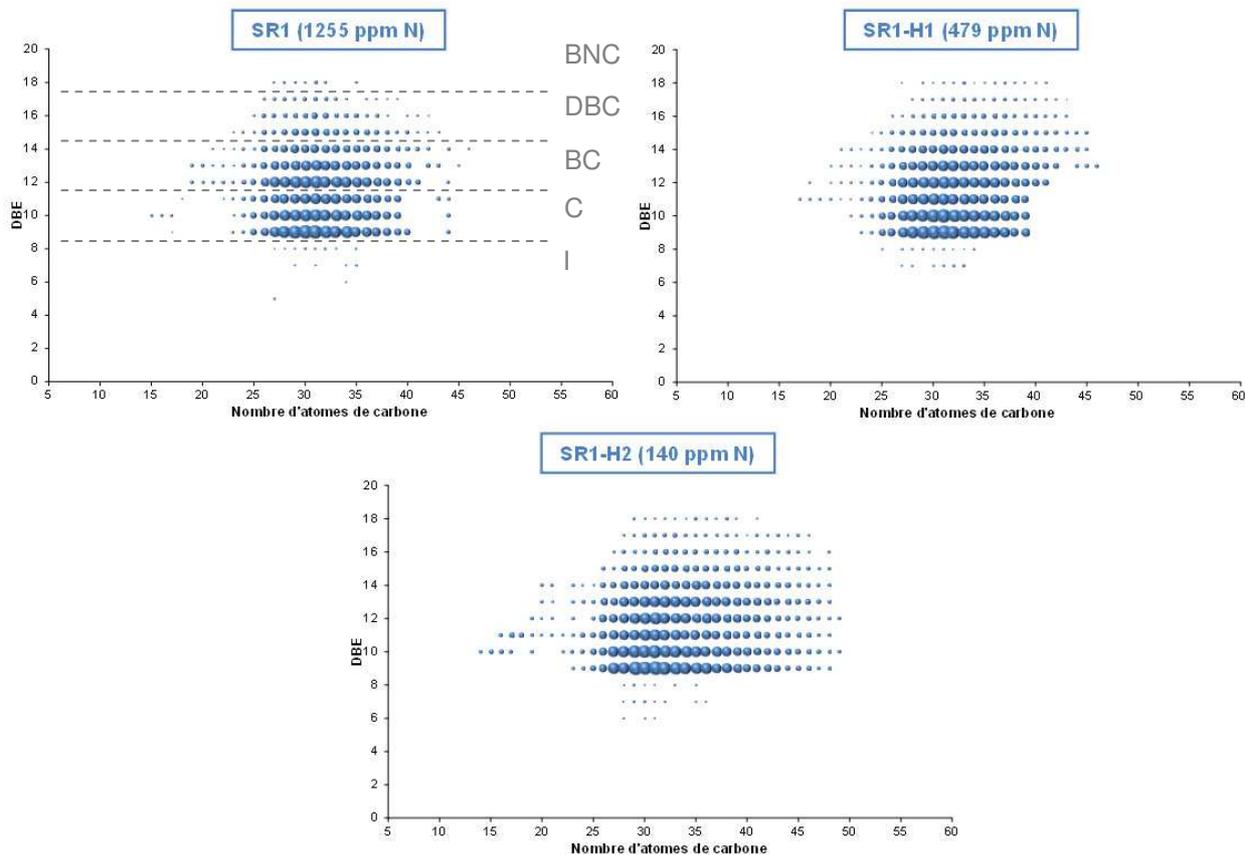
#### 8.2.2.2 Analyse des composés azotés neutres en ESI(-)

Les intensités des composés azotés en ESI(-) sont bien moins importantes que celles obtenues en ESI(+). Ainsi, seuls les échantillons contenant au moins 100 ppm m/m d'azote total ont pu être analysés.

##### a Série SR1

###### *Diagrammes de Kendrick*

Les spectres de masse du DSV SR1 et de ses effluents d'hydrotraitement contenant au moins 100 ppm m/m d'azote ont été traités par le logiciel Kendrick Inside de manière à isoler la famille des composés  $N_1$  et fournir une représentation par DBE et par nombre d'atomes de carbone (Figure 94).



**Figure 94 : Diagrammes ESI(-) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille  $N_1$  du DSV SR1 et de ses effluents I : Indole, C : Carbazole, BC : Benzocarbazole, DBC : Dibenzocarbazole et BNC : Benzonaphthocarbazole.**

Peu de différences en termes de DBE minimum et maximum sont notables (Tableau 33). Ces résultats sont discutés plus en détail par la suite.

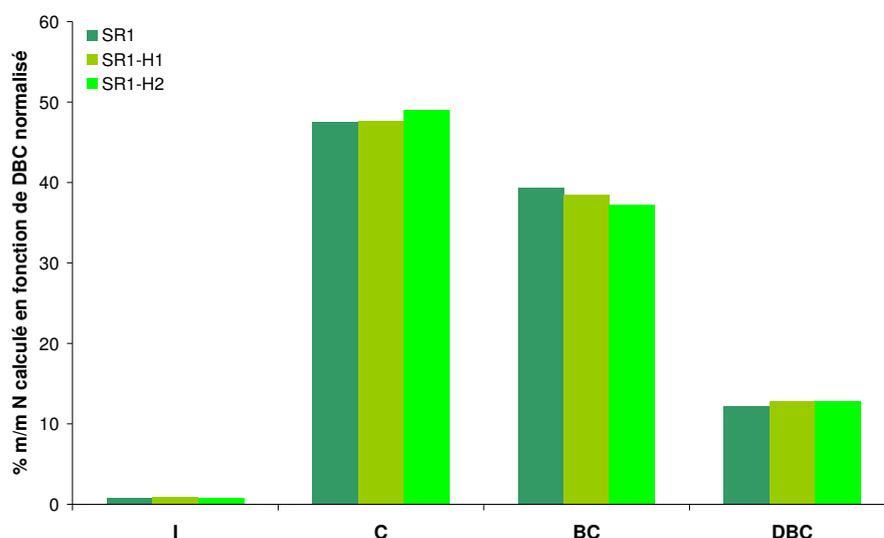
**Tableau 33 : DBE et nombre d'atomes de carbone minimum et maximum pour les diagrammes ESI(-) du DSV SR1 et ses effluents d'hydrotraitement.**

	DBE		Nombre d'atomes de carbone	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
SR1	6	18	15	46
SR1-H1	7	18	17	46
SR1-H2	6	18	14	49

Il est important de garder à l'esprit que certains des intermédiaires réactionnels de la conversion des composés azotés neutres de la charge forment des espèces uniquement détectable en ESI(+). Ainsi, seuls les composés présents dans la charge d'origine et donc réfractaires aux réactions d'hydrotraitement sont visibles lors de l'étude des effluents en ESI(-).

### Analyse semi-quantitative par famille chimique

Une analyse semi-quantitative par famille chimique a été effectuée sur le DSV SR1 et ses effluents d'hydrotraitement. Le découpage par famille chimique est détaillé dans le paragraphe 8.2.1.2 et dans la Figure 94. Le diagramme obtenu pour le DSV SR1 est semblable à ceux obtenus pour ses effluents. Il semblerait alors que les étapes d'hydrotraitement affectent chacune des familles de manière identique. La Figure 95 illustre tout à fait ces propos car la quantification par famille chimique ne montre aucune évolution d'un échantillon à l'autre. Seules quelques molécules contenant un plus faible nombre d'atomes de carbone sont présentes dans les effluents alors qu'elles ne sont pas présentes dans la charge d'origine. Ces molécules pourraient provenir du craquage de molécules présentes dans la charge d'origine. Par ailleurs, on note la présence de molécules plus fortement alkylées dans les effluents que dans la charge. Ces derniers pourraient provenir de l'hydrogénolyse des composés multihétéroatomiques comme l'a suggéré Chen *et al.* [206].



**Figure 95: Distribution normalisée des composés azotés neutres par famille chimique pour le DSV SR1 et ses effluents d'hydrotraitement.**

### Analyse par DBE et par nombre d'atomes de carbone

Peu de composés de DBE inférieur sont présents dans la charge initiale. Ainsi, il semblerait que la charge initiale ne contienne pas de composés de type indole. Ces observations rejoignent celles effectuées sur gazoles à partir d'analyses GC×GC-NCD qui montraient que les gazoles issus de distillation directe contiennent moins de 2 % de composés de type indole [209].

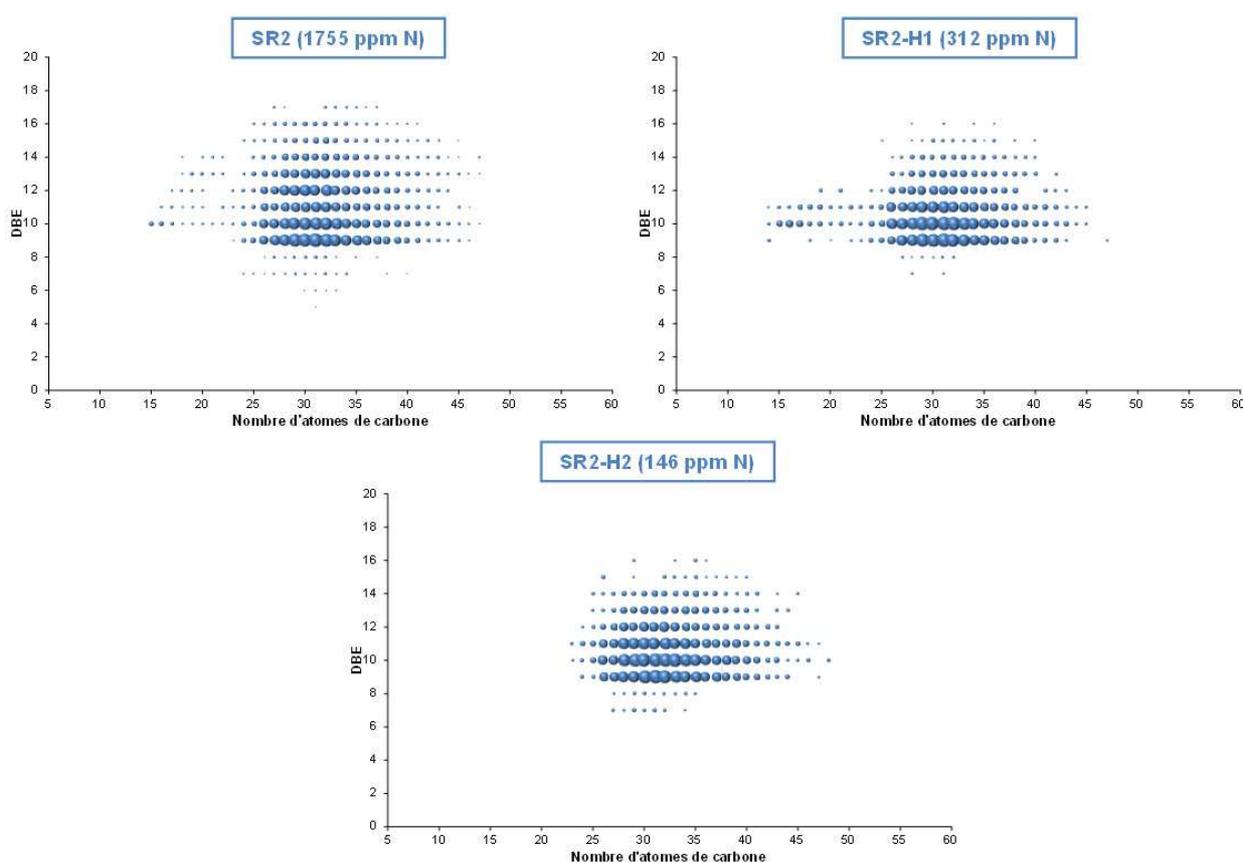
De même, peu de molécules de DBE inférieur à 9 sont présentes dans les effluents comme l'avait montré la SFC-GC×GC-NCD (Figure 94). Cette observation est en accord avec le fait que l'hydrogénation des composés azotés neutres présents dans la charge forme des molécules azotées hydrogénées basiques qui répondent en ESI(+) et non en ESI(-). Les molécules visibles en ESI(-) dans les effluents d'hydrotraitement correspondent donc à des espèces azotées neutres réfractaires aux réactions d'hydrotraitement. Les réactions d'hydrotraitement ne semblent pas affecter les composés azotés neutres différemment en fonction de leur degré d'alkylation contrairement à ce qu'on a pu observer pour les composés azotés basiques et les composés soufrés.

## b Série SR2

### Diagrammes de Kendrick

L'étude des diagrammes du DSV SR2 et de ses effluents d'hydrotraitement pour la famille  $N_1$  (Figure 96) montre que les composés azotés neutres :

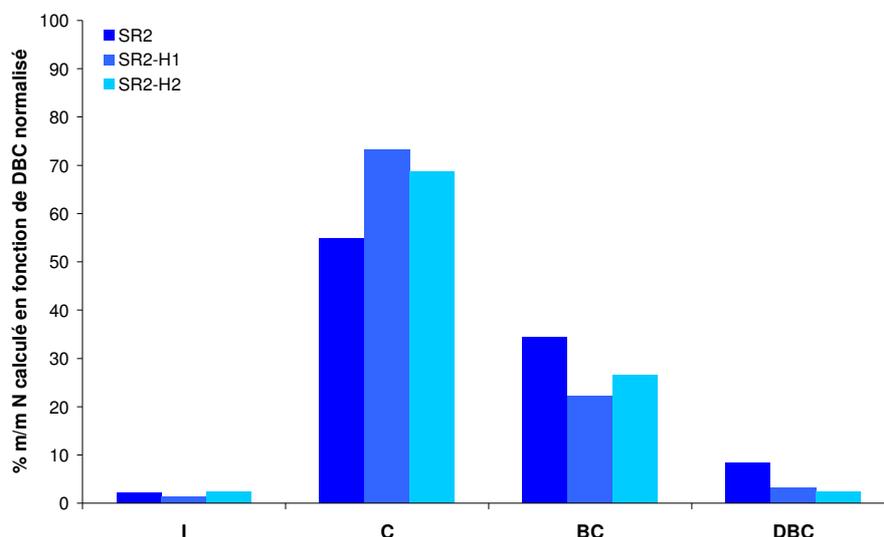
- du DSV SR2 se situent à des DBE comprises entre 6 et 17 avec des nombres d'atomes de carbone compris entre 15 et 47 atomes de carbone
- de l'effluent SR2-H1 se situent à des DBE comprises entre 7 et 16 avec des nombres d'atomes de carbone compris entre 14 et 47 atomes de carbone
- de l'effluent SR2-H3 se situent à des DBE comprises entre 7 et 16 avec des nombres d'atomes de carbone compris entre 23 et 48 atomes de carbone



**Figure 96 : Diagrammes ESI(-) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille  $N_1$  du DSV SR2 et de ses effluents.**

### Analyse semi-quantitative par famille chimique

En terme de semi-quantification, on observe une concentration en molécules de type carbazole et une diminution de composés de DBE supérieurs à 11 dans les effluents. Cette observation indiquerait que les molécules de type carbazole sont les plus réfractaires à l'HDT, comme le suggère la littérature [43, 45]. Néanmoins, cette observation n'est pas valable pour les effluents 370 °C+ du DSV SR1 pour lesquels des composés de DBE compris entre 7 et 18 sont présents que ce soit dans le DSV ou dans les effluents d'HDT.



**Figure 97 : Distribution normalisée des composés azotés neutres par famille chimique pour le DSV SR2 et ses effluents d'hydrotraitement.**

#### *Analyse par DBE et par nombre d'atomes de carbone*

Après hydrotraitement, les composés les plus faiblement alkylés (*i.e.* composés contenant moins de 23 atomes de carbone) sont éliminés. De plus, dans les effluents, les DBE 9,10 et 11 correspondant à des composés de type carbazole sont majoritaires et semblent correspondre aux composés les plus réfractaires à l'hydrotraitement. Néanmoins, les composés les plus fortement alkylés ne sont pas éliminés car ils sont toujours présents dans l'effluent SR2-H2. De plus, on n'observe que peu de composés avec des DBE inférieures à 9 ce qui est en accord avec les étapes intermédiaires des mécanismes d'hydrodésazotation des composés azotés neutres.

### **8.3 Conclusions et perspectives**

**Une pré-séparation en ligne par SFC sur colonne de silice vierge a été développée en amont des analyses GC×GC-NCD.** Ce pré-fractionnement permet d'injecter en ligne deux fractions l'une contenant une majorité de composés azotés basiques et l'autre une majorité de composés azotés neutres de manière à réduire la complexité de la matrice d'étude. Ce développement a permis un gain de temps par rapport aux méthodes de fractionnement utilisées usuellement telles que la séparation sur résine échangeuse d'ions. Néanmoins, **ce couplage a montré ses limites pour l'analyse de DSV** et de leurs effluents car aucune séparation par famille chimique n'a été obtenue.

Pour pouvoir améliorer le niveau d'information sur ces produits, il a été décidé d'utiliser la spectrométrie de masse haute résolution en se basant sur la méthodologie expérimentée sur les composés soufrés. **L'ionisation electrospray permet d'ioniser sélectivement les composés azotés basiques en mode ESI(+)** et **les composés azotés neutres en mode ESI(-)** ce qui permet de s'affranchir d'une méthode de pré-séparation fastidieuse. L'ajout de plusieurs étalons ne permet pas l'obtention d'une quantification par famille chimique répétable. Ainsi, les échantillons ont été dopés avec de la benz(c)acridine et le 7H-dibenzo(c,g)carbazole afin de vérifier si une normalisation à 100 % des intensités permettrait de comparer des échantillons entre eux et d'obtenir ainsi une

méthode semi-quantitative. Les coefficients de variations obtenus d'un scan à l'autre n'excèdent pas 5 % que ce soit pour l'analyse des composés azotés basiques comme pour l'analyse des composés azotés neutres. Ainsi, **cette méthode a pu être utilisée pour comparer divers couples charge/effluents**. Ces analyses FT-ICR/MS ont montré d'une part **que les composés azotés basiques les plus réfractaires à l'HDT sont les espèces de type quinoléine et acridine** et d'autre part que **les composés azotés neutres les plus réfractaires à l'HDT sont les molécules de type carbazole**. Pour chacune de ces familles chimiques, les espèces les plus réfractaires à l'HDT semblent être les composés les plus fortement alkylés.

L'analyse de plusieurs couples charges/effluents ou le suivi de la conversion de molécules modèles par cette technique sont des perspectives intéressantes. En effet, la conversion des composés azotés neutres pourrait notamment être étudiée plus précisément en distinguant les molécules réfractaires à l'HDT détectées en ESI(-), des intermédiaires de conversion détectés en ESI(+).



## Conclusions et perspectives

---

L'objectif de la thèse était de caractériser les composés soufrés et azotés présents dans les DSV dans le but d'améliorer la compréhension de leur réactivité en HDT. Des techniques analytiques hautement résolutive ont alors été développées et des couples charge/effluents ont été analysés de manière à déterminer les composés réfractaires à l'HDT.

Le premier pré-requis de la thèse était de s'assurer de l'élution totale des DSV par GC×GC-HT afin de pouvoir l'employer dans le but de caractériser les composés soufrés et azotés. La méthode développée a permis d'éluer des composés jusqu'à 641 °C et il a été montré que les résines de DSV sont éluées intégralement. Ainsi, cette technique a pu être utilisée dans la suite de la thèse pour caractériser les composés soufrés et azotés présents dans les DSV. Le recours à un détecteur spécifique du soufre a montré que cette technique est en mesure de fournir des données qualitatives et quantitatives détaillées sur les composés soufrés des DSV et de ses effluents d'hydrotraitement contenant au minimum 50 ppm m/m de soufre. En revanche, la GC×GC-NCD échoue à fournir des résultats exploitables pour l'étude des composés azotés. Ainsi, une étape de pré-séparation entre composés azotés neutres et basiques a été développée de manière à réduire la complexité de la matrice d'étude en amont de l'analyse GC×GC-NCD. Néanmoins, ce couplage en ligne échoue également à fournir des données ne serait ce que par famille chimique sur les composés azotés.

Du fait du manque de sensibilité et de sélectivité de la GC×GC-HT, des méthodes par FT-ICR/MS ont également été développées de manière à obtenir des informations détaillées par degré d'aromaticité et par nombre d'atomes de carbone et, en particulier, pour les effluents les plus sévèrement hydrotraités. L'analyse d'un couple charge/effluents en ESI(+) FT-ICR/MS après dérivation des composés soufrés a mis en évidence un bon recoupement avec les données obtenues par GC×GC-HT-SCD. Aucune information détaillée n'est disponible sur les composés azotés des DSV qu'ils soient neutres ou basiques. Il a été montré lors des analyses ESI FT-ICR/MS que l'intensité normalisée à 100 % des réponses est constante d'un scan à l'autre et que des échantillons peuvent alors être comparés entre eux. Ainsi, un détail par degré d'aromaticité et par nombre d'atomes de carbone a été obtenu pour les composés azotés basiques en ESI(+) et pour les composés azotés neutres en ESI(-).

Plusieurs couples charges/effluents d'hydrotraitement ont été analysés à partir des techniques innovantes développées au cours de la thèse. Les tendances observées quant à la réactivité des composés soufrés et azotés sont cohérentes avec la littérature. Les dibenzothiophènes et les carbazoles fortement alkylés étant les espèces les plus réfractaires aux étapes d'HDT.

Tous ces résultats mettent en exergue les limitations de la GC×GC-HT. En effet, un manque de sélectivité et de sensibilité pour l'analyse de matrices complexes telles que les DSV a été noté. Cette technique échoue même à fournir des résultats exploitables pour l'étude des composés azotés. Néanmoins, la commercialisation de phases

stationnaires polaires haute température innovantes mais surtout le recours à des pré-séparations multiples en amont sont des perspectives tout à fait intéressantes. En effet, on pourrait envisager de développer des méthodes préparatives par chromatographies en phase liquide ou en phase supercritique dans le but de séparer le DSV initial en multiples fractions. Ces fractions pourraient être par la suite analysées par GC×GC voire par GC×GC/MS

La FT-ICR/MS a, quant à elle, montré toutes ses capacités à fournir des résultats qualitatifs détaillés par degré d'aromatisation et par nombre d'atomes de carbone. Des résultats quantitatifs relatifs permettent même de comparer divers échantillons. L'extrême sensibilité de la technique rend, de plus, possible l'analyse d'effluents sévèrement hydrotraités contenant de faibles teneurs en hétéroéléments. Néanmoins, cette technique ne fournit pas d'informations moléculaires sur les composés. Ainsi, les conclusions sur la réactivité des composés en HDT ne sont pas aisées. Le recours à des techniques de chromatographie couplée à la spectrométrie de masse qui fournissent des informations moléculaires ou structurales telles que la GC×GC-HT/MS associée respectivement à de l'ionisation chimique ou à de l'impact électronique est une perspective à exploiter.

# Bibliographie

---

- [1] A. Rojey, *Energie & Climat Réussir la transition énergétique*. Technip, Paris, 2008.
- [2] I. Merdrignac, *Produits lourds et techniques de caractérisation*, IFP Énergies nouvelles n° 58934, 2005.
- [3] N.S. Nasri, J.M. Jones, V.A. Dupont, A. Williams, *Energy Fuels*, 12 (1998) 1130.
- [4] T. Dutriez, *Chromatographie multidimensionnelle : vers une caractérisation moléculaire étendue des charges type distillat sous vide et la compréhension de leur réactivité à l'hydrotraitement*, Thèse de doctorat (Université Pierre et Marie Curie), 2011.
- [5] I. Merdrignac, *Les produits pétroliers lourds : structure et réactivité en hydroconversion*, Habilitation à Diriger les Recherches (Université Claude Bernard - Lyon I), 2010.
- [6] S.E. Moschopedis, J.F. Fryer, J.G. Speight, *Fuel*, 55 (1976) 184.
- [7] W.K. Seifert, R.M. Teeter, *Anal. Chem.*, 42 (1970) 750.
- [8] T. Kabe, A. Ishihara, W. Qiang, *Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation : chemistry and engineering*. Wiley-VCH, 1999.
- [9] S.C. Korre, M.T. Klein, R.J. Quann, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 101.
- [10] R. Chowdhury, E. Pedernera, R. Reimert, *AIChE J.*, 48 (2002) 126.
- [11] J. Bonnardot, *Modélisation cinétique des réactions d'hydrotraitement par regroupement en familles chimiques*, Thèse de doctorat (Université Claude Bernard Lyon I), 1998.
- [12] J. Magné-Drisc, *Cinétiques des réactions d'hydrotraitement de distillats par décomposition en familles et par coupes étroites*, Thèse de doctorat (Université Pierre et Marie Curie), 1995.
- [13] C. Lopez-Garcia, *Analyse de la réactivité des composés soufrés dans les coupes pétrolières : cinétique et modélisation de l'hydrotraitement*, Thèse de doctorat (Université Claude Bernard Lyon I), 2000.
- [14] N. Revellin, *Modélisation cinétique de l'hydrotraitement des distillats sous vide*, Thèse de doctorat (École Normale Supérieure de Lyon), 2004.
- [15] M.J. Girgis, B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 2021.
- [16] A.N. Startsev, *Cat. Rev. -Sci. Eng.*, 37 (1995) 353.
- [17] P.T. Vasudevan, J.L.G. Fierro, *Cat. Rev. -Sci. Eng.*, 38 (1996) 161.
- [18] D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.*, 42 (1998) 345.
- [19] M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, V.H.J.D. Beer, B.C. Gates, H. Kwart, *J. Catal.*, 61 (1980) 523.
- [20] X.L. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1994) 218.

- [21] X.L. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 2487.
- [22] J. Chen, H. Yang, Z. Ring, J. Chen, H. Yang, Z. Ring, *Catal. Today*, 98 (2004) 227.
- [23] H. Yang, J.W. Chen, C. Fairbridge, Y. Briker, Y.J. Zhu, Z. Ring, *Fuel Process. Technol.*, 85 (2004) 1415.
- [24] Y. Xu, Z. Li, C. Liu, *Prep. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* (2005) 269.
- [25] T.V. Choudhary, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 8363.
- [26] P. Michaud, J.L. Lemberon, G. Perot, *Appl. Catal. A*, 169 (1998) 343.
- [27] T.V. Choudhary, J. Malandra, J. Green, S. Parrott, B. Johnson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 3299.
- [28] M. Breysse, G. Djega-Mariadassou, S. Pessayre, C. Geantet, M. Vrinat, G. Perot, M. Lemaire, *Catal. Today*, 84 (2003) 129.
- [29] N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B.C. Gates, *J. Catal.*, 57 (1979) 509.
- [30] A.V. Sapre, D.H. Broderick, D. Fraenkel, B.C. Gates, N.K. Nag, *AIChE J.*, 26 (1980) 690.
- [31] M.L. Vrinat, *Appl. Catal.*, 6 (1983) 137.
- [32] T.C. Ho, *Cat. Rev. -Sci. Eng.*, 30 (1988) 117.
- [33] L.O. Oyekunle, O.A. Edafe, *Pet. Sci. Technol.*, 27 (2009) 557.
- [34] C.N. Satterfield, S. Gultekin, *Ind. Eng. Chem. ,Process Des. Dev.*, 20 (1981) 62.
- [35] S. Blanchin, *Modélisation cinétique de l'hydrodésazotation de la quinoléine et de ses intermédiaires de réaction*, Thèse de doctorat (Université de Poitiers), 2001.
- [36] R. Prins, *Adv. Catal.*, 46 (2001) 399.
- [37] H. Schulz, M. Schon, N.M. Rahman, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 27 (1986) 201.
- [38] M. Nagai, T. Masunaga, *Fuel*, 67 (1988) 771.
- [39] S.C. Kim, F.E. Massoth, *J. Catal.*, 189 (2000) 70.
- [40] C. Moreau, *Journal of Catalysis*, 112 (1988) 411.
- [41] F. Massoth, *J. Catal.*, 122 (1990) 256.
- [42] M. Callant, P. Grange, K.A. Holder, B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belgium*, 100 (1991) 823.
- [43] M. Nagai, T. Miyao, S. Omi, *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, 208 (1994) 57.
- [44] T.C. Ho, *Catal. Today*, 130 (2008) 206.
- [45] S.H. Shin, K. Sakanishi, I. Mochida, D.A. Grudoski, J.H. Shinn, *Energy Fuels*, 14 (2000) 539.
- [46] N. Zmimita, *Hydrotraitement de molécules azotées polyaromatiques*, Thèse de Doctorat (Université des Sciences et Techniques du Languedoc), 1987.
- [47] V. Lavopa, C.N. Satterfield, *J. Catal.*, 110 (1988) 375.
- [48] M. Sau, K. Basak, U. Manna, M. Santra, R.P. Verma, *Catal. Today*, 109 (2005) 112.

- [49] T.C. Ho, J. Sobel, *Catal. Lett.*, 99 (2005) 109.
- [50] S.D.S. Murti, H. Yang, K.H. Choi, Y. Korai, I. Mochida, *Appl. Catal. A*, 252 (2003) 331.
- [51] W. Kanda, I. Siu, J. Adjaye, A.E. Nelson, M.R. Gray, *Energy Fuels*, 18 (2004) 539.
- [52] S.K. Bej, A.K. Dalai, J. Adjaye, *Energy Fuels*, 15 (2001) 377.
- [53] P. Zeuthen, K.G. Knudsen, D.D. Whitehurst, *Catal. Today*, 65 (2001) 307.
- [54] D.S. Murti, K.H. Choi, Y. Korai, I. Mochida, *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, 225 (2003) 17.
- [55] J.P. Wauquier, *Le Raffinage du pétrole : Pétrole Brut, Produits Pétroliers, Schémas de Fabrication*. Technip, Paris, 1994.
- [56] V.L. Cebolla, L. Membrado, M. Matt, E.M. Galvez, M.P. Domingo, Thin-layer chromatography for hydrocarbon characterization in petroleum middle distillates, Symposium on Analytical Advances for Hydrocarbon Research held at 220th National Meeting of the American-Chemical-Society, in *Analytical Advances for Hydrocarbon Research-Modern Analytical Chemistry*, C.S.Hsu (Editor), 2003, p. 95.
- [57] T.G. Harvey, T.W. Matheson, K.C. Pratt, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 1277.
- [58] J.F. McKay, D.R. Latham, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 1618.
- [59] J.S. Thompson, J.W. Reynolds, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 2441.
- [60] P.L. Grizzle, D.M. Sablotny, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 2389.
- [61] W.K. Robbins, *J. Chromatogr. Sci.*, 36 (1998) 457.
- [62] D.M. Padlo, R.B. Subramanian, E.L. Kugler, *Fuel Process. Technol.*, 49 (1996) 247.
- [63] L.V. Castro, F. Vazquez, *Energy Fuels*, 23 (2009) 1603.
- [64] D.M. Qiang, W.Z. Lu, *J. Pet. Sci. Eng.*, 22 (1999) 31.
- [65] L. Carbognani, A. Izquierdo, *J. Chromatogr.*, 484 (1989) 399.
- [66] R. M'Hamdi, D. Thiébaud, M. Caude, *HRC-J. High Resolut. Chromatogr.*, 20 (1997) 545.
- [67] R. M'Hamdi, D. Thiébaud., M. Caude, E. Robert, C. Grand, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 21 (1998) 94.
- [68] H. Skaar, H.R. Norli, E. Lundanes, T. Greibrokk, *J. Microcolumn Sep.*, 2 (1990) 222.
- [69] E. Lundanes, T. Greibrokk, *J. Chromatogr.*, 349 (1985) 439.
- [70] T. Dutriez, D. Thiébaud, M. Courtiade, H. Dulot, F. Bertoncini, M.C. Hennion, *Fuel*, 104 (2013) 583.
- [71] A. Fafet, J. Bonnard, F. Prigent, *Oil Gas Sci. Technol.*, 54 (1999) 453.
- [72] L. Carbognani, J. Espidel, N. Carbognani, L. Albuja, M. Rosquete, L. Parra, J. Mota, A. Espidel, N. Querales, *Pet. Sci. Technol.*, 18 (2000) 671.
- [73] A. Boukir, E. Aries, M. Guiliano, L. Asia, P. Doumenq, G. Mille, *Chemosphere*, 43 (2001) 279.
- [74] J.C. Petersen, *Pet. Sci. Technol.*, 16 (1998) 1023.
- [75] L. Carbognani, E. Buenrostro-Gonzalez, *Energy Fuels*, 20 (2006) 1137.

- [76] L. Carbognani, E. Buenrostro-Gonzalez, *Energy Fuels*, 20 (2006) 1137.
- [77] X.L. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida, *Fuel*, 76 (1997) 329.
- [78] S.K. Panda, W. Schrader, A. al-Hajji, J.T. Andersson, *Energy Fuels*, 21 (2007) 1071.
- [79] W.E. Rudzinski, V. Rai, *Energy Fuels*, 19 (2005) 1611.
- [80] H. Muller, J.T. Andersson, W. Schrader, *Anal. Chem.*, 77 (2005) 2536.
- [81] M. Nocun, J.T. Andersson, *J. Chromatogr. A*, 1219 (2012) 47.
- [82] I. Merdrignac, Composition des structures azotés dans les pétroles. Implication pour leur réactivité au cours des procédés d'hydrodésazotation, Thèse de doctorat (Université Louis Pasteur), 1997.
- [83] I. Merdrignac, F. Behar, P. Albrecht, P. Briot, M. Vandembroucke, *Energy Fuels*, 12 (1998) 1342.
- [84] F. Adam, F. Bertoncini, N. Brodusch, E. Durand, D. Thiebaut, D. Espinat, M.C. Hennion, *J. Chromatogr. A*, 1148 (2007) 55.
- [85] F. Adam, F. Bertoncini, C. Dartiguelongue, K. Marchand, D. Thiebaut, M.C. Hennion, *Fuel*, 88 (2009) 938.
- [86] T. Barth, S. Hoiland, P. Fotland, K.M. Askvik, R. Myklebust, K. Erstad, *Energy Fuels*, 19 (2005) 1624.
- [87] J.B. Green, R.J. Hoff, Woodward P.W., Stevens L.L., *Fuel*, 63 (1984) 1290.
- [88] D.W. Later, M.L. Lee, K.D. Bartle, R.C. Kong, D.L. Vassilaros, *Anal. Chem.*, 53 (1981) 1612.
- [89] M. Dorbon, C. Bernasconi, *Fuel*, 68 (1989) 1067.
- [90] M. Li, S.R. Larter, D. Stoddart, M. Bjoroey, *Anal. Chem.*, 64 (1992) 1337.
- [91] J. Mao, C.R. Pacheco, D.D. Traficante, W. Rosen, *J. Liq. Chromatogr.*, 18 (1995) 903.
- [92] E.C. Oliveira, M.C.V. de Campos, A.S. Lopes, M.G.R. Vale, E.B. Caramao, *J. Chromatogr. A*, 1027 (2004) 171.
- [93] E.C. Oliveira, M.C. Vaz de Campos, M.R.A. Rodrigues, V.F. Perez, M.I.S. Melecchi, M.G.R. Vale, C.A. Zini, E.B. Caramao, *J. Chromatogr. A*, 1105 (2006) 186.
- [94] M. Dorbon, I. Ignatiadis, J.M. Schmitter, P. Arpino, G. Guiochon, H. Toulhoat, A. Huc, *Fuel*, 63 (1984) 565.
- [95] G.C. Laredo, S. Leyva, R. Alvarez, M.T. Mares, J. Castillo, J.L. Cano, *Fuel*, 81 (2002) 1341.
- [96] G.H. Que, N.N. Li, *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, 215 (1998) 91.
- [97] S.K. Ivanov, M.J. Alkane, Z.D. Kaltchin, *Erdol & Kohle Erdgas Petrochemie*, 45 (1992) 401.
- [98] D.D. Whitehurst, K. Knudsen, I.V. Nielsen, P. Wiwel, P. Zeuthen, *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, 219 (2000) 23.
- [99] C. von Mühlen, E.C. de Oliveira, C.A. Zini, E.B. Caramao, P.J. Marriott, *Energy Fuels*, 24 (2010) 3572.
- [100] R. Rosset, M. Caude, *Chromatographie en phase liquide et supercritique*. Masson, Paris, 1991.
- [101] P.L. Smith, W.T. Cooper, *Chromatographia* (1988) 55.

- [102] H. Carlsson, C. Ostman, *J. Chromatogr. A*, 715 (1995) 31.
- [103] H. Colin, J.M. Schmitter, G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 53 (1981) 625.
- [104] D. Karlesky, D.C. Shelly, I.M. Warner, *J. Liq. Chromatogr.* (1979) 291.
- [105] T. Nakazawa, M. Kuroki, Y. Tsunamhima, *J. Chromatogr.* (1981) 388.
- [106] Y. Tang, Thèse de Doctorat (City University of New York), 1989.
- [107] W.E. Hammers, *J. Chromatogr.*, 174 (1979) 291.
- [108] H. Carlsson, C. Ostman, *J. Chromatogr. A*, 790 (1997) 73.
- [109] N.E. Oro, C.A. Lucy, *J. Chromatogr. A*, 1217 (2010) 6178.
- [110] N.E. Oro, C.A. Lucy, *J. Chromatogr. A*, 1218 (2011) 7788.
- [111] M. Caude, D. Thiébaud, *Techniques de l'ingénieur*, 1460 (2008).
- [112] T. Greibrokk, *J. Sep. Sci.*, 31 (2008) 1221.
- [113] L.T. Taylor, *Anal. Chem.*, 80 (2008) 4285.
- [114] L.T. Taylor, M. Ashraf-Khorassani, *LC GC Europe*, 23 (2010) 352.
- [115] C. West, E. Lesellier, *J. Chromatogr. A*, 1110 (2006) 200.
- [116] J.F. Parcher, J.R. Strubinger, *J. Chromatogr.* (1989) 251.
- [117] C. West, E. Lesellier, *J. Chromatogr. A*, 1110 (2006) 181.
- [118] C. West, E. Lesellier, *J. Chromatogr. A*, 1115 (2006) 233.
- [119] E. Lesellier, *J. Sep. Sci.*, 31 (2008) 1238.
- [120] K.D. Bartle, *Multidimensional Chromatogr.* (2002) 3.
- [121] C.J. Venkatramani, J.Z. Xu, J.B. Phillips, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 1486.
- [122] J.C. Giddings, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 10 (1987) 319.
- [123] C. Vendevre, Analyse détaillée de coupes pétrolières par chromatographie gazeuse multidimensionnelle, Thèse de doctorat (Université Pierre et Marie Curie-Paris VI), 2006.
- [124] L. Mondello, *Multidimensional Chromatogr.* (2002) 17.
- [125] R.E. Murphy, M.R. Schure, J.P. Foley, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 1585.
- [126] J. Beens, M. Adahchour, R.J.J. Vreuls, K. van Altna, U.A. Brinkman, *J. Chromatogr. A*, 919 (2001) 127.
- [127] M. Pursch, P. Eckerle, J. Biel, R. Streck, H. Cortes, K. Sun, B. Winniford, *J. Chromatogr. A*, 1019 (2003) 43.
- [128] F. Adam, Recherche de selectivité pour l'analyse moléculaire des distillats moyens par chromatographie multidimensionnelle, Thèse de doctorat (Université Pierre et Marie Curie), 2008.
- [129] L. Ramos, *Comprehensive two dimensional gas chromatography*. Elsevier, Amsterdam, 2009.

- [130] R.E. Murphy, M.R. Schure, J.P. Foley, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 1585.
- [131] J.M. Dimandja, G.C. Clouden, I. Colon, J.F. Focant, W.V. Cabey, R.C. Parry, *J. Chromatogr. A*, 1019 (2003) 261.
- [132] M. Adahchour, J. Beens, R.J.J. Vreuls, A.M. Batenburg, U.A.T. Brinkman, *J. Chromatogr. A*, 1054 (2004) 47.
- [133] L. Mahé, T. Dutriez, M. Courtiade, D. Thiébaud, H. Dulot, F. Bertoncini, *J. Chromatogr. A*, 1218 (2011) 534.
- [134] B. Omais, M. Courtiade, N. Charon, D. Thiébaud, A. Quignard, M.C. Hennion, *J. Chromatogr. A*, In Press, 1218 (2011) 3233.
- [135] T.K.S. Tran, D. NguyenHuynh, N. Ferrando, J.P. Passarello, J.C. de Hemptinne, P. Tobaly, *Energy Fuels*, 23 (2009) 2658.
- [136] B. Omais, M. Courtiade, N. Charon, S. Esnault, D. Thiébaud, *Journal of Chromatography A*, 1255 (2012) 196.
- [137] R. Wayne, *J. Chromatogr. Sci.*, 45 (2007) 636.
- [138] T. Dutriez, M. Courtiade, D. Thiébaud, H. Dulot, F. Bertoncini, J. Vial, M.C. Hennion, *J. Chromatogr. A*, 1216 (2009) 2905.
- [139] T. Dutriez, M. Courtiade, D. Thiébaud, H. Dulot, M.C. Hennion, *Fuel*, 89 (2010) 2338.
- [140] T. Dutriez, M. Courtiade, J. Ponthus, D. Thiébaud., H. Dulot, *Fuel*, 96 (2012) 108.
- [141] L.L.R. van Stee, J. Beens, R.J.J. Vreuls, U.A.Th. Brinkman, *J. Chromatogr. A*, 1019 (2003) 89.
- [142] F. Baco, *Caractérisation des distillats pétroliers par couplage chromatographie en phase gazeuse et détection par émission atomique*, Thèse de doctorat (Université Claude Bernard Lyon 1), 1997.
- [143] S.T. Chin, Z.Y. Wu, P.D. Morrison, P.J. Marriott, *Anal. Methods*, 2 (2010) 243.
- [144] I. Dzidic, M.D. Balicki, I.A.L. Rhodes, H.V. Hart, *J. Chromatogr. Sci.*, 26 (1988) 236.
- [145] H.P. Tuan, H.G. Janssen, E.M.K. Loo, H. Vlap, *HRC-J. High Resolut. Chromatogr.*, 18 (1995) 525.
- [146] H.P. Tuan, H.G.M. Janssen, C.A. Cramers, E.M.K. Loo, H. Vlap, *HRC-J. High Resolut. Chromatogr.*, 18 (1995) 333.
- [147] F.P. DiSanzo, W. Bray, B. Chawla, *HRC-J. High Resolut. Chromatogr.*, 17 (1994) 255.
- [148] J. Blomberg, T. Riemersma, M.v. Zuijlen, H. Chaabani, *J. Chromatogr. A*, 1050 (2004) 77.
- [149] R. Ruiz-Guerrero, C. Vendevre, D. Thiebaut, F. Bertoncini, D. Espinat, *J. Chromatogr. Sci.*, 44 (2006) 566.
- [150] X. Yan, *J. Sep. Sci.*, 29 (2006) 1931.
- [151] S. Toby, *Chem. Rev.*, 84 (1984) 277.
- [152] T.V. Choudhary, J. Malandra, J. Green, S. Parrott, B. Johnson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 3299.
- [153] R. Hua, J. Wang, H. Kong, J. Liu, G. Xu, *J. Sep. Sci.*, 27 (2004) 691.
- [154] J.V. Seeley, *J. Chromatogr. A*, 962 (2002) 21.

- [155] F.C.Y. Wang, W.K. Robbins, M.A. Greaney, *J. Sep. Sci.*, 27 (2004) 468.
- [156] D. Ryan, P. Marriott, *J. Sep. Sci.*, 29 (2006) 2375.
- [157] C. von Mühlen, E.C. de Oliveira, P.D. Morrison, C.A. Zini, E.B. Caramao, P.J. Marriott, *J. Sep. Sci.*, 30 (2007) 3223.
- [158] T. Dutriez, J. Borrás, M. Courtiade, D. Thiébaud, H. Dulot, F. Bertoncini, M.C. Hennion, *J. Chromatogr. A*, 1218 (2011) 3190.
- [159] A.G. Marshall, R.P. Rodgers, *Acc. Chem. Res.*, 37 (2004) 53.
- [160] T.M. Schaub, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, *Energy Fuels*, 19 (2005) 1566.
- [161] T. Dutriez, M. Courtiade, J. Ponthus, D. Thiébaud, H. Dulot, M.C. Hennion, *Fuel*, 96 (2012) 108.
- [162] H. Müller, *J. Am. Soc. Mass Spectrom. (Elsevier)*, 23 (2012) 806.
- [163] A.G. Marshall, C.L. Hendrickson, G.S. Jackson, *Mass Spectrom. Rev.*, 17 (1998) 1.
- [164] S. Kim, L.A. Stanford, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, C.C. Walters, K. Qian, L.M. Wenger, P. Mankiewicz, *Org. Geochem.*, 36 (2005) 1117.
- [165] K.N. Qian, W.K. Robbins, C.A. Hughey, H.J. Cooper, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, *Energy Fuels*, 15 (2001) 1505.
- [166] X. Zhu, Q. Shi, Y. Zhang, N. Pan, C. Xu, K.H. Chung, S. Zhao, *Energy Fuels* (2010) 281.
- [167] C.A. Hughey, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, K.N. Qian, W.K. Robbins, *Org. Geochem.*, 33 (2002) 743.
- [168] C.A. Hughey, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, C.C. Walters, K.N. Qian, P. Mankiewicz, *Org. Geochem.*, 35 (2004) 863.
- [169] G.C. Klein, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, *Fuel*, 85 (2006) 2071.
- [170] G.C. Klein, A. Angstrom, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, *Energy Fuels*, 20 (2006) 668.
- [171] L.A. Stanford, S. Kim, G.C. Klein, D.F. Smith, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, *Environ. Sci. Technol.*, 41 (2007) 2696.
- [172] Q. Shi, C.M. Xu, S.Q. Zhao, K.H. Chung, Y.H. Zhang, W. Gao, *Energy Fuels*, 24 (2010) 563.
- [173] Q. Shi, D.J. Hou, K.H. Chung, C.M. Xu, S.Q. Zhao, Y.H. Zhang, *Energy Fuels*, 24 (2010) 2545.
- [174] K. Qian, R.P. Rodgers, C.L. Hendrickson, M.R. Emmett, A.G. Marshall, *Energy Fuels* (2001) 492.
- [175] C.A. Hughey, C.L. Hendrickson, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, *Energy Fuels* (2001) 1186.
- [176] L.A. Stanford, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, *Energy Fuels* (2007) 3369.
- [177] Q. Shi, S.Q. Zhao, Z.M. Xu, K.H. Chung, Y.H. Zhang, C.M. Xu, *Energy Fuels* (2010) 4005.
- [178] Y.H. Zhang, C.M. Xu, Q. Shi, S.Q. Zhao, K.H. Chung, D.J. Hou, *Energy Fuels* (2010) 6321.
- [179] S.F. Wong, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 546.
- [180] E. Kendrick, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 2146.
- [181] C.A. Hughey, C.L. Hendrickson, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, K.N. Qian, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 4676.

- [182] F. Chainet, J. Ponthus, C.P. Lienemann, O.F.X. Donard, *Anal. Chem.*, 84 (2012) 3998.
- [183] F.W. McLafferty, F. Turecek, *Interpretation of Mass Spectra*. Sausalito, 1993.
- [184] S.K. Panda, J.T. Andersson, W. Schrader, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 (2009) 1788.
- [185] P. Liu, Q.A. Shi, K.H. Chung, Y.H. Zhang, N. Pan, S.Q. Zhao, C.M. Xu, *Energy Fuels*, 24 (2010) 5089.
- [186] J.M. Purcell, P. Juyal, D.G. Kim, R.P. Rodgers, C.L. Hendrickson, A.G. Marshall, *Energy Fuels*, 21 (2007) 2869.
- [187] Q. Shi, N. Pan, P. Liu, K.H. Chung, S. Zhao, Y. Zhang, C. Xu, *Energy Fuels*, 24 (2010) 3014.
- [188] J.M. Purcell, R.P. Rodgers, C.L. Hendrickson, A.G. Marshall, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 18 (2007) 1265.
- [189] A. Rey, J. Ponthus, *Analyse et différenciation de composés azotés basiques et neutres dans les coupes pétrolières par FT-ICR/MS*, IFP Énergies nouvelles n° 61501, 2010.
- [190] Z.G. Wu, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, J.J. Strohm, C. Song, *Energy Fuels*, 19 (2005) 1072.
- [191] J.M. Fu, G.C. Klein, D.F. Smith, S. Kim, R.P. Rodgers, C.L. Hendrickson, A.G. Marshall, *Energy Fuels*, 20 (2006) 1235.
- [192] T. Kekäläinen, J.M.H. Pakarinen, K. Wickstrom, P. Vainiotalo, *Energy Fuels*, 23 (2009) 6055.
- [193] X. Chen, B. Shen, J. Sun, C. Wang, H. Shan, C. Yang, C. Li, *Energy Fuels* (2012) 1707.
- [194] N.E. Oro, C.A. Lucy, *Energy Fuels* (2012) 35.
- [195] K. Qian, C.S. Hsu, *Anal. Chem.* (1992) 2327.
- [196] T. Zhang, L. Zhang, Y. Zhou, Q. Wei, K. Chung, *Energy Fuels*, 27 (2013) 2952.
- [197] E.J. Guthrie, H.E. Schwartz, *J. Chromatogr. Sci.*, 24 (1986) 236.
- [198] E. Kaal, H.G. Janssen, *J. Chromatogr. A*, 1184 (2008) 43.
- [199] L. Mahé, M. Courtiade, C. Dartiguelongue, J. Ponthus, V. Souchon, D. Thiébaud, *J. Chromatogr. A*, 1229 (2012) 298.
- [200] L. Boursier, V. Souchon, J. Ponthus, C. Dartiguelongue, D. Thiébaud, *J. Chromatogr. A*, 1280 (2013) 98.
- [201] N. Revellin, H. Dulot, C. Lopez-Garcia, F. Baco, J. Jose, *Energy Fuels*, 19 (2005) 2438.
- [202] X. Yan, *J. Chromatogr. A*, 842 (1999) 267.
- [203] X. Yan, *J. Chromatogr. A*, 976 (2002) 3.
- [204] J. Tranchant, P. Arpino, F. Prigent, L.M. Shafer, R.P. Verma, P. Witier, *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*. Masson, Paris, 1995.
- [205] M. Nocun, J.T. Andersson, *J. Chromatogr. A*, 1219 (2012) 47.
- [206] X. Chen, B. Shen, J. Sun, C. Wang, H. Shan, C. Yang, C. Li, *Energy Fuels* (2012) 1707.
- [207] N. Nelson, *J. Catal.*, 58 (1979) 485.
- [208] R. Prins, *Polyhedron*, 16 (1997) 3235.

[209] D. Dartiguelongue, Distribution des composés azotés dans les gazoles par chromatographie bidimensionnelle, IFPEN 61321, 2010.